

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Física

**Formação e estabilidade térmica de
nanocavidades produzidas pela
implantação de He em Si**

DOUGLAS LANGIE DA SILVA

Tese de doutorado realizada
sob a orientação dos professores,
Dr. Moni Behar e Dr. Paulo F. P.
Fichtner, e apresentada ao Instituto
de Física da Universidade Federal
do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Porto Alegre, 18 de fevereiro de 2004.

* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ).

A minha esposa Liza pelo seu amor, sua dedicação e cumplicidade durante os quatro anos de realização deste trabalho.

A minha filha Laura (3 anos) por simplesmente existir.

*Aos meus Pais Manuel L. C. Da Silva e
Neusa M. L. da Silva por me incentivarem em
todos os momentos de minha formação
acadêmica.*

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Moni Behar por sua compreensão e apóio em todos os momentos deste trabalho. Também por ter me iniciado na área de implantação iônica e das técnicas de análise por feixe de íons.

Ao Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner pelo incentivo e apóio completo durante todo tempo de doutoramento. Além do que, quero agradecer por me apresentar os conhecimentos teóricos e práticos necessários para o uso da técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Prof. Dr. Fernando Zawislak pelo suporte e incentivo durante a realização do trabalho.

Ao Prof. Dr. Lívio Amaral pelo seu apoio durante a realização deste trabalho.

Ao corpo técnico do laboratório de implantação iônica; Agostinho, Paulo Borba, André, Manuel, Miro e Ivo Bello †(01/2004).

Aos funcionários do CME pela ajuda durante a realização das análises por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Aos colegas de grupo: alunos de IC, de mestrado e doutorado pela agradável convivência durante estes quatro anos de doutoramento.

Resumo

Nesta tese são apresentados os resultados de um estudo sistemático à respeito da formação e evolução térmica de nanocavidades de He em Si cristalino. O efeito da formação de nanocavidades de He no aprisionamento de impurezas em Si foi estudado inicialmente em distintas condições de fluência, temperatura e direção de implantação. Após as implantações, as amostras foram tratadas termicamente a 800°C e analisadas por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford em condição de canalização (RBS/C), análise de detecção por recuo elástico (ERDA), espectroscopia por emissão de íons secundários (SIMS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os resultados experimentais mostraram que implantações de He a temperatura ambiente ($T_i=T_{amb}$) levam à formação de defeitos numa região intermediária entre a superfície e a camada onde as bolhas se formam ($R_p/2$), sendo $5 \times 10^{15} \text{He}^+ \text{cm}^{-2}$ a fluência mínima para a observação do fenômeno. Sua origem foi atribuída à formação de pequenas cavidades nesta região. O mesmo não é observado em implantações a $T_i=350^\circ\text{C}$ devido ao efeito do recozimento dinâmico dos defeitos. Estes resultados mostraram a necessidade de um estudo mais profundo a respeito dos efeitos da temperatura de implantação (T_i) na formação de bolhas em Si. Este estudo foi feito a partir de implantações de He no intervalo de temperatura entre -196°C e 350°C , sendo a fluência e a energia de implantação de $2 \times 10^{16} \text{He}^+ \text{cm}^{-2}$ e 40keV respectivamente. O efeito da proximidade à superfície foi estudado com implantações a 15keV. As amostras foram analisadas pelas mesmas técnicas referidas anteriormente. Para o caso de implantações feitas a 40keV com $T_i < T_{amb}$ bolhas planas são formadas após recozimento a 400°C por 600s. Recozimentos a 800°C durante o mesmo tempo levam ao colapso das estruturas planas e à formação de um sistema de cavidades esféricas cujas características são dependentes dos estágios iniciais de implantação. No intervalo onde $T_i > T_{amb}$ pequenas bolhas são formadas durante a implantação juntamente com defeitos estendidos do tipo $\{311\}$. A formação destes defeitos é atribuída ao mecanismo de formação das bolhas baseado na emissão de átomos auto-intersticiais de Si. Distintos regimes são observados após recozimento entre 400°C e 800°C por 600s. Para $T_i \leq 250^\circ\text{C}$ observa-se a dissolução do sistema de cavidades e defeitos devido à interação mútua entre os sistemas. Para $T_i > 250^\circ\text{C}$ cavidades esféricas e anéis de discordância são observados após recozimentos a 800°C . Finalmente, se observou que a energia de implantação (15keV) não afeta a morfologia do sistema de bolhas e defeitos formados. Porém a perda de He é cinco vezes menor que no caso de amostras implantadas a 40 keV na mesma fluência. Um mecanismo baseado na difusão aumentada por danos de irradiação é sugerido neste trabalho.

Abstract

In this thesis the results of a systematic study regarding the formation and thermal evolution of nanocavities of He in crystalline Si are presented. The effect of the formation of nanocavities of He in the gettering of impurities in Si was initially studied for different conditions of fluency, temperature and direction of implantation. After the implantations, the samples were annealed at 800°C and analyzed by Rutherford backscattering spectroscopy in channeling configuration (RBS/C), elastic recoil detection analysis (ERDA), secondary ion mass spectroscopy (SIMS) and transmission electron microscopy (TEM). The experimental results showed that implantations of He at room temperature ($T_i=T_{amb}$) leads to the formation of defects in an intermediate region between the surface and the layer where the bubbles are formed ($R_p/2$), being $5 \times 10^{15} \text{He}^+ \text{cm}^{-2}$ the minimum fluency for the occurrence of the phenomenon. Its origin was attributed to the formation of small cavities in this region. The same is not observed at $T_i=350^\circ\text{C}$ due to the effect of dynamic annealing of the defects during the implantations. These results showed the necessity of a systematic study regarding the effect of the temperature of implantation (T_i) in the formation of bubbles in Si. This study was done from implantations of He in the temperature interval between -196°C and 350°C , being the fluency and the energy of implantation of $2 \times 10^{16} \text{He}^+ \text{cm}^{-2}$ and 40keV respectively. The effect of the proximity to the surface was studied for implantations at 15keV. The samples were analyzed by the same techniques cited previously. For the case of implantations at 40keV with $T_i < T_{amb}$ plain bubbles are formed after annealing at 400°C for 600s. Annealings at 800°C during the same period of time lead to the collapse of the plain structures and to the formation of a system of spherical cavities, whose characteristics are dependent of the initial stages of implantation. In the interval where $T_i > T_{amb}$ small spherical bubbles are formed during the implantation together with extended defects of the $\{311\}$ type. The formation of these defects is attributed to the mechanism of bubble formation based in the emission of interstitial silicon atoms. After annealing between 400°C and 800°C for 600s two regimes can be observed. For $T_i \leq 250^\circ\text{C}$ the dissolution of cavity system and defects are observed due to interaction between the two systems. For $T_i > 250^\circ\text{C}$ spherical cavities and dislocation loops are present in the samples after annealing at 800°C . Finally we observed that the implantation energy (15keV) does not affect the morphology of bubbles and defects formed. On the other side, the loss of He is five times less than the case of 40keV implantations. A mechanism based on the radiation enhanced diffusion process is suggested in this work.

ÍNDICE

Capítulo 1 – Introdução.....	1
Capítulo 2 – Aspectos da Implantação de He em Si.....	
2.1 Implantação de íons.....	5
2.2 Sistema He-Si: Cristal Perfeito.....	6
2.3 Formação de bolhas de He em Si cristalino.....	8
2.3.1 Baixas fluências de implantação.....	9
2.3.2 Fluências intermediárias de implantação: sistema diluído de bolhas...	9
2.3.3 Alta fluência de implantação: sistema condensado de bolhas.....	11
2.4 Defeitos associados a implantação de He em Si.....	13
2.5 Efeito da temperatura do substrato.....	14
Capítulo 3 – Técnicas Experimentais.....	17
3.1 Técnicas de análise por feixes de íons	17
3.1.1 Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	18
3.1.2 Análise por Recuo Elástico (ERDA).....	21
3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	24
3.2.1 Aspectos gerais da técnica.....	24
3.2.2 Preparação de amostras.....	25
3.2.3 Formação da imagem.....	27
Capítulo 4 – Resultados Experimentais.....	30
4.1 Comparação entre implantações a 25°C e 350°C e seus efeitos no aprisionamento de impurezas.....	30
4.1.1 Baixa fluência de implantação (0.8×10^{16} He cm ⁻²).....	32
Resultados de SIMS e TEM.....	32
Comparação entre os resultados de TEM e RBS/C.....	34
4.1.2 Alta fluência de implantação (3.5×10^{16} He cm ⁻²).....	36
RBS/C e SIMS – Comparação entre alta e baixa fluência de implantação.....	36
ERDA – Efeito do tratamento térmico.....	37
4.1.3 Fluência mínima para observação do efeito $R_p/2$	38
4.2 Estudo dos efeitos da temperatura de implantação.....	39

4.2.1 Baixas temperaturas de implantação: $T_i \leq T_{amb}$	40
Medidas do perfil de danos (RBS/C).....	41
Resultados de TEM.....	42
4.2.2 Alta temperatura de implantação ($T_i > T_{amb}$).....	45
4.2.2.1 Amostras como implantadas.....	45
RBS canalizado – perfil de danos.....	45
ERDA – Perda de He durante a implantação.....	46
TEM – Formação de bolhas e defeitos.....	48
4.2.2.2 Amostras Recozidas ($400^{\circ}\text{C} \leq T_a \leq 800^{\circ}\text{C}$).....	51
Resultados de RBS/C.....	51
ERDA – Perda de He durante tratamentos térmicos.....	53
TEM – morfologia do sistema após recozimento.....	53
4.3 Baixa energia de implantação : efeito da fluência.....	55
Medida dos perfis de danos (RBS/C).....	56
Medidas da perda de He (ERDA).....	56
Característica da microestrutura (TEM).....	58
Capítulo 5 – Discussão dos resultados experimentais.....	62
5.1 Aprisionamento de impurezas metálicas.....	62
5.2 Efeitos da temperatura de implantação	65
Baixas temperaturas ($T_i < T_{amb}$).....	67
Alta temperatura de implantação ($T_i > T_{amb}$).....	70
5.3 – Implantações de He a 15 keV: efeito da superfície.....	75
Capitulo 6 – Conclusões.....	77
Apêndice I.....	82
Apêndice II.....	87
Apêndice III.....	89
Referências.....	92
Publicações resultantes deste trabalho.....	99

Capítulo 1 - Introdução

Átomos de He são essencialmente insolúveis em metais e semicondutores. Por isso este elemento só pode ser incorporado nestas matrizes quando produzidos, por exemplo, via reações nucleares ou introduzidos por implantação iônica. O comportamento de átomos de He em metais tem sido estudado nos últimos 40 anos em conexão com seus efeitos deletérios relacionados com a formação de bolhas nas primeiras paredes de reatores nucleares (tanto de fusão como fissão), levando à fadiga ou até mesmo à fratura do material. A formação de bolhas é atribuída à reação entre átomos de He e vacâncias (V) resultando na formação de complexos do tipo He_mV_n , os quais podem coalescer formando bolhas.

O primeiro estudo sobre os efeitos da implantação de He em Si foi publicado apenas em 1987 por Griffioen et al. [1]. Neste trabalho observou-se que a implantação de He em fluências da ordem de 10^{17} at/cm² produz uma camada homogênea de bolhas esféricas. Frente tratamentos térmicos a altas temperaturas os átomos de He podem sair das bolhas, permear pela amostra e evaporar na superfície, resultando na formação de um sistema de cavidades vazias (*voids*). Myers et al. [2] mostrou que cavidades produzidas pela implantação de He em Si são eficientes centros para o aprisionamento de impurezas metálicas. Esta descoberta despertou o interesse no estudo de bolhas de He em Si pois o desenvolvimento de técnicas de aprisionamento de impurezas é uma necessidade para a tecnologia de dispositivos integrados. Impurezas metálicas (e.g. Cu, Ni e Fe) são introduzidas em todos os estágios da produção de dispositivos microeletrônicos e, mesmo em baixas concentrações (menos do que um átomo por micrômetro cúbico), degradam as propriedades elétricas do material. Isto se reflete em valores da ordem de 2.5×10^9 at/cm³ para a concentração de impurezas aceitáveis contidas em substratos de Si usados na produção de memórias de alta densidade[♦].

O processo de aprisionamento de impurezas metálicas em uma região de sacrifício do substrato, localizada próxima à região ativa (i.e. *proximity gettering*), pode ser até três ordens de grandeza mais eficiente do que os outros processos onde os centros de aprisionamento de impurezas se localizam em regiões mais distantes [3].

Atualmente a aplicação de bolhas de gases inertes em semicondutores, especialmente em silício, não se limita apenas a processos de aprisionamento de

[♦] *The national roadmap for semiconductors* (Semiconductor Industrie Association, San Jose, CA, 1997).

impurezas. A formação de bolhas é usada como ferramenta para promover a relaxação estrutural de heteroestruturas [4] bem como para clivagem precisa aplicada a produção de substratos SOI (*silicon on insulator*) [5].

Contudo, investigações mais detalhadas mostraram que podem haver efeitos adicionais prejudiciais para aplicação desta tecnologia. Por exemplo, Oliviero et al. [6] demonstrou que durante a formação de uma camada de bolhas ocorre a emissão de anéis de discordância que se propagam por vários micrômetros pela matriz. Além disso, também foi demonstrado que a implantação do He e o processo de formação de bolhas podem induzir a formação de defeitos na forma de pequenos aglomerados de vacâncias ou de átomos intersticiais, que terminam provocando o aprisionamento de impurezas longe da região onde se formam as bolhas [7].

O presente trabalho trata dos efeitos da temperatura de implantação (T_i) sobre a nucleação e a evolução térmica de sistemas de bolhas e de defeitos estendidos em silício cristalino. Como será demonstrado mais adiante, este parâmetro irá afetar significativamente as características dos sistemas de bolhas e de defeitos mesmo após tratamentos térmicos a temperaturas de 800°C. Estes resultados serão discutidos em termos de diferentes mecanismos atômicos relacionados com a nucleação e o crescimento das bolhas. Existem muito poucos trabalhos na literatura tratando deste tema e muito dos resultados são contraditórios [8,9]. Tais contradições decorrem do fato de que existem distintos regimes de formação de bolhas dependendo dos parâmetros de implantação (energia, fluência, corrente de feixe e temperatura do substrato) e de tratamentos térmicos pós-implantação (temperatura, tempo e rampa de aquecimento).

O trabalho foi desenvolvido em três etapas. Na primeira etapa os estudos focalizaram o problema de aprisionamento de impurezas considerando implantações de He sob diferentes condições de fluência, temperatura e direção de implantação. Após as implantações, as amostras foram tratadas termicamente a 800°C e analisadas por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford em condição de canalização (RBS/C), análise por recuo elástico (ERDA), espectroscopia por emissão de íons secundários (SIMS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os resultados experimentais mostraram que implantações de He a temperatura ambiente levam à formação de defeitos numa região intermediária entre a superfície e a camada onde as bolhas se formam. Sua origem foi atribuída à formação de complexos He_mV_n . Os mesmos defeitos não são observados em implantações a mais altas temperaturas (350°C) devido à ação do recozimento dinâmico (aumento da taxa de recombinação de defeitos com o

aumento da temperatura do substrato).

Tais resultados mostraram a necessidade de um estudo mais específico à respeito dos efeitos da temperatura de implantação nos processos de formação e crescimento de bolhas de He em Si, trabalho feito na segunda etapa desta tese. Para isso, um conjunto de amostras foi implantado em um intervalo de temperatura entre -196°C e 350°C , mantendo-se fixas a fluência e a energia de implantação ($1 \times 10^{16} \text{He}^+/\text{cm}^2$ e 40keV). As amostras foram analisadas pelas mesmas técnicas referidas anteriormente antes e após tratamento térmico, permitindo o estudo da fase de nucleação de bolhas bem como sua evolução a altas temperaturas. Finalmente, a última etapa deste trabalho teve como objetivo estudar o efeito da proximidade com a superfície no processo de formação de bolhas. A energia de implantação foi fixada em 15keV e a fluência e a temperatura de implantação foram variadas dentro de intervalos bem definidos.

Os resultados obtidos mostram que o processo de nucleação é fortemente dependente da temperatura de implantação. Em baixas temperaturas de implantação ($T_i < T_{\text{amb}}$), um mecanismo baseado na formação de bolhas mediante interação com defeitos produzidos durante a implantação leva à formação de grandes estruturas planas após tratamento térmico a 400°C . Recozimentos a 800°C levam à transformação do sistema de bolhas planas em bolhas esféricas, sendo as características finais do sistema dependentes da temperatura de implantação. Por outro lado, em temperaturas onde $T_i > T_{\text{amb}}$, a formação de pequenas bolhas esféricas ocorre durante a implantação juntamente com a formação de um sistema de defeitos estendidos identificados como sendo do tipo $\{311\}$ [10]. A evolução do sistema de bolhas durante tratamentos térmicos depende da configuração inicial do sistema de defeitos estendidos. Para o caso onde $T_i \leq 250$, o sistema de bolhas é dissolvido em tratamentos térmicos a altas temperaturas devido à recombinação com átomos de Si provenientes da dissolução dos defeitos tipo $\{311\}$. Por outro lado, no intervalo onde $T_i > 250^{\circ}\text{C}$, tanto cavidades como anéis de discordância são observados após tratamentos térmicos a 800°C , mostrando que a estabilidade de ambos os sistemas depende de processos ocorridos durante a implantação. Por fim, as características morfológicas dos sistemas de bolhas e defeitos mostraram-se independentes da proximidade com a superfície (implantações a 15keV). Porém, diferente comportamento é observado em relação à perda de He, sendo esta um fator cinco vezes maior quando comparada a implantações a 40keV . Um mecanismo baseado na difusão aumentada por danos de irradiação é sugerido para explicar o

fenômeno. A presente tese está organizada como segue: no capítulo 2 a formação e o crescimento de bolhas de He em Si sob determinadas condições são revisados. No capítulo 3, apresentamos uma breve discussão a respeito das técnicas experimentais utilizadas. Os resultados experimentais são apresentados no capítulo 4. No capítulo 5 segue-se à discussão dos resultados apresentados no capítulo 4, sendo as conclusões apresentadas no capítulo 6. O apêndice I apresenta de forma resumida as principais características dos aceleradores de íons usados neste trabalho. Nos apêndices II e III são descritos a preparação de amostras para microscopia eletrônica de transmissão (TEM) através do método de clivagem e os princípios básicos da técnica de espectroscopia por emissão de íons secundários (SIMS).

Capítulo 2 – Aspectos da Implantação de He em Si

No presente trabalho investigamos o efeito da temperatura de implantação (T_i) na formação de bolhas de He em silício cristalino. Desta forma, nosso objetivo neste capítulo é introduzir brevemente o tema ressaltando alguns fenômenos físicos importantes que se manifestam durante as implantações ou os tratamentos térmicos pós-implantação.

2.1 Implantação de Íons

A implantação de partículas energéticas na matéria [11] causa modificações microestruturais que podem afetar fortemente as propriedades físicas (mecânicas, elétricas, ópticas, etc.) do material. Um íon implantado produz uma série de eventos colisionais elásticos e inelásticos com átomos e elétrons do alvo, resultando na transferência de energia do íon incidente para a matriz como um todo. Este mecanismo é conhecido como perda de energia e é fundamental na determinação da profundidade alcançada pelos íons no interior do material.

A perda de energia pode ser analisada separadamente considerando: colisões elásticas entre o íon incidente e os átomos do alvo (processo denominado perda de energia nuclear, S_n) e colisões inelásticas entre o íon incidente e o sistema eletrônico dos átomos do alvo (processo denominado perda de energia eletrônica, S_e). O processo de perda de energia eletrônica tem como resultado a excitação, ionização, transferência e/ou troca de elétrons no alvo. Este mecanismo torna-se dominante na região de altas energias do projétil. O processo de perda de energia nuclear ocorre através da transferência de energia cinética entre o íon incidente e os átomos do alvo via colisões elásticas. Este mecanismo é responsável pelo deslocamento de átomos da rede, levando a produção de danos no material, sendo dominante na região de baixas energias do projétil.

Se a energia transferida a um átomo exceder um dado valor conhecido como energia de deslocamento, E_d , este deixará sua posição de equilíbrio tornando-se um auto-intersticial primário. Este processo resulta na criação de um par vacância-intersticial denominado par de *Frenkel*. Quando a energia do auto-intersticial primário for muitas vezes maior que E_d , o átomo deslocado poderá colidir com outros átomos da

matriz produzindo pares de *Frenkel* em cascatas localizadas em regiões específicas do material. Como a distribuição de momentum transferida aos átomos da matriz tem uma maior componente na direção de incidência do feixe, se forma uma separação espacial entre vacâncias e intersticiais, com uma maior concentração de vacâncias próximas à superfície e de intersticiais em regiões mais profundas. Os danos produzidos durante a implantação podem ser minimizados com o aumento da taxa de recombinação de vacâncias e intersticiais que depende por sua vez da mobilidade destes defeitos, aumentando com o aumento da temperatura do substrato. Este efeito é conhecido como recozimento dinâmico (*dynamical annealing*). Os defeitos pontuais que sobrevivem ao processo de recombinação, sob determinadas condições, podem vir a se aglomerar na forma de defeitos estendidos minimizando assim a energia do cristal [12].

Após perderem sua energia, os íons incidentes entram em repouso no interior do alvo. A distância total que um íon viaja antes de entrar em repouso é conhecida como alcance (R); a projeção desta distância na direção de incidência dos íons é chamada de alcance projetado (R_p). O perfil de concentração dos íons implantados em função da profundidade pode ser aproximado por uma distribuição onde os dois parâmetros principais são o valor médio que corresponde ao alcance projetado dos íons incidentes (R_p) e a dispersão dos íons dada pelo desvio padrão da distribuição em profundidade (ΔR_p). A distribuição em profundidade de íons implantados depende dos processos físicos de perda de energia e é dado por uma função que depende da energia do íon e da natureza da amostra. Os parâmetros de alcance em um dado material podem ser obtidos com o auxílio de programas de computador, como por exemplo o programa TRIM [13].

2.2 Sistema He-Si: Cristal Perfeito

As propriedades termodinâmicas de átomos de He isolados em um cristal de silício são a base para o entendimento do processo de formação de bolhas. Os parâmetros cruciais para este entendimento são os valores de energia livre de átomos de He em diferentes sítios de cristais perfeitos e imperfeitos, os quais determinam a solubilidade, o caminho de migração, o aprisionamento por defeitos e os estágios iniciais da nucleação de bolhas. A entalpia de solução (H_s) de átomos de He em Si pode ser obtida da diferença entre a entalpia de permeação e a energia de migração. Valores para a entalpia de solução e energia de migração de átomos de He em sítios intersticiais

da rede do Si são apresentados na tabela 2.1.

Estes resultados indicam que átomos de He tendem a ocupar sítios intersticiais tetraédricos da rede do silício, pois estas são posições de mínimo de energia [14]. A migração ocorre via um movimento de zigzag através destas posições. O mesmo trabalho mostrou ainda que vacâncias isoladas não são capazes de estabilizar átomos de He, pois são regiões de grande densidade eletrônica. Por outro lado, dois átomos de He tendem a ocupar sítios intersticiais tetraédricos adjacentes da rede, minimizando a energia total devido à relaxação estrutural.

Tabela 2.1 – Entalpia de solução e energia de migração para átomos de He em silício obtidos por diferentes métodos.

H_S	E_{MIG}	MÉTODO	REFERENCIA
0.77eV	0.84eV	Dinâmica molecular	[14]
0.46eV	1.34eV	Medidas de permeação	[15]
0.9eV	0.8eV	Medidas de desorção térmica programada (THDS)	[16]

O ganho de energia no processo é de 0.08eV, sendo este valor considerado como a energia de ligação de um par de átomos de He na rede cristalina do silício. Estreicher et al. [17] confirmou que átomos de He são dissolvidos em posições intersticiais da rede do Si e repelidos por vacâncias isoladas, sendo estabilizados por divacâncias as quais são estáveis em temperaturas de até 400°C.

O processo de implantação iônica leva à formação de defeitos pontuais (intersticiais e vacâncias), bem como de seus aglomerados. Estes defeitos podem reagir com os átomos de He de maneira complexa levando à formação de bolhas sob determinadas condições. A energia de formação de átomos de He intersticial e a energia de formação e migração de auto-intersticiais e vacâncias, obtidas por meio de cálculos atomísticos ou medidas de permeação/desorção são apresentadas na tabela 2.2 e representados esquematicamente na figura 2.1. Do diagrama observamos que a energia de dissociação entre átomos de He e defeitos não deve exceder 1.7eV [18], negligenciando-se a interação de van der Waals entre átomos de He e átomos de Si da rede. Isso mostra que os defeitos criados pela implantação causam uma mudança no estado e na mobilidade dos átomos de He em relação ao seu comportamento em um

Tabela 2.2 – Energia de migração e energia de formação para defeitos pontuais e átomos de He em silício.

DEFEITO	E_{MIG}	E_{FORM}	REFERENCIA
He	1.34eV	0.46eV	[15]
Vacância	0.37eV	3.19eV	[19]
Auto-intersticial		4.81eV	[19]

crystal perfeito, levando à nucleação e crescimento de bolhas. A interação entre átomos de He e defeitos será abordada nas sessões seguintes.

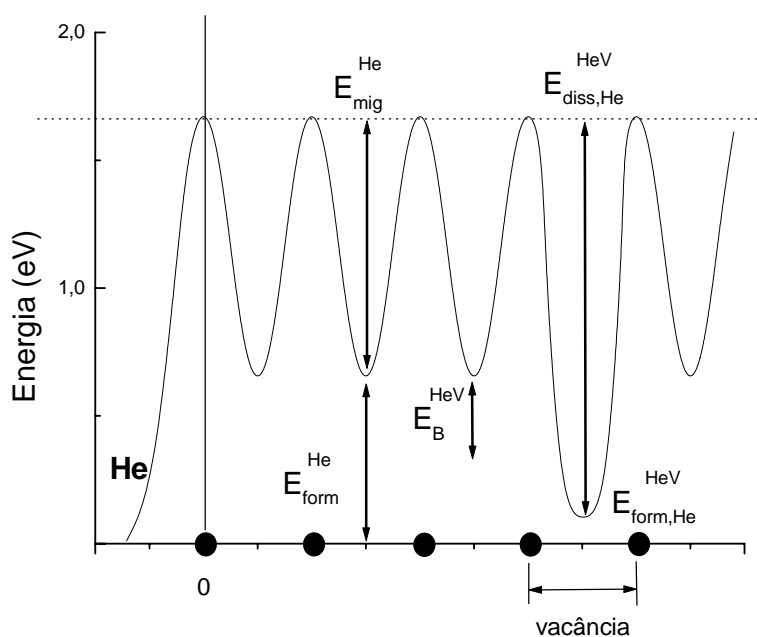


Figura 2.1 – Diagrama de energia potencial de átomos de He em Si. Átomos de He em uma posição intersticial e em uma vacância são indicados. E_{form}^{He} e E_{mig}^{He} : energia de formação e migração de átomos de He intersticial. $E_{form,He}^{HeV}$ e $E_{diss,He}^{HeV}$: energia de formação e migração de átomos de He em interação com defeitos tipo vacância. E_B^{HeV} : energia de ligação entre um átomo de He e uma vacância.

2.3 Formação de bolhas de He em Si cristalino

A formação de bolhas a partir da implantação de íons de He em silício é um fenômeno complexo, dependendo de parâmetros como fluência e energia de implantação [8], temperatura do substrato (T_i) [20,21] e das características dos tratamentos térmicos (tipo, rampa de aquecimento, etc) [22,23,24]. Nas sub-seções seguintes a formação de bolhas será discutida em termos de diferentes regimes de fluência de implantação.

2.3.1 Baixas fluências de implantação ($\phi_i \leq 5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$)

Neste regime, as vacâncias que sobrevivem à recombinação com auto-intersticiais de silício podem vir a se aglomerar com outras vacâncias formando divacâncias ou mesmo aglomerados maiores, os quais são estabilizados por átomos de He. Este processo resulta na formação de complexos do tipo He_mV_n . A presença destes complexos foi inferida com a técnica de espectroscopia por aniquilação de pósitrons (PAS) em implantações à baixa fluência ($\approx 10^{15} \text{ He/cm}^2$) [25]. Contudo, não se observa a formação de bolhas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), indicando que estes aglomerados são tão pequenos que devem ser formados por alguns poucos átomos. Estes complexos se dissolvem ou migram mediante tratamentos térmicos a altas temperaturas, com o He permeando pela amostra e evaporando na superfície [26].

2.3.2 Fluências intermediárias de implantação: sistema diluído de bolhas ($5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2 < \phi_i \leq 2 \times 10^{16} \text{ at/m}^2$)

Da mesma forma que no intervalo de baixas fluências de implantação, aqui também são formados complexos do tipo He_mV_n durante a implantação, mas em maiores concentrações. Estes complexos podem crescer pela absorção de novos átomos de He ou associando-se com outros complexos do mesmo tipo. Em um estudo onde foram observados apenas os efeitos de recozimentos a altas temperaturas, Raineri et al. [9] propõe que os átomos intersticiais criados durante a implantação se recombinam na superfície. Assim, as bolhas crescem pela absorção de vacâncias, as quais são também responsáveis pela supressão de defeitos secundários [27].

Para o mesmo regime de fluência de implantação, Fichtner et al. [24] demonstrou que a mais baixas temperaturas de recozimento ocorre a formação de estruturas planas como ilustrado na figura 2.2a para o caso de um recozimento a 370°C por 600s. O raio destas estruturas planas varia entre 35 e 90nm e sua espessura média é de 3nm. Estas estruturas se formam preferencialmente alinhadas com planos (100) da matriz e introduzem campos de tensionamento elástico bastante intensos. Recozimentos a 600°C induzem a uma mudança na morfologia do sistema. O sistema começa a evoluir para uma configuração apresentando uma grande bolha plana central envolta por anéis

de pequenas bolhas esféricas, figura 2.2b. Em temperaturas maiores (800°C) observa-se o colapso das estruturas planas e a formação de um sistema de bolhas esféricas acompanhadas de anéis de discordâncias, como visto na figura 2.2c. Fichtner et al. [8] propõe que tais bolhas se formam pela coalescência dos complexos He_mV_n em condição de baixo suprimento de vacâncias. Assim, o ganho de volume que ocorre durante a transição de uma estrutura plana para um sistema de bolhas esféricas se dá através da emissão de auto-intersticiais, provocando a formação de defeitos estendidos tipo discordâncias.

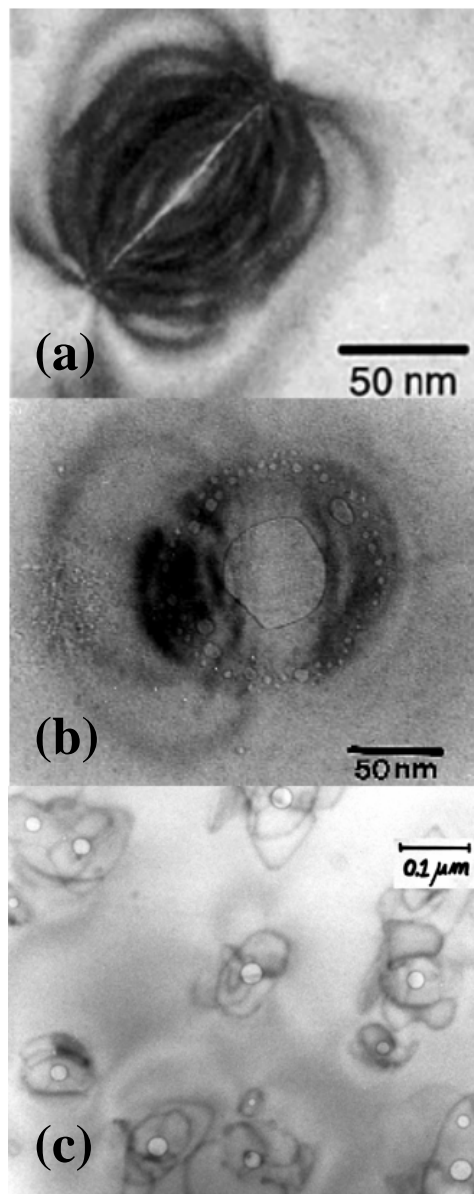


Figura 2.2 – (a) Sistema de bolhas planas produzidas por implantação de He em Si a uma fluência e energia de $1 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ e 40keV respectivamente, e subsequente tratamento térmico a 400°C por 600s. (b) Estrutura formada após tratamento térmico a 600°C por 600s. A estrutura se apresenta na forma de uma grande bolha central envolta por um anel de pequenas bolhas esféricas [24]. (c) Evolução do sistema apresentado em (b) após tratamento térmico a 800°C por 600s.

2.3.3 Alta fluência de implantação : sistema condensado de bolhas ($\phi_i \geq 2 \times 10^{16} \text{at/cm}^2$)

Com o aumento da fluência de implantação, se observa mesmo à temperatura ambiente, a formação de um sistema condensado de bolhas esféricas após a implantação. Devido à maior fluência, ocorre a formação de um grande número de complexos He_mV_n que se transformam em bolhas tanto pela absorção de novos átomos de He como de vacâncias. Na figura 2.3 é apresentado um sistema condensado de bolhas formado a partir da implantação de He em uma fluência de $5 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$.

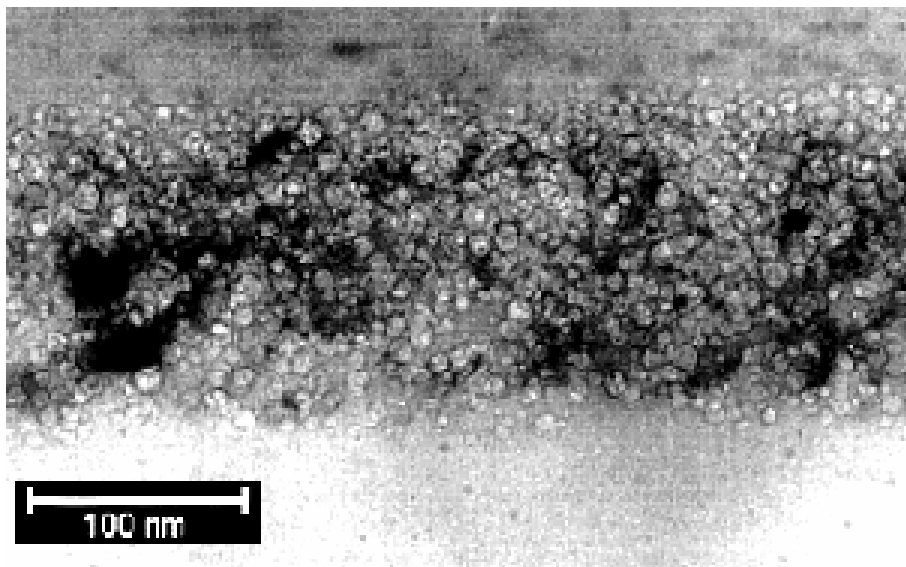


Figura 2.3 – Aparência típica de um sistema condensado de bolhas formado após implantação de He a 40keV, em uma fluência de $5 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ e posterior tratamento térmico a 800°C por 600s [28].

Em recozimentos à altas temperaturas observa-se o crescimento das bolhas e a diminuição em sua densidade. Por outro lado, à medida que a temperatura aumenta, os átomos de He contidos nas bolhas tendem a escapar permeando pela matriz e evaporando na superfície. Assim, dependendo das características do tratamento térmico, a formação de cavidades vazias pode ser favorecida. Este comportamento foi estudado por Griffioen et al. [1] o qual utilizou cálculos baseados em conceitos de permeação sendo as bolhas a fonte de He. Porém, como demonstrado por Kaschny et al. [28], os cálculos de perda de He durante tratamento térmico não conseguem reproduzir os dados experimentais. A figura 2.4 mostra que, ao contrário da previsão teórica, uma quantidade significativa de He permanece na amostra. A discordância entre o comportamento experimental e os cálculos teóricos indicam que existem aspectos

físicos do sistema He-Si que ainda não foram considerados corretamente.

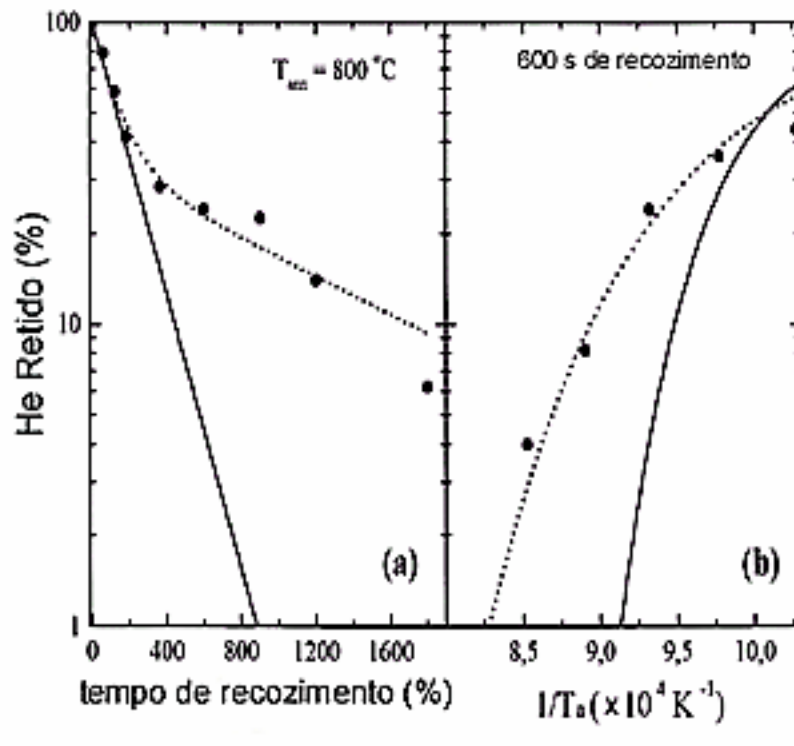


Figura 2.4 – Fração de He retido pelas cavidades para implantações de He a 40keV em uma fluência de $5 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ como função do: (a) tempo de recozimento – experimento isotérmico e (b) inverso da temperatura, $1/T_a$ – experimento isocrônico. (•) medidas experimentais e (—) cálculos de permeação para perda de He. [28]

No caso de implantações com energias da ordem de MeV, é esperado um comportamento diferente. Em particular, a quantidade de He retido na amostra deve aumentar em virtude da maior distância à superfície. Isto foi confirmado em medidas de NRBS (*Non Rutherford Elastic Backscattering*) [29], onde a quantidade de He retida na amostra foi estimada em 90% após tratamento térmico a 800°C. A comparação entre os sistemas de bolhas formados a baixas (keV) e altas (MeV) energias de implantação mostra que a principal diferença está na dispersão em profundidade (*straggling*) dos íons implantados, a qual é maior em altas energias do projétil. Neste caso é necessário uma fluência de implantação maior para que a concentração crítica para a formação de bolhas seja atingida. Outra diferença observada entre os dois sistemas está na distribuição em tamanho das bolhas. Enquanto que para altas energias, a distribuição é praticamente homogênea levando à formação de bolhas com aproximadamente o mesmo raio, em baixas energias o raio médio da distribuição aumenta com a profundidade. Em ambos os casos, altas e baixas energias de implantação, altas

fluências de He em Si levam à formação de um sistema condensado de bolhas.

2.4 Defeitos associados a implantação de He em Si

Em altas fluências de implantação, a concentração de intersticiais em excesso à concentração de vacâncias se aglomera na forma de defeitos estendidos após tratamentos térmicos à altas temperaturas. Estes defeitos são em sua maioria anéis de discordância e defeitos do tipo $\{311\}$, sendo a cinética de formação de cada um destes dependente da temperatura de recozimento. Defeitos do tipo $\{311\}$ são observados após tratamentos térmicos entre 300 e 700°C [30,31,32]. Temperaturas mais altas levam à sua dissolução e à formação de anéis de discordância [33,34]. Diferente comportamento é observado em fluências intermediárias de implantação. Neste caso, a formação de bolhas superpressurizadas dá origem a anéis de discordância (figura 2.2c) após tratamentos térmicos a 800°C. Em baixas fluências de implantação, apenas aglomerados de defeitos pontuais são observados. Medidas de fotoluminescência mostram que estes são estáveis até temperaturas de 600°C, sendo dissolvidos em temperaturas maiores [35]. Por outro lado, Godey et al. [29] mostrou que a implantação de He em uma fluência de $2 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ leva à formação de grandes aglomerados de bolhas esféricas após recozimento a 800°C, figura 2.5a. De regiões em torno dos aglomerados grandes anéis de discordância são emitidos, como ilustra a figura 2.5b. Como foi demonstrado posteriormente por Oliviero et al [6], a formação destes aglomerados e a emissão de anéis de discordância ocorre por um mecanismo semelhante ao proposto por Fichtner et al. [24] para o intervalo de fluências intermediárias de implantação. Com o aumento da fluência de implantação duas bandas de defeitos são formadas (não apresentado). Uma na mesma região onde as bolhas se localizam, contendo pequenos anéis de discordâncias e defeitos $\{311\}$, e outra além do R_p caracterizada por grandes defeitos do tipo $\{311\}$. O mecanismo de formação destes defeitos é explicado em termos da formação de bolhas e da fluência de implantação. Em baixas fluências, aglomerados planos de bolhas são responsáveis pela emissão de anéis de discordância devido à alta pressão de gás em seu interior. Por outro lado, em altas fluências, a banda de defeitos $\{311\}$ formada além do R_p se deve à concentração de auto-intersticiais criada pela maior componente de momentum de recuo dos átomos da rede na direção de incidência do feixe. Claramente se observa que a nucleação e o crescimento de bolhas

de He determina a evolução dos defeitos. Para certas condições (figuras 2.2 e 2.5) o uso de camadas de bolhas como centros de aprisionamento de impureza metálicas em dispositivos microeletrônicos pode ser completamente inviabilizado devido à formação de defeitos.

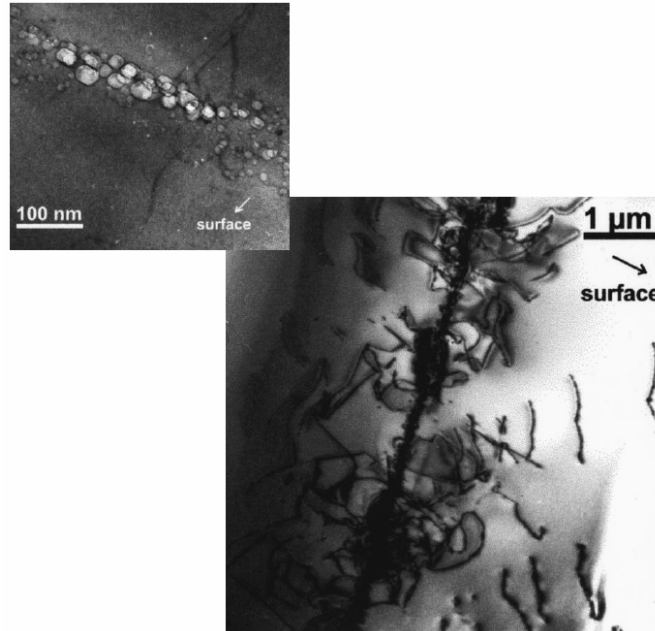


Figura 2.5 – (a) Aglomerado de bolhas formado após implantação de He em uma fluência de $2 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$. (b) Anéis de discordância emitidos de regiões contendo alta densidade destes aglomerados.

Isto implica na necessidade de estudos sistemáticos, principalmente no regime de fluências intermediárias de implantação (em baixas e altas energias), onde estruturas com alta pressão de gás são responsáveis pela emissão de grandes defeitos estendidos em temperaturas usadas na fabricação de dispositivos microeletrônicos.

2.5 Efeito da temperatura do substrato

O efeito da temperatura do substrato na formação de bolhas de He foi estudado para implantações em fluências de $9 \times 10^{15} \text{He/cm}^2$ [20], e comparado com implantações à temperatura ambiente. Na figura 2.6(a) é apresentada uma imagem de um sistema de bolhas planas formado após implantação de He em uma energia de 40keV seguido de tratamento térmico a 350°C. Estas se apresentam preferencialmente alinhadas com o plano (100) da matriz de Si. O raio e a espessura típica destas estruturas é de 60 e

0.75nm respectivamente. Por outro lado, a figura 2.6(b) mostra um sistema de bolhas formado após implantação de He nas mesmas condições apresentadas anteriormente a menos da temperatura do substrato, a qual foi mantida em 350°C. Neste caso, bolhas esféricas com diâmetro entre 1.5 e 2.5nm são formadas. Enquanto que implantações a temperatura ambiente, seguidas de tratamento térmico levam à formação de um sistema diluído de grandes bolhas planas, implantações a alta temperatura levam a formação de um sistema condensado de pequenas bolhas. Estes resultados mostram que dependendo da temperatura de implantação, distintos processos de nucleação e evolução ocorrem em cada amostra.

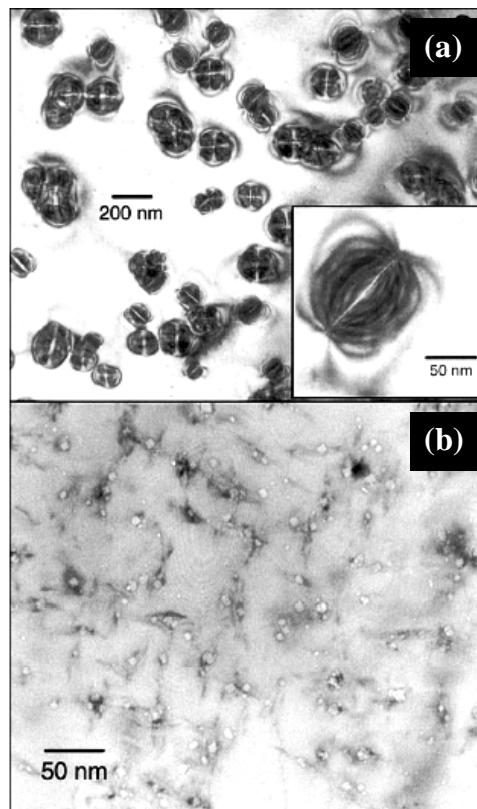


Figura 2.6 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão: (a) Amostra implantada a temperatura ambiente e recozida a 350°C. Observa-se a presença de um contraste resultante dos campos de tensão em torno das bolhas planas. Uma ampliação de uma destas estruturas é apresentada no canto inferior direito da figura. (b) Amostra implantada a 350°C. Observa-se a presença de um sistema condensado de pequenas bolhas esféricas.[20]

Implantações a altas temperaturas são usadas geralmente de forma a minimizar os danos produzidos durante a irradiação. Existem poucos estudos a respeito do seu efeito na formação de bolhas [20,21] em silício. Além do que estes deram ênfase a diferentes aspectos. Fichtner et al. [20] estudou o fenômeno em função da T_i para uma

fluência de 9×10^{15} He/cm², mostrando a formação de bolhas após implantação de He a 350°C. Além do que, seus resultados mostraram que os processos de nucleação e crescimento são afetados pela T_i . Por outro lado, Raineri et al. [21] afirma que a formação de bolhas em condições semelhantes de implantação só pode ocorrer para fluências maiores que 2×10^{16} He/cm² e apenas para certas temperaturas de implantação. Entretanto o autor analisou apenas o comportamento do sistema após tratamento térmico a 900°C. Nestas condições, cavidades são observadas apenas em temperaturas menores do que 4°C ou no intervalo entre 90 e 150°C. Estes dados mostram a necessidade de um estudo mais sistemático à respeito dos efeitos da temperatura de implantação na formação de bolhas de He em Si. Finalizando, os conceitos apresentados neste capítulo são importantes para a compreensão dos fenômenos associados à formação de bolhas de He em Si. Observa-se que tais fenômenos são complexos dependendo de diversos parâmetros. Além disso, as contradições encontradas na literatura à respeito da formação de bolhas em fluências intermediárias e a falta de sistemática no estudo do efeito da temperatura de implantação foram alguns dos fatores que motivaram este trabalho.

Capítulo 3 – Técnicas Experimentais

Introdução

O objetivo deste capítulo é apresentar um breve resumo a respeito das técnicas experimentais de análise utilizadas neste trabalho, visto que estas já são técnicas bem estabelecidas. As amostras usadas nas análises foram produzidas a partir da implantação de íons de He em Si cristalino. Pedacos destas amostras foram cortados e submetidos a tratamentos térmicos para estudo da evolução térmica do sistema. A caracterização das amostras foi realizada utilizando-se as seguintes técnicas experimentais:

- Retroespalhamento Rutherford em condição de canalização (RBS/C) – para estudar a formação de danos devido à implantação e sua evolução frente tratamentos térmicos;
- Análise por Recuo Elástico (ERDA) – para obter informação sobre o perfil de concentração de He implantado nas amostras;
- Espectroscopia de emissão de íons secundários (SIMS) – usada na medida de concentração de impurezas metálicas;
- Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) – estudo da morfologia do sistema de bolhas e defeitos formados antes e após tratamento térmico.

3.1 Técnicas de análise por feixes de íons

As análises por feixes de íons (RBS e ERDA) utilizaram as facilidades oferecidas pelo acelerador linear Tandetron de 3MeV do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS (apêndice I). O Tandetron permite análises de materiais em regiões próximas da superfície até profundidades de aproximadamente 1 μ m, por diferentes técnicas. As medidas de SIMS por outro lado foram realizadas na Alemanha, no *Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Research Center Rossendorf*. Um breve resumo a respeito dos princípios da técnica são apresentados no apêndice III.

3.1.1 Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de retroespalhamento Rutherford (RBS) é baseada na colisão entre núcleos atômicos pesados e íons leves de alta energia (geralmente H^+ , He^+ ou He^{++}). Esta envolve a detecção, medida da energia e do número de íons retroespalhados por átomos do alvo, possibilitando assim a identificação de massas atômicas e a determinação do perfil de concentração de impurezas em função da profundidade.

Durante bombardeamento do alvo, uma pequena fração das partículas incidentes sofrem colisões diretas com núcleos atômicos do material sendo retroespalhadas e coletadas em um detector de barreira de superfície. A interação pode ser descrita como uma colisão elástica baseada em conceitos de física clássica. Tipicamente, para um feixe de He com energia entre 1 e 2MeV, apenas 1 em 10^4 partículas são retroespalhadas para fora da amostra. Nesta região de energia, a secção de choque para espalhamento elástico a grandes ângulos é muito pequena. Como consequência, a maioria das partículas chega ao repouso no interior do alvo sendo muito baixa a probabilidade de haver uma partícula retroespalhada por uma seqüência de colisões a baixos ângulos. Assim, as partículas retroespalhadas resultam de apenas um evento colisional elástico. O número de partículas espalhadas depende fortemente da densidade volumétrica de átomos no alvo e da secção de choque diferencial de espalhamento do sistema íon-alvo. Devido à dependência funcional da secção de choque, $\sigma \propto Z_2^2$ (Z_2 massa atômica dos átomos do alvo), a técnica de RBS é mais sensível a elementos pesados do que leves.

A determinação da profundidade na qual um íon foi retroespalhado depende de princípios físicos simples. Suponha que um feixe de partículas com uma dada energia inicial E_0 incide sobre um alvo, conforme a figura 3.1. Algumas partículas do feixe colidirão com átomos do substrato sendo retroespalhadas via interação coulombiana. Desta forma, a profundidade na qual ocorreu o retroespalhamento pode ser escrita como [39]:

$$x = \frac{\Delta E}{[S]}, \quad (3.1)$$

onde $\Delta E = E_x - KE_0$ (figura 3.1) é a variação de energia entre partículas retroespalhadas a uma profundidade x no interior do alvo e na superfície. O parâmetro K é conhecido como fator cinemático, sendo definido como a razão entre as energias do projétil antes e

após uma colisão na superfície da amostra, $K \equiv E_1/E_0$. O termo E_x é a energia de uma partícula retroespalhada a uma profundidade x no interior do alvo..

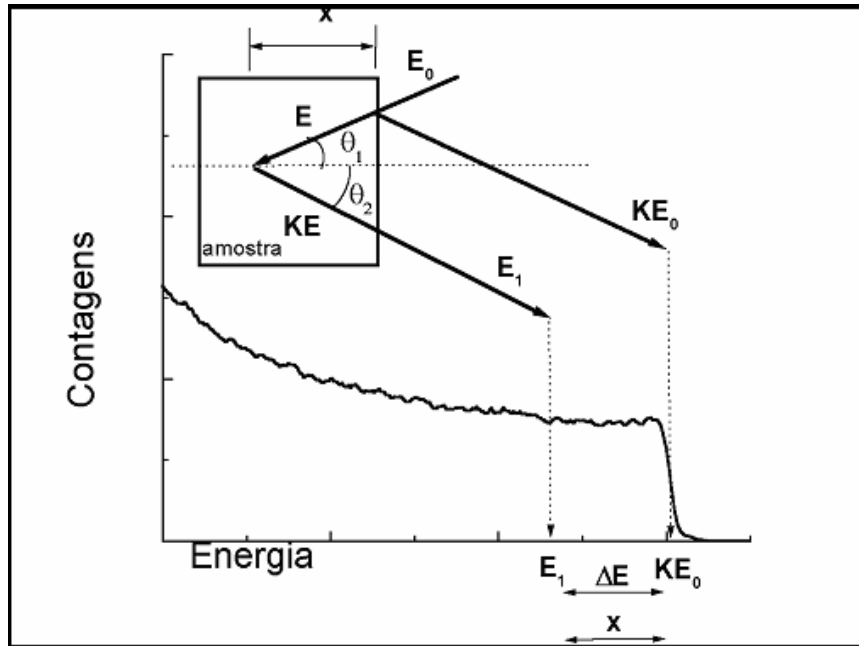


Figura 3.1 – Ilustração do princípio da técnica de RBS acompanhada de um espectro típico obtido em direção aleatória.

O parâmetro $[S]$ na equação 3.1 é conhecido como fator perda de energia, sendo definido pela perda de energia dos íons incidentes durante o caminho de entrada e saída do alvo, e pela geometria da medida. Assim, $[S]$ pode ser escrito na aproximação de energia média como [37]:

$$[S] = \left(\frac{K}{\cos \theta_1} S \Big|_{E_E} \right) + \left(\frac{1}{\cos \theta_2} S \Big|_{E_S} \right), \quad (3.2)$$

onde θ_1 e θ_2 são os ângulos de incidência e de espalhamento do feixe de íons. $S \Big|_{E_E}$ e $S \Big|_{E_S}$ são a perda de energia dos íons incidentes calculada sobre o caminho de entrada e de saída. Os valores para perda de energia podem ser obtidos com o auxílio do programa TRIM [15]. Em uma medida real, o valor de E_x é o parâmetro determinado experimentalmente. A partir deste, calcula-se ΔE e o fator $[S]$ obtendo-se a seguir a profundidade x .

As medidas de RBS podem ser feitas em duas configurações diferentes em relação à direção de incidência do feixe. Na primeira o feixe incide em uma direção aleatória com relação aos eixos cristalográficos da matriz. Uma das mais importantes aplicações neste caso é a medida do perfil de concentração de impurezas como função

da profundidade. Na segunda, o feixe de íons incide alinhado aos eixos principais do cristal. Este efeito, conhecido como canalização, é o resultado de uma série de colisões correlacionadas com grande parâmetro de impacto entre os íons incidentes e os átomos da borda do canal. Sob essa condição, processos que ocorrem a baixos parâmetros de impacto, tal como retroespalhamento, sofrem uma redução drástica no número de eventos. Um exemplo de um espectro obtido na direção [100] (rótulo B) para uma amostra implantada com $1 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ em uma energia de 40keV é apresentado na figura 3.2a. A temperatura do substrato foi mantida em 200°C durante a implantação. Adicionalmente são apresentados espectros de uma amostra virgem obtidos em direção aleatória (rótulo A) e alinhada com a direção [100] do cristal (C). O espectro de RBS canalizado (B) resulta em um pico de superfície, associado a um aumento da probabilidade de decanalização pelas primeiras camadas atômicas do alvo, e em um número reduzido de contagens em regiões abaixo da superfície quando comparado a um espectro obtido em direção aleatória.

A principal aplicação da técnica de RBS canalizado (RBS/C) é a medida do perfil de danos em função da profundidade, expresso nesta tese em termos da fração de íons decanalizados χ . Esta é proporcional à densidade de danos no alvo podendo ser escrita como [36]:

$$\chi = \frac{H_c}{H_r}, \quad (3.3)$$

onde H_c é a altura (n° de contagens) do espectro canalizado e H_r é a altura do espectro obtido em direção aleatória. A partir dos procedimentos descritos anteriormente, a conversão da escala de energia em profundidade para o espectro canalizado é apresentada na figura 3.2b.

Os resultados podem ser interpretados da seguinte forma: em profundidades de até 250nm o espectro da amostra implantada apresenta valores de χ da mesma ordem dos obtidos para a amostra virgem, $\approx 4.5\%$. Isto indica que nesta região o cristal apresenta baixa densidade de danos. Porém, em regiões mais profundas, a fração de íons decanalizados cresce até um máximo de aproximadamente 26% indicando a presença de danos nesta região. Em profundidades superiores ao valor de R_p nota-se que o perfil de danos não volta a diminuir, mesmo que o cristal não tenha danos. Isto ocorre por que íons do feixe que atravessam a camada onde se localizam os danos podem sofrer pequenos desvios em relação a sua trajetória canalizada, sendo retroespalhados em

regiões mais profundas da amostra. Desta forma, podemos estudar o perfil de danos formado durante a implantação bem como sua evolução frente tratamentos térmicos a altas temperaturas considerando o parâmetro $\chi_{[100]}$ no seu valor máximo. Maiores detalhes a respeito da técnica de RBS/C, bem como os procedimentos utilizados para o alinhamento do cristal podem ser encontrados nas referências [36,37].

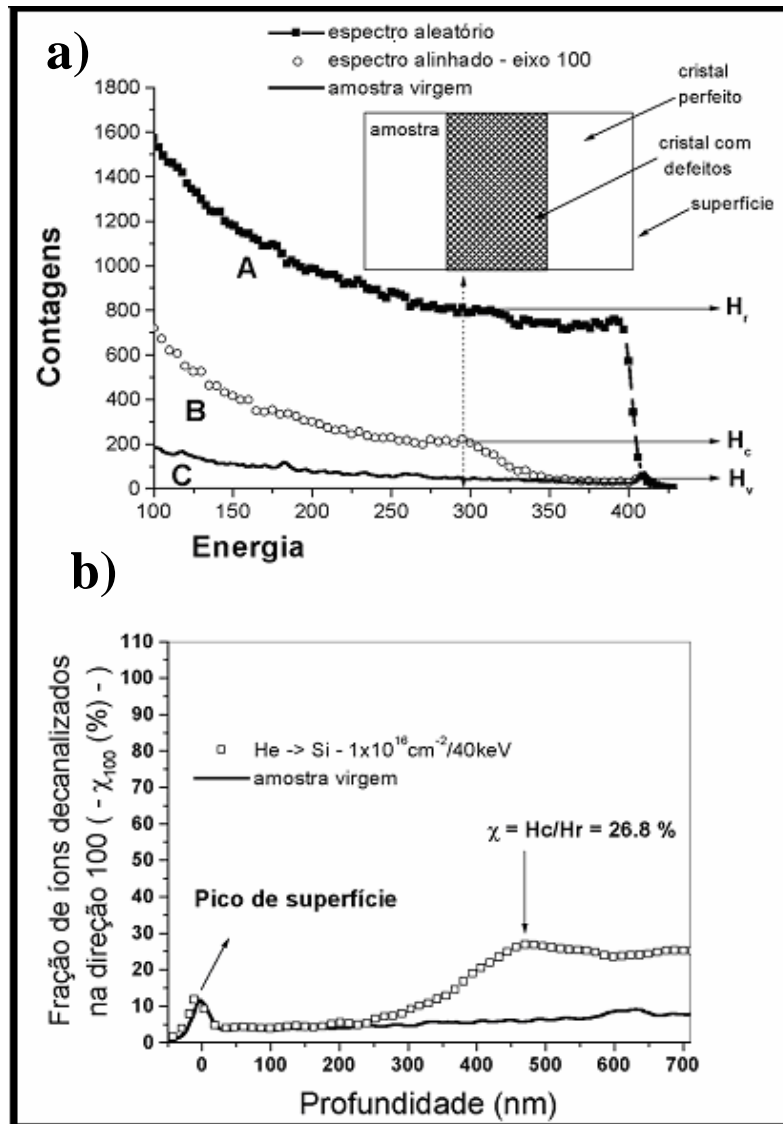


Figura 3.2 – (a) Espectro de RBS/C expresso em termos do número de contagens versus energia para uma amostra implantada com He em uma fluência de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e uma energia de 40 keV (B). Adicionalmente são apresentados espectros obtidos de uma amostra virgem em direção canalizada (C) e aleatória (A) para fins de comparação. (b) Mesmos espectros apresentados anteriormente expressos em termos da fração de íons decanalizados em função da profundidade.

3.1.2 Análise por Recuo Elástico (ERDA)

A técnica de ERDA é baseada nos mesmos princípios físicos da técnica de RBS. Entretanto, na técnica de ERDA, usa-se projéteis pesados na medida da concentração de elementos leves. No presente trabalho foi utilizado um feixe de íons de C para medir a concentração He no substrato.

A figura 3.3 apresenta esquematicamente a configuração utilizada neste trabalho. Um projétil com energia inicial E_0 , massa M_1 e número atômico Z_1 incide sobre o alvo em um ângulo θ_1 . A uma profundidade x , medida ao longo da normal à superfície da amostra, o projétil possui uma energia E_0' logo antes de colidir com um átomo do alvo de massa M_2 e número atômico Z_2 .

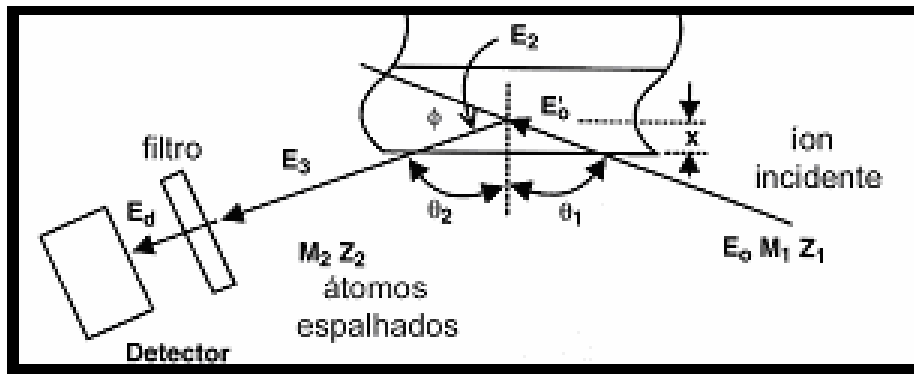


Figura 3.3 – Representação da cinética de colisão entre um íon incidente e o sistema atômico do alvo.

Após a colisão, o átomo do alvo é espalhado em um ângulo $\phi = \pi(\theta_1 - \theta_2)$, onde θ_2 é o ângulo de detecção medido em relação à superfície da amostra. Como visualizado na figura 3.3, a energia do átomo espalhado, E_2 , pode ser relacionada à energia do projétil logo antes da colisão por $E_2 = KE_0'$, onde K é o fator cinemático. Depois da colisão, o átomo espalhado sai da amostra com uma energia E_3 e atravessa um filtro perdendo mais energia e sendo detectado com uma energia E_d . Desta forma, a energia E_d pode ser relacionada à profundidade x na qual ocorreu o espalhamento pela seguinte expressão:

$$E_d = KE_0 - x[KS] - \Delta E_{\text{filtro}}, \quad (3.4)$$

onde ΔE_{filtro} é a variação de energia sofrida pelo átomo espalhado durante a travessia do filtro. Valores tabelados de K para as geometrias utilizadas nas medidas de ERDA podem ser obtidos da referência [38]. Reescrevendo a equação anterior temos:

$$x = \frac{KE_0 - E_d - \Delta E_{\text{filtro}}}{KS}. \quad (3.5)$$

S é a soma da perda de energia do projétil durante o caminho de entrada, e do átomo espalhado durante o caminho de saída. Utilizando a aproximação para energia de

superfície, podemos escrever S como:

$$S = \frac{KS_{\text{projétil}}(E_0)}{\cos\theta_1} + \frac{S_{\text{átomo espalhado}}(KE_0)}{\cos\theta_2}. \quad (3.6)$$

Por sua vez, a variação de energia sofrida pelo átomo espalhado ao atravessar o filtro absorvedor será dada por:

$$\Delta E_{\text{filtro}} = S_{\text{átomo espalhado}}(E_3)\delta x, \quad (3.7)$$

onde δx é a espessura do filtro. Desta forma, podemos relacionar E_d com a profundidade de espalhamento x obtendo uma escala de profundidade. O uso do filtro (no presente caso uma folha de mylar com $13\mu\text{m}$ de espessura) é necessário para frear os átomos pesados do feixe ou da matriz, deixando que apenas átomos de He atinjam o detector. Desta forma a medida da concentração de He apresenta boa sensibilidade. A desvantagem desta configuração experimental é que a dispersão em energia dos átomos de He (ΔE_{filtro}), a qual é geralmente muito maior do que o termo $KE_0-x[KS]$ resultando em uma resolução em profundidade muito pobre.

A medida da concentração de elementos no alvo pode ser feita de duas maneiras: analítica ou relativa. No primeiro caso, utilizam-se métodos numéricos como o proposto no trabalho de Sciettekatte et al. [39]. No segundo, a determinação da concentração é feita através de medidas relativas com respeito a uma amostra padrão. Como estamos interessados em determinar a quantidade de He retido nas amostras quando estas são submetidas a implantações a altas temperaturas ou tratamentos térmicos, os padrões escolhidos são amostras implantadas a baixa temperatura onde a retenção de He é supostamente de 100%. A determinação da concentração se faz através da medida da área sobre a curva que determina o perfil de concentração do elemento em questão. A comparação dos resultados experimentais com o valor obtido da amostra padrão determina as concentrações relativas.

Um exemplo de um espectro típico de ERDA expresso em termos do número de contagens em função da energia das partículas detectadas é apresentado na figura 3.4. Estes foram obtidos de amostras implantadas em uma fluência de $1 \times 10^{16} \text{He}/\text{cm}^2$ a temperatura ambiente e 350°C . Os picos entre os canais 1.7 e 2MeV correspondem a átomos de hidrogênio na superfície das amostras, enquanto que as contagens obtidas entre 2.4MeV e 3.2MeV correspondem aos átomos de He implantados.

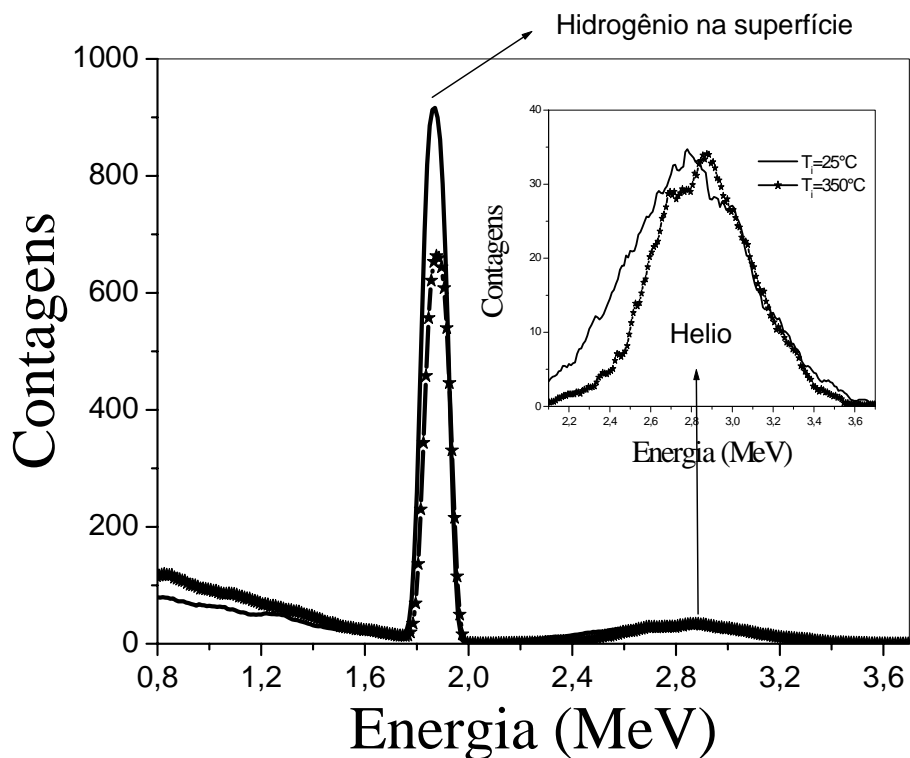


Figura 3.4 - Espectro típico de ERDA para amostras implantadas com He a temperatura ambiente e 350°C. A energia de implantação e a fluência foram de 40keV e $1 \times 10^{16} \text{He}/\text{cm}^2$, respectivamente.

A integral da área sobre a curva de cada um dos espectros corresponde à concentração do elemento em questão. Neste caso a diferença de concentração fica em 20% entre a amostra implantada à temperatura ambiente e a 350°C. Este exemplo ilustra os procedimentos utilizados nas análises por ERDA. Uma descrição mais completa a respeito do assunto pode ser obtido na referência [38].

3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Nesta seção apresentaremos uma breve descrição dos processos de produção de amostras e formação de imagem e difração em microscopia eletrônica de transmissão. Por outro lado, os princípios físicos da formação de imagem e difração não serão abordados aqui. Há na literatura grande quantidade de livros e artigos onde estes temas são tratados detalhadamente, dentre os quais destacamos as referências [40,41].

3.2.1 Aspectos gerais da técnica

O microscópio eletrônico de transmissão tem como principal característica a grande resolução a qual é resultado do pequeno comprimento de onda dos elétrons quando comparados a outras fontes de radiação (luz, raios X, nêutrons,...). O comprimento de onda dos elétrons depende por sua vez da tensão de operação, ficando em 0.0251\AA para uma tensão de 200kV. A resolução de ponto em um microscópio eletrônico de transmissão moderno fica em torno de 2\AA , podendo chegar a 1\AA em equipamentos maiores.

A informação que é obtida na microscopia eletrônica de transmissão é resultado de processos de espalhamento (elástico e inelásticos) que ocorrem entre o feixe de elétrons e o sistema atômico da amostra. Os espalhamentos elásticos – resultantes da interação dos elétrons com o potencial efetivo dos núcleos atômicos do alvo – não envolvem perda de energia e podem ser coerentes ou incoerentes. Já os espalhamentos inelásticos – interação dos elétrons do feixe com elétrons da amostra – envolvem perda ou absorção de energia. Os espalhamentos elásticos são os responsáveis pela formação tanto de padrões de difração como de imagens em microscopia eletrônica de transmissão. Estes conceitos serão discutidos na seção 3.2.3.

Por outro lado, a forte interação do feixe de elétrons com a amostra traz a necessidade de métodos especiais de preparação que resultem em lâminas extremamente finas, permitindo a transmissão dos elétrons do feixe. Dessa maneira, a seção seguinte traz detalhes dos métodos de preparação de amostras para microscopia eletrônica de transmissão.

3.2.2 Preparação de amostras

Considerando substratos implantados, podemos produzir dois tipos distintos de amostras: amostras onde a direção de incidência do feixe de elétrons é perpendicular à superfície da amostra (*plan view*, P-TEM) e amostras onde a direção de incidência do feixe é paralela à superfície da amostra (*cross-section*, X-TEM). A figura 3.5 ilustra a metodologia usada na preparação de amostras. Ambos os tipos de amostras são preparados a partir de pedaços ($3\times 3\text{mm}$) de amostras implantadas, como ilustrado na figura 3.5a. Para amostras do tipo P-TEM, o passo seguinte é o corte de um disco de 3 mm de diâmetro, visto que esta é uma dimensão padrão nos porta-amostras de microscópios eletrônicos de transmissão (ver figura 3.5b).

Porém, a preparação de uma amostra do tipo X-TEM é mais trabalhosa. Inicialmente cortamos dois pedaços do material de interesse (rótulo A na figura 3.5c), e mais dois pedaços de um material diferente (rótulo B na figura 3.5c). Então, os pedaços são colados como mostra a figura 3.5c. O que se faz é produzir um “sanduíche” onde o material de interesse compõe a parte central da estrutura.

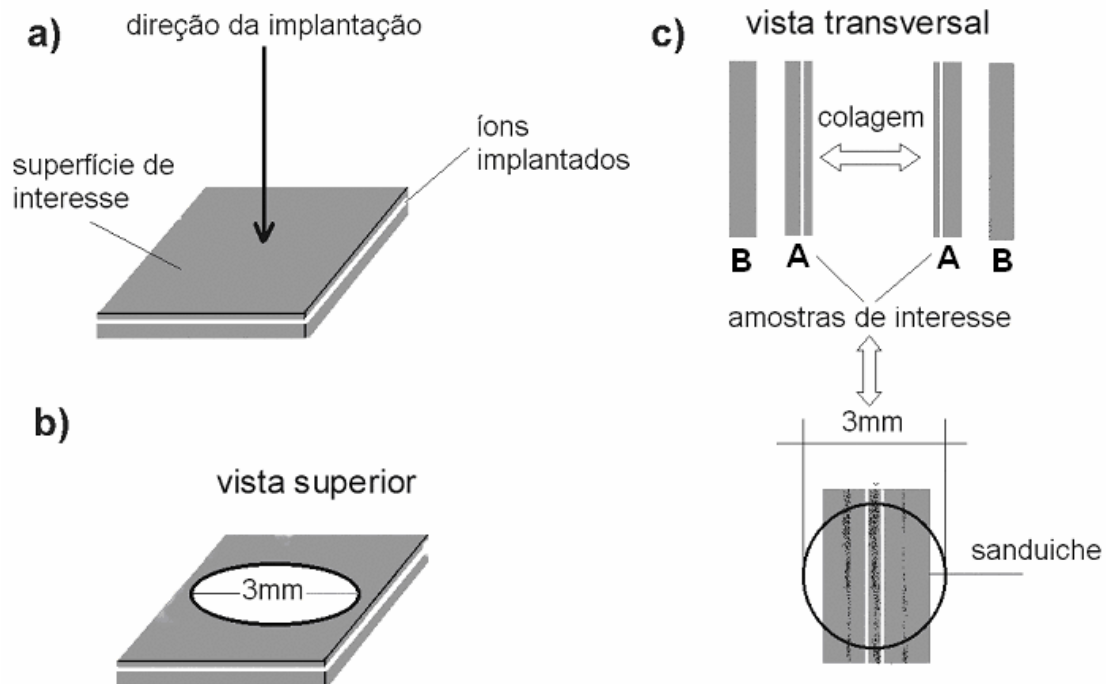


Figura 3.5 – a) Vista superior de uma amostra implantada mostrando a superfície de interesse e a direção de implantação. b) Vista superior de uma amostra P-TEM pronta para o corte de um disco de 3mm de diâmetro. c) Ilustração esquemática da preparação de uma amostra do tipo X-TEM. Após a colagem esta amostra está pronta para o corte de um disco de 3mm de diâmetro.

A partir deste ponto, a preparação dos dois tipos de amostras é idêntica. Um disco de 3mm de diâmetro e 700 μ m de espessura é cortado. Após ser desgastado por meio de uma politriz giratória, o disco atinge uma espessura de 100 μ m. O passo seguinte é o abaulamento da parte central do disco por meio de desbaste mecânico. Este desbaste é feito com um disco de cobre o qual gira perpendicular à superfície da amostra formando uma cunha na mesma. Na parte final deste estágio, a parte central da amostra possui uma espessura típica de 10 μ m. O passo seguinte é a perfuração do disco por meio de um sistema de afinamento iônico. Neste, duas fontes de íons de Ar bombardeiam a região central do disco até a produção de um diminuto furo. As regiões de interesse na amostra são as bordas do furo, as quais são tão finas que permitem que os elétrons sejam transmitidos através da amostra.

3.2.3 Formação da imagem

Após interagir com a amostra, o feixe de elétrons pode ser dividido em duas componentes principais: uma transmitida (I_t) e outra espalhada pelos átomos da matriz (I_g). Por argumentos de conservação de energia podemos relacionar a intensidade do feixe de elétrons antes de atingir a amostra com suas componentes I_t e I_g , após atravessar a mesma através da equação $I_0 = I_t + I_g$. A seleção de uma destas componentes por meio de aberturas apropriadas possibilita a formação de imagens por diferentes mecanismos.

Quando a imagem é formada majoritariamente pela componente transmitida do feixe de elétrons ela é chamada de imagem de campo claro. Por outro lado, ao utilizarmos um feixe difratado em especial, I_g , formamos uma imagem de campo escuro. O uso de cada tipo de imagem depende da informação que estamos interessados em obter. Para observação de bolhas ou cavidades usa-se imagens de campo claro utilizando a abertura da lente objetiva para bloquear a componente do feixe de elétrons espalhada a grandes ângulos. Assim, a fração do feixe espalhado que atravessa a abertura pode recombinar com a componente transmitida dando origem a um tipo de contraste conhecido como contraste de fase. Este se deve à diferença de fase entre a componente transmitida do feixe e a componente espalhada, como ilustrado na figura 3.6(a).

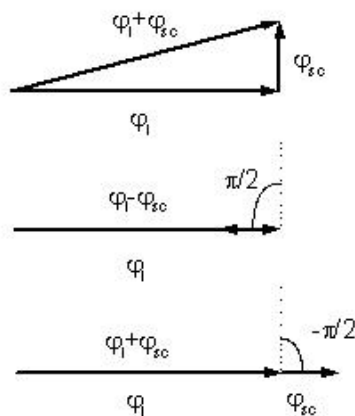


Figura 3.6 – (a) Adição vetorial da amplitude da onda incidente φ_1 com a onda espalhada φ_{sc} defasada de $\pi/2$; (b) contraste de fase positivo (*over focus*) produzido por uma defasagem adicional de $\pi/2$ em φ_{sc} ; (c) contraste de fase negativo

Uma variação adicional da fase, pela mudança do foco da lente objetiva, produz uma

diferença de fase adicional positiva (*underfocus*) ou negativa (*overfocus*), dependendo da soma vetorial entre as amplitudes das ondas incidentes e espalhadas conforme mostra o esquema da figura 3.6b e 3.6c. As figuras 3.7a e 3.7b apresentam o contraste de fase utilizado para observar a presença de bolhas em condição de *overfocus* e *underfocus*.

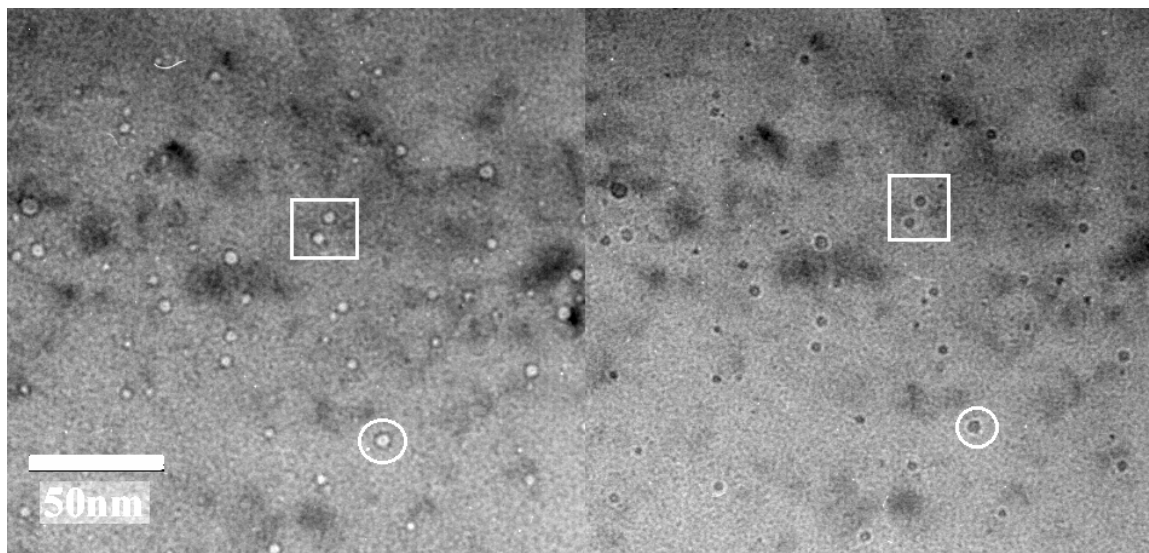


Figura 3.7 – Bolhas de He formadas após implantação a temperatura de 300°C e tratamento térmico a 700°C. Em *underfocus* observamos as bolhas como discos brancos com a interface escura. Em condição de *overfocus* as bolhas aparecem como discos pretos com uma interface branca.

Em condição de campo escuro, onde selecionamos um feixe difratado em especial, a formação de imagem está associada ao contraste de difração. A amostra é colocada em uma condição de difração específica, e a abertura da lente objetiva é usada para formar uma imagem a partir de um feixe difratado em especial. No caso de materiais cristalinos, a difração obedece à lei de *Bragg*, com ângulos de espalhamento entre 1 e 2°. Este é o mecanismo mais comum para o estudo de defeitos produzidos por irradiação. As características da imagem formada dependem sensivelmente das condições de difração. Neste trabalho, a observação dos defeitos produzidos por irradiação e sua evolução frente tratamentos térmicos foi feita por uma técnica complementar conhecida como feixe fraco campo escuro [42]. Nestas condições, regiões de grande deformação próximas de defeitos contrastam fortemente. Desde que a amostra esteja orientada de maneira que a difração ocorra para ângulos maiores que os de Bragg, a intensidade média da imagem é baixa. Por outro lado, em regiões próximas do defeito, o campo local de deformação pode trazer os planos cristalinos a uma posição tal que a difração ocorra na condição de Bragg. Isto leva a um aumento da intensidade da imagem em regiões próximas ao defeito com respeito à intensidade média da

imagem. Um exemplo deste procedimento é apresentado na figura 3.8.

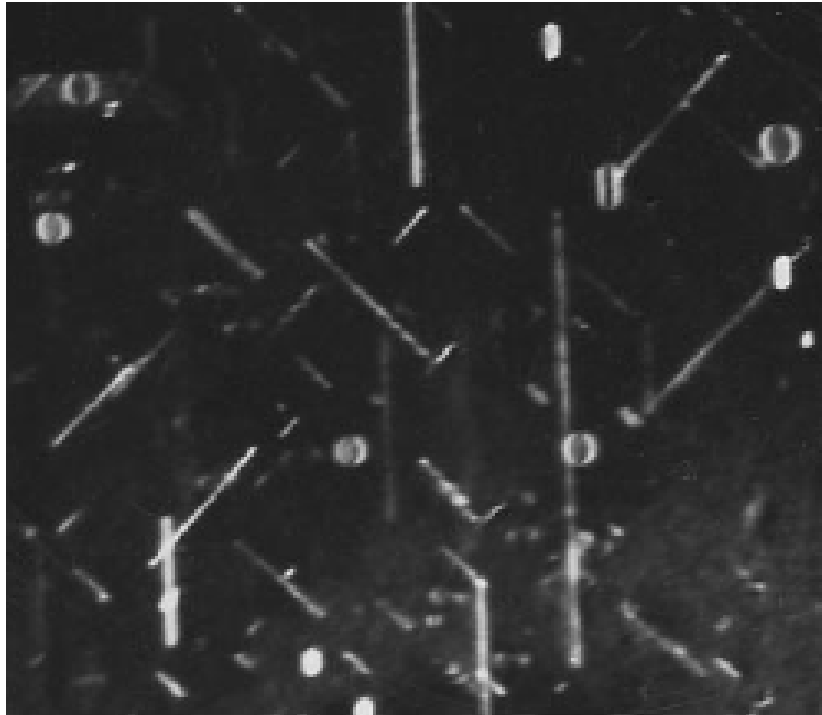


Figura 3.8 – Imagem de feixe fraco e campo escuro mostrando a presença de defeitos alongados do tipo {311} e anéis de discordância formados em um substrato de Si após este ter sido implantado com Si em uma fluência de $2 \times 10^{16} \text{Si/cm}^2$ a 100keV e recozida a 800°C por 20min [43].

A estrutura cristalina das amostras foi estudada usando-se a técnica de difração de elétrons de área selecionada. Neste caso, a abertura da objetiva é retirada e utilizamos a abertura SAD, a qual seleciona a área da amostra que contribuirá para a formação do padrão de difração. A formação do padrão de difração em uma amostra cristalina é consequência do espalhamento dos elétrons por planos da rede cristalina a ângulos bem definidos. Se os centros de espalhamento na amostra estiverem arranjados de uma maneira ordenada, como em um cristal, o espalhamento será coerente e resulta em um padrão com pontos luminosos (*spots*). As distâncias relativas entre os pontos luminosos do padrão de difração estão associadas às distâncias entre os planos atômicos na amostra, permitindo que se obtenha informações cristalográficas. Se a amostra é feita de um material sem ordem cristalina (amorfo) o padrão de difração resultante é composto por uma estrutura de anéis. No capítulo seguinte, os resultados obtidos por meio das técnicas experimentais aqui discutidas serão apresentados.

Capítulo 4 – Resultados Experimentais

Neste capítulo iremos apresentar os resultados obtidos no estudo da formação de bolhas de He em Si considerando diferentes condições de implantação. A apresentação dos resultados será feita em três partes.

- a) Comparação entre implantação à temperatura ambiente e implantação com o substrato aquecido e seus efeitos no aprisionamento de impurezas;
- b) Estudo dos efeitos da temperatura de implantação;
- c) Estudos dos efeitos da proximidade com a superfície sobre o sistema de bolhas.

A organização da apresentação dos resultados desta forma representa o desenvolvimento cronológico do trabalho. Esta escolha também foi feita considerando-se critérios didáticos. Na primeira parte vamos demonstrar que a temperatura de implantação afeta significativamente o processo de formação de bolhas de He, trazendo conseqüências diretas para o aprisionamento de impurezas. A formação de bolhas também será correlacionada à formação de defeitos estendidos na matriz. Tais resultados irão mostrar a necessidade do desenvolvimento de um estudo mais detalhado sobre os efeitos da temperatura de implantação na formação de bolhas de He em Si, e a conexão entre o sistema de bolhas formado e o sistema de defeitos. Os resultados deste estudo serão apresentados na segunda parte. Por fim, na terceira parte do trabalho, o estudo será estendido de forma a abordarmos os efeitos da proximidade com a superfície sobre o sistema de bolhas formado.

4.1 Comparação entre implantações a 25°C e 350°C e seus efeitos no aprisionamento de impurezas

Introdução

Uma das principais aplicações para bolhas de He é o aprisionamento de impurezas em materiais semicondutores. Este foi o interesse básico da cooperação entre

o grupo da Alemanha (interessados em otimizar a aplicação tecnológica) e o grupo de Porto Alegre (com maior experiência nos processos responsáveis pela formação de bolhas). Assim, as medidas de SIMS e análises de TEM de amostras produzidas por clivagem (apêndice III) foram feitas em *Rosendorf*, enquanto que as implantações e análises por RBS, ERDA e TEM com amostras preparadas pelos métodos convencionais (P-TEM e X-TEM) foram feitas em Porto Alegre.

Para isso, amostras de Cz-Si com resistividade entre 3-5 Ω m orientadas na direção [100] foram usadas. As implantações foram feitas no implantador de 500kV HV500 deste laboratório (apêndice I), tanto em direção aleatória como em direção canalizada. Os parâmetros utilizados foram: feixe de He⁺ com energia de 40keV, fluências de $\phi=0,8\times 10^{16}$ He/cm² (baixa fluência) e de $3,5\times 10^{16}$ He/cm² (alta fluência), temperaturas do substrato $T_i=T_{amb}$ (25°C) e $T_i=350^\circ\text{C}$. A pressão no interior da câmara de implantação foi sempre mantida em valores $p\leq 10^{-6}$ Torr.

Nas implantações canalizadas as amostras foram alinhadas usando-se um feixe de 500keV de He⁺. As amostras foram montadas em um goniômetro de 3 eixos com precisão angular 0.1°. As partículas retroespalhadas foram coletadas em um detector de silício de barreira de superfície deslocada 170° com respeito à direção de incidência do feixe. Nas implantações canalizadas a altas temperaturas procedemos da seguinte forma: primeiro as amostras foram alinhadas na direção em questão, e então o goniômetro foi aquecido a temperatura de interesse e o alinhamento foi testado mais uma vez.

Após as implantações, as amostras foram contaminadas com Cu, através da implantação deste elemento na face posterior da amostra a uma fluência de 1×10^{12} Cu/cm² e uma energia de 20keV. A seguir, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos rápidos em ambiente de Ar a 800°C por 600s. Durante estes tratamentos térmicos ocorreu a formação de bolhas e a redistribuição do Cu na amostra. Um resumo das condições de implantação e recozimento é apresentado na tabela 4.1.

A distribuição em profundidade dos átomos deslocados na matriz pela implantação iônica foi estudada por RBS/C com um feixe de 1.2MeV de He⁺ alinhado na direção [100] do cristal. A resolução total do sistema de detecção esteve em torno de 13keV. O erro na determinação da profundidade do perfil de danos medido por RBS/C reside basicamente na incerteza contida nos valores de perda de energia de He em Si cristalino. Estes foram estimados como sendo de 5% em média. A resolução em profundidade da medida esteve em torno de 300nm.

As análises de ERDA foram feitas com um feixe de 10MeV de C⁴⁺ incidindo a um ângulo de 73,5° com respeito à normal da amostra. Os átomos de He espalhados foram coletados por um detector de Si de barreira de superfície protegido por uma lâmina de mylar de 13µm e deslocado de 29° em relação à direção de incidência do feixe.

Tabela 4.1 – Parâmetros experimentais da implantação.

ACELERADOR	ENERGIA	FLUÊNCIA (He/cm ²)	T ₁	DIREÇÃO DA IMPLANTAÇÃO	TRATAMENTO TÉRMICO
HVEE 500kV	40keV	0,8×10 ¹⁶	T _{amb}	Aleatória Canalizada	RTA 800°C/600s em fluxo de Ar
			350°C	Aleatória Canalizada	
		3,5×10 ¹⁶	T _{amb}	Aleatória Canalizada	
			350°C	Aleatória Canalizada	
	40keV	0,5×10 ¹⁶	T _{amb}	Aleatória	

A incerteza na determinação da escala em profundidade está associada a incertezas na determinação do poder de freamento de íons de He em silício cristalino e na lâmina de mylar.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas de amostras do tipo X-TEM e P-TEM por um microscópio Philips EM 300 (*Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Research Center Rossendorf*) e por um microscópio Jeol 2010 de 200kV (Centro de Microscopia Eletrônica-UFRGS). O perfil de concentração de Cu foi obtido por meio de medidas de SIMS.

4.1.1 Baixa fluência de implantação (0,8×10¹⁶He/cm²)

Resultados de SIMS e TEM

A distribuição em profundidade dos íons de Cu é apresentada na figura 4.1 para

amostras implantadas a T_{amb} e 350°C em direção aleatória e canalizada. Juntamente são apresentadas imagens de TEM obtidas das mesmas amostras. Na figura 4.1a ($T_i = T_{amb}$) se observa a presença de dois picos na distribuição do Cu.

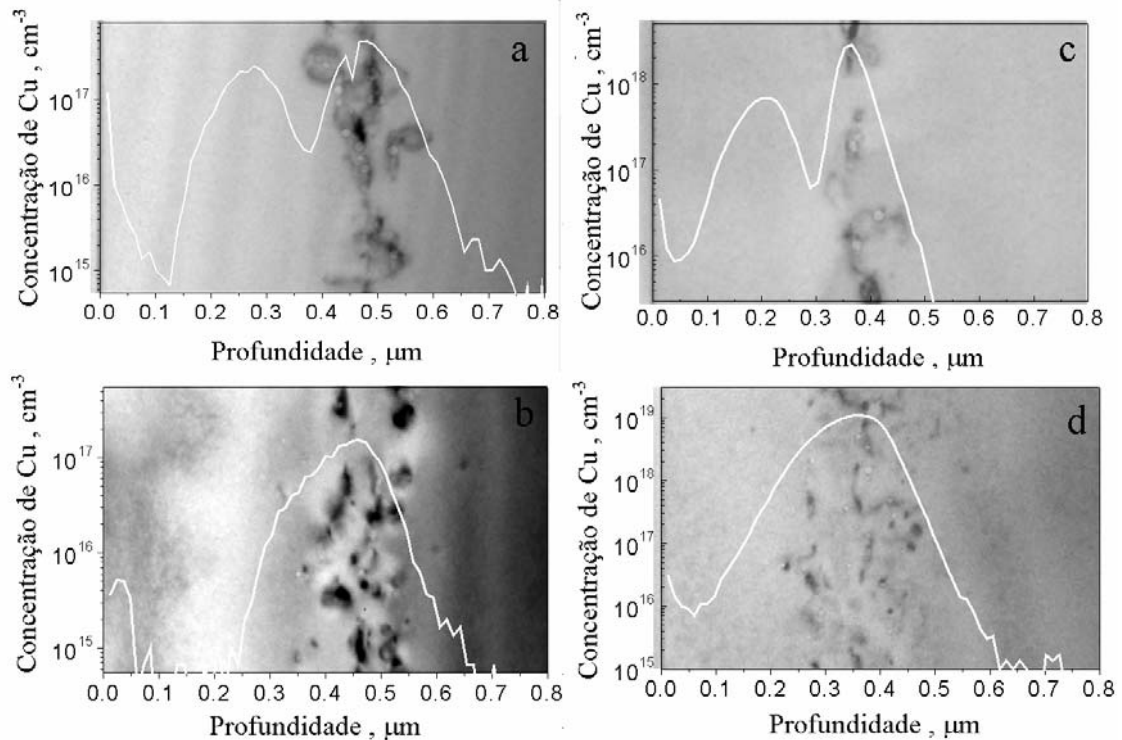


Figura 4.1 – (a) Perfil de concentração de Cu para uma amostra implantada em direção canalizada com 40keV , $0,8 \times 10^{16}\text{He}/\text{cm}^2$, $T_i = T_{amb}$, contaminada com $1 \times 10^{12}\text{Cu}/\text{cm}^2$ após tratamento térmico a 800°C por 600s . O perfil de SIMS apresenta-se combinado com uma microscopia de campo claro da mesma amostra. (b) A amostra é a mesma que em (a) mas implantada a 350°C . (c) e (d) Amostras preparadas nas mesmas condições descritas anteriormente, porém com as implantações de He feitas em direção aleatória.

Na figura 4.1a ($T_i = 25^{\circ}\text{C}$) observa-se a presença de dois picos na distribuição de Cu. O primeiro em uma profundidade de $\approx 250\text{nm}$ e o segundo em $\approx 500\text{nm}$. O segundo pico situa-se nas proximidades do alcance projetado dos íons de He (R_p), enquanto o primeiro pico ocorre numa região a meio caminho entre a superfície e a região do R_p (esta região é denominada de região $R_p/2$). Na região do R_p podemos observar a formação de grandes bolhas esféricas de He com raio médio entre 5nm e $12,5\text{nm}$. Na figura 4.1b são apresentados os resultados para o caso de uma amostra implantada a 350°C . Apenas um pico de Cu situado numa região onde se pode observar a presença de cavidades menores com raio médio de $4,5\text{nm}$. Um comportamento semelhante é observado para as amostras implantadas em direção aleatória, figura 4.1c e 4.1d. A diferença básica se deve à localização dos perfis de Cu, os quais se encontram mais próximos da superfície em virtude da orientação aleatória do cristal durante a

implantação de He.

De maneira geral, os resultados mostram a ocorrência do aprisionamento de impurezas na região de $R_p/2$ apenas em amostras implantadas a temperatura ambiente. Da mesma forma, o sistema de bolhas formado na região do R_p se mostra dependente da T_i . Considerando que amostras implantadas em diferentes orientações apresentaram resultados semelhantes, iremos apresentar apenas os resultados obtidos com amostras implantadas em direção aleatória.

Comparação entre os resultados de TEM e RBS/C

Amostras implantadas a 25°C e 350°C foram preparadas por meio do procedimento de clivagem (apêndice II) e analisadas por TEM. Na amostra implantada a temperatura ambiente se observa a presença de pequenas bolhas esféricas na região do $R_p/2$ (figura 4.2), concordando com os resultados de SIMS. Por outro lado, na amostra implantada a 350°C , não ha evidências da formação de bolhas nesta região.

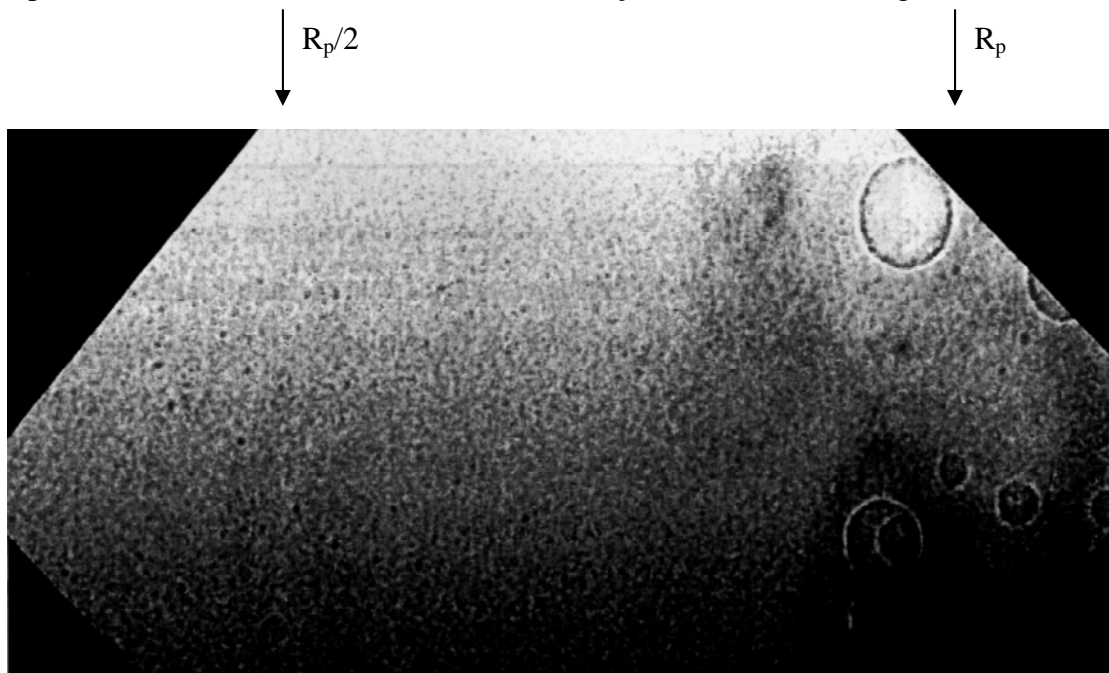


Figura 4.2 – Microscopia de campo claro, *overfocus*, mostrando a presença de pequenas bolhas na região do $R_p/2$. Amostra implantada a 40keV , com uma fluência de $0,8 \times 10^{16} \text{He}/\text{cm}^2$, $T_i = T_{\text{amb}}$, contaminada com $1 \times 10^{12} \text{Cu}/\text{cm}^2$ após tratamento térmico a 800°C por 600s . As bolhas em $R_p/2$ aparecem como pequenos pontos pretos em relação ao fundo da imagem.

As observações feitas por TEM podem ser comparadas com as medidas de RBS/C. Os espectros de RBS correspondentes a implantações a temperatura ambiente e

350°C são apresentados na figura 4.3. Comparando o espectro obtido a partir da amostra implantada a 350°C com o espectro da amostra não implantada, observamos que em profundidades maiores que 250nm o primeiro cresce drasticamente. Este comportamento é correlacionado à formação de cavidades e defeitos estendidos como visto na figura 4.1c.

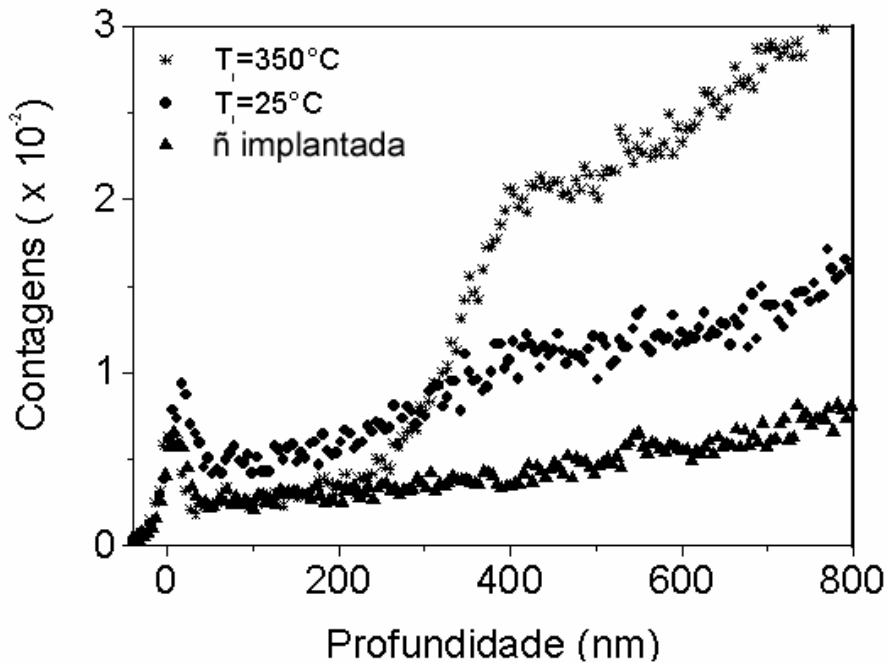


Figura 4.3 – Espectros de RBS/C obtidos de amostras implantadas com $0,8 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ a $T_i = T_{\text{amb}}$ e 350°C. Adicionalmente é apresentado o espectro de uma amostra não implantada para fins de comparação.

Por outro lado, o espectro da amostra implantada a temperatura ambiente apresenta um número maior de contagens em regiões próximas da superfície. Nesta região, o valor da fração de íons decanalizados é $\chi_{[100]} = 6\%$ (comparado à amostra não implantada onde $\chi_{[100]} = 4\%$) e sobe para 8% em regiões próximas do R_p . Após tratamentos térmicos a 800°C parte dos defeitos é recozida, em particular na região do $R_p/2$, não havendo mais diferenças entre os espectros (não mostrado).

As medidas anteriores mostram que implantações a altas temperaturas não induzem nenhum efeito mensurável na região do $R_p/2$, o que concorda com as observações feitas por TEM. Em relação às amostras implantadas a temperatura ambiente, observa-se a presença de defeitos desde regiões próximas da superfície até o R_p . Tratamentos térmicos posteriores induzem a recombinação dos defeitos nesta região.

4.1.2 Alta fluência de implantação ($3,5 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$)

RBS/C e SIMS – Comparação entre alta e baixa fluência de implantação

Os resultados obtidos por RBS/C para altas fluências apresentam o mesmo comportamento apresentado na figura 4.3. Nenhum efeito é observado para a amostra implantada a 350°C . Por outro lado, observamos defeitos formados na região do $R_p/2$ para amostras implantadas a temperatura ambiente, sendo o valor da fração de íons decanalizados da mesma ordem dos valores obtidos na amostra implantada a baixa fluência. Comparando os resultados apresentados até o momento, observamos que implantações a temperatura ambiente levam a formação de defeitos na região do $R_p/2$. Para amostras implantadas a altas fluências, a estrutura do pico de Cu nesta região difere do observado em amostras implantadas a baixa fluência. Este comportamento é ilustrado na figura 4.4.

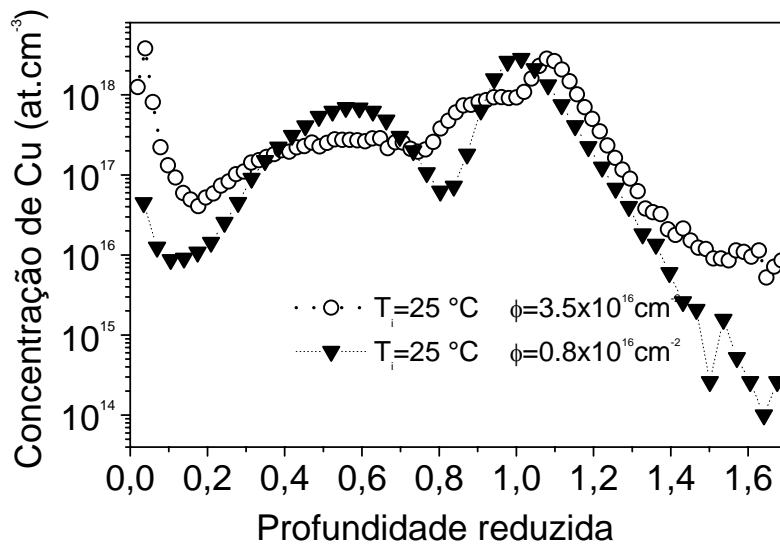


Figura 4.4 – Perfil de Cu normalizado versus profundidade reduzida para amostras implantadas em baixas e altas fluências de He a temperatura ambiente.

Os resultados na figura 4.4 são expressos pela concentração de Cu normalizada em função da profundidade reduzida (x/R_p). Podemos observar características distintas para os dois regimes de fluência. No caso de amostras implantadas a temperatura ambiente podemos observar duas regiões de aprisionamento para os átomos de cobre. Uma em R_p e outra em $R_p/2$. Na amostra implantada em alta fluência, diferentemente do

caso de baixa fluência, o perfil em profundidade da distribuição de Cu aprisionado apresenta três regiões distintas. A primeira região corresponde ao aprisionamento na faixa de R_p , onde se formam as grandes bolhas. A segunda região característica ocorre numa faixa correspondente aproximadamente a $\frac{3}{4}R_p$. Observações detalhadas por TEM revelam que nesta região existem pequenas cavidades. Finalmente o último pico se localiza na região de $R_p/2$, onde a microestrutura da amostra possui as mesmas características do caso de baixa fluência.

Resumindo, tanto em baixa como em alta fluência, implantações a 350°C levam a formação de um pico único de Cu na região do R_p .

ERDA – Efeito do tratamento térmico

Na figura 4.5 são apresentados os resultados obtidos por ERDA para a amostra implantada com $3,5 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ a temperatura ambiente e 350°C .

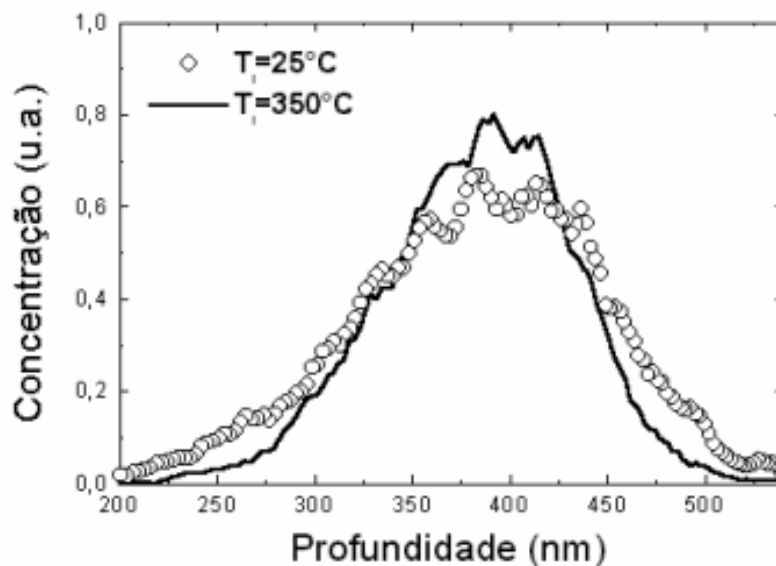


Figura 4.5 – (a) Perfil de concentração de He em função da profundidade para amostras implantadas com 40keV , $3,5 \times 10^{16} \text{He}^+ \text{cm}^{-2}$ a temperatura ambiente e 350°C .

Podemos observar que os espectros são aproximadamente idênticos, indicando que não ocorre perda significativa de He após implantação a 350°C . Por outro lado, após recozimento a 800°C , observa-se a saída do He da amostra, como visto na figura 4.6. Para a amostra implantada a temperatura ambiente, a redução do perfil de concentração de He é de aproximadamente 50%, enquanto que para a amostra

implantada a 350°C a perda é maior, correspondendo a 80%.

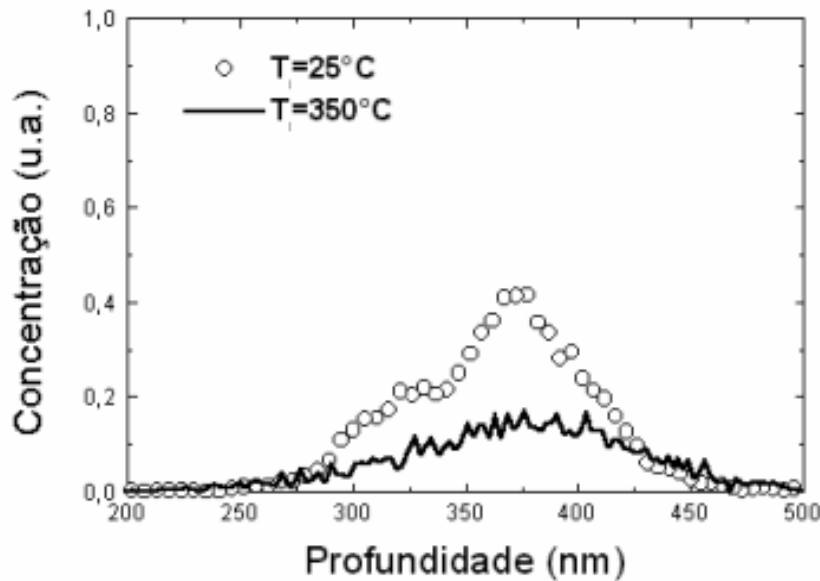


Figura 4.6 - Perfil de concentração de He em função da profundidade para amostras implantadas com 40keV, $3,5 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ a temperatura ambiente e 350°C. As amostras foram tratadas termicamente a 800°C por 600 s.

4.1.3 Fluência mínima para observação do efeito $R_p/2$

A distribuição de Cu para uma amostra implantada com $0,5 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ a temperatura ambiente é apresentada na figura 4.7. O perfil de Cu é apresentado juntamente com uma imagem de TEM obtida da mesma amostra. Se observa a presença de um único pico de Cu na região do R_p indicando que esta é a fluência limite para a ocorrência do fenômeno. Observações feitas por TEM mostraram que não são formadas bolhas após a implantação de He^+ . Este resultado concorda com dados previamente publicados [25,26] para as mesmas condições de implantação. Após recozimento a 800°C por 600s observa-se a presença de uma camada de bolhas na região do R_p . Este resultado é contrário aos resultados obtidos nas referências[♦]. Neste caso, os autores assumem que se bolhas não são formadas durante a implantação, estas não podem ser formadas através de tratamentos térmicos posteriores. Entretanto, os parâmetros do tratamento térmico podem ser importantes para o fenômeno de formação de bolhas, visto que os dados existentes na literatura foram obtidos em diferentes condições de

[♦]MYERS, S. M.; BISHOP, D. M.; FOLLSTAEDT, D. M.; STEIN, H. J.; WAMPLER, W. R. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **283**, 549, (1993).

recozimento.

Os resultados experimentais obtidos mostram que defeitos a meio caminho do alcance projetado são formados apenas em implantações a temperatura ambiente,

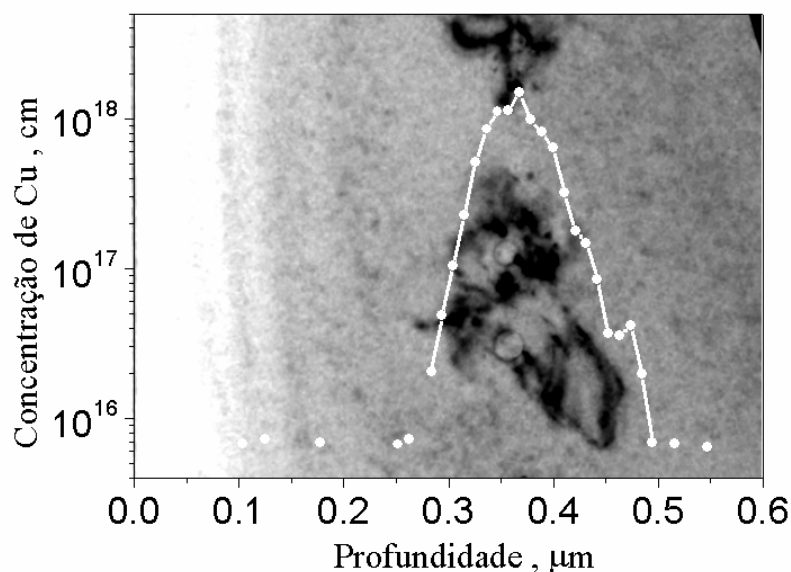


Figura 4.7 - Perfil de concentração de Cu em função da profundidade para uma amostra implantada com 40 keV, $0.5 \times 10^{16} \text{He}^+ \text{cm}^{-2}$ a temperatura ambiente. Juntamente é apresentada uma imagem de campo claro mostrando o sistema de cavidades formado após tratamento térmico a 800°C por 600s.

independentemente da direção de implantação. Análises por TEM revelaram a presença de pequenas cavidades nestas regiões. No capítulo seguinte estes resultados serão discutidos em termos da produção de danos durante a implantação e do fluxo de defeitos pontuais associados com a formação de bolhas de He.

4.2 Estudo dos efeitos da temperatura de implantação

Introdução

Como visto anteriormente, a temperatura de implantação afeta significativamente a formação do sistema de bolhas formado e o aprisionamento de impurezas. Desta maneira, com o objetivo de estudarmos especificamente o efeito da temperatura de implantação sobre o sistema, um conjunto de amostras (Cz-Si orientado na direção [100]) foi produzido a partir da implantação de íons de He^+ a diferentes temperaturas entre -196°C e 350°C . As implantações foram feitas no acelerador de

500kV HV500. A direção de incidência do feixe durante as implantações foi de 7° com respeito a normal da amostra a fim de minimizarmos os efeitos de canalização. A fluência de implantação e a energia foram mantidas fixas em $1 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ e 40keV

Tabela 4.1 – Parâmetros experimentais das implantações e seqüência de temperaturas usadas nos tratamentos térmicos. O tempo de recozimento foi fixado em 600s.

Temperatura de implantação (°C)		Fluência (He/cm ²)	Energia (keV)	Corrente (μA/cm ²)	Recozimento Temperatura (°C)
$T_i < T_{amb}$	-196	1×10^{16}	40	≈ 1	400 e 800
	-140				800
	-70				400 e 800
	-40				800
$T_i > T_{amb}$	100				400 a 800
	150				400 a 800
	200				400 a 800
	250				400 a 800
	300				400 a 800
	350				400 a 800

($R_p \approx 400 \text{nm}$). Após as implantações, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de forno por 600s com as amostras mantidas em alto vácuo dentro de um tubo de quartzo. A pressão no tubo de recozimento foi da ordem de 10^{-6} Torr. Demais detalhes a respeito das amostras são apresentados na tabela 4.1.

4.2.1 Baixas temperaturas de implantação: $T_i \leq T_{amb}$

As análises de RBS/C e ERDA realizadas nesta e nas etapas seguintes do trabalho foram feitas nas mesmas condições descritas na seção 4.1. Com isso passaremos diretamente a apresentação dos resultados.

Medidas do perfil de danos (RBS/C)

Na figura 4.8 são apresentados os espectros de RBS/C para as amostras implantadas no intervalo de temperatura de -196°C a 25°C . Adicionalmente, para fins de comparação, é apresentado um espectro obtido de uma amostra não implantada. Em

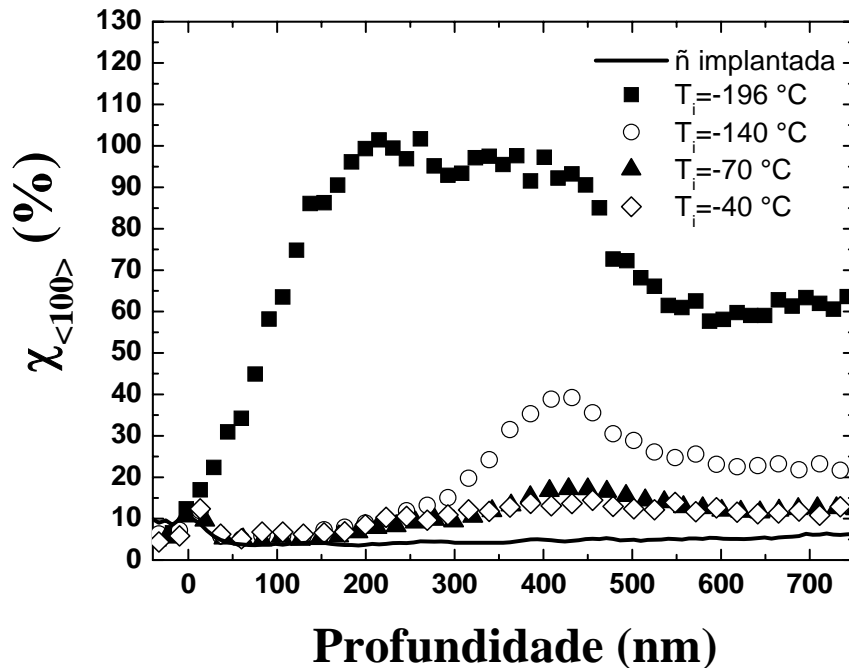


Figura 4.8 – Espectro de RBS/C expresso como a fração de íons decanalizados $\chi_{[100]}$ em função da profundidade para amostras implantadas a -196 , -140 , -70 e -40°C .

relação à amostra não implantada, a fração de íons decanalizados $\chi_{[100]}$ a qual é proporcional a densidade de danos no alvo (capítulo 3) cresce com o decréscimo da temperatura de implantação.

O acúmulo de danos varia com a temperatura de implantação e com a profundidade. Nas temperaturas mais altas, o acúmulo de danos é mais pronunciado em torno do alcance projetado dos íons de He, onde os valores de $\chi_{[100]}$ são: $\chi_{[100]} \approx 4,5\%$ para a amostra não implantada, $13 \pm 1,3\%$ para $T_i = -40^{\circ}\text{C}$, $17 \pm 1,2\%$ para $T_i = -70^{\circ}\text{C}$, $38 \pm 2\%$ para $T_i = -140^{\circ}\text{C}$, e $92 \pm 2,2\%$ para $T_i = -196^{\circ}\text{C}$. Estes valores foram obtidos para uma profundidade de aproximadamente 400nm. O aumento da fração de íons decanalizados com o decréscimo da T_i leva ao alargamento da distribuição. Para a amostra implantada a -196°C , o nível de danos é comparável a uma amostra amorfa, estendendo-se de regiões próximas à superfície até profundidades de 450nm. Como conclusão podemos ver que o aumento da temperatura do substrato durante implantação

leva a um aumento da recombinação entre intersticiais e vacâncias resultando em um valor menor de $\chi_{[100]}$. Isto mostra que durante a implantação ocorre o recozimento dinâmico dos danos.

Pedaços das amostras implantadas a -196°C e -70°C foram recozidos a 400°C por 600s e novamente analisadas por RBS/C. Os resultados ilustrados na figura 4.9 mostram que o nível de danos da amostra implantada a -196°C permanece inalterado com o tratamento térmico. Por outro lado, a largura do perfil diminuiu, estendendo-se entre 170nm e 410nm. Diferente comportamento é observado para a amostra implantada a -70°C . Neste caso a fração de íons decanalizados cresce de $\chi_{[100]} \approx 17 \pm 1.3\%$ para $\chi_{[100]} \approx 45 \pm 1.9\%$. O crescimento do perfil de danos com tratamento térmico após implantações de He foi interpretado por Fichtner et al. [24] em termos da formação de bolhas He. Desta forma, os campos de tensão e a formação de defeitos estendidos gerados por estas estruturas durante o processo de formação e crescimento são responsáveis pelo aumento do número de íons decanalizados nesta região. Por fim, ressaltamos que os resultados para as implantações feitas a $T_i = -140^{\circ}\text{C}$, bem como a $T_i = -40^{\circ}\text{C}$, apresentam um comportamento semelhante ao caso onde $T_i = -70^{\circ}\text{C}$.

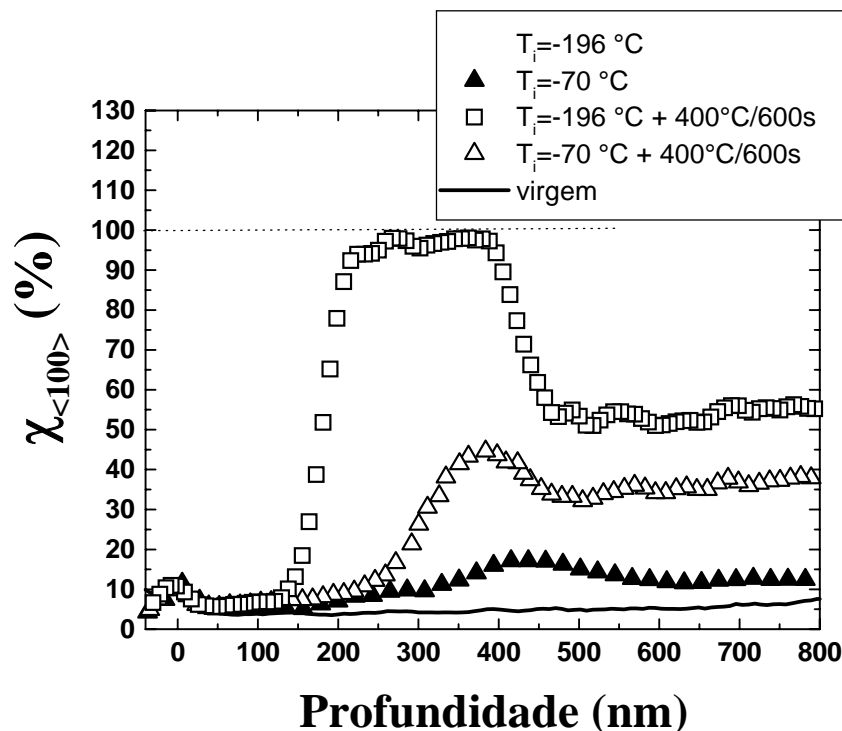


Figura 4.9 - Espectros de RBS/C de amostras implantadas a -196 e -70°C e recozidas a 400°C por 600s.

Resultados de TEM

Observações por microscopia eletrônica de transmissão mostram que, nas amostras recém implantadas, não ocorre a formação de bolhas. Durante o processo de implantação, uma grande quantidade de defeitos (intersticiais e vacâncias) e provavelmente de pequenos complexos He_mV_n são formados. Contudo, devido a baixa temperatura do substrato, estes defeitos não possuem suficiente mobilidade para migrarem e coalescerem formando estruturas observáveis por TEM. Por outro lado, mediante tratamento térmico a 400°C por 600s, todas as amostras implantadas a baixas temperaturas apresentam a formação de bolhas planas como ilustra a figura 4.10a, para uma amostra implantada a -196°C . O raio destas bolhas planas varia entre 15 e 200nm com espessuras de 2 a 3nm e a concentração de bolhas foi estimada em 10^9cm^{-2} . Estes valores foram obtidos a partir da análise de uma população média de 300 bolhas. Estas estruturas planas provavelmente contém gás a alta pressão, como indicado pela presença de campos de tensão elástico caracterizado por franjas escuras na periferia da estrutura.

Na figura 4.10b é apresentada uma imagem de um sistema de bolhas planas observado numa amostra implantada a -70°C . Este sistema de bolhas apresenta um raio médio em torno de $\approx 50\text{nm}$, espessuras entre 2 a 3nm e uma concentração de bolhas de $\approx 10^{10}\text{cm}^{-2}$.

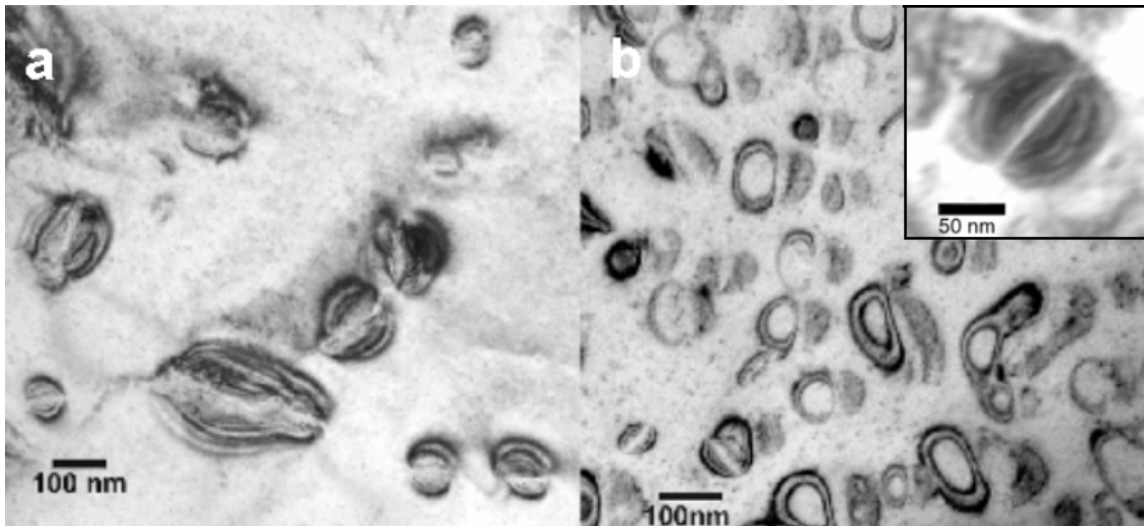


Figura 4.10 (a) Imagem de campo claro em condição dinâmica com feixe de elétrons incidindo próximo do eixo de zona $\{100\}$. Amostra implantada a -196°C . (b) Amostra implantada a -70°C . Condição cinemática, contraste de fase. Amostras tipo P-TEM.

Por fim, tratamentos térmicos realizados a 800°C por 600s acarretaram a formação de sistemas de bolhas esféricas com características bastante diferentes. Isto é ilustrado na figura 4.11. As observações foram feitas em amostras preparadas na geometria de seção

plana (P-TEM), considerando regiões suficientemente espessas de modo a cobrir inteiramente a espessura na qual as bolhas estão localizadas. Para o caso onde $T_i = -196^\circ\text{C}$ (figura 4.11a), as cavidades estão distribuídas aleatoriamente. Já para a amostra implantada a -140°C as cavidades são menores e arranjadas em grandes aglomerados planares, como ilustrado na figura 4.11b.

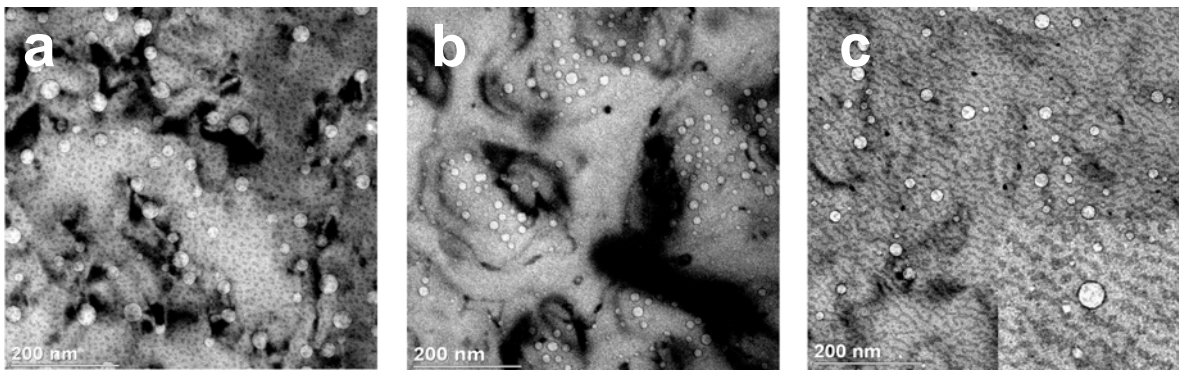


Figura 4.11 - Microscopia de campo claro em condição cinemática mostrando o sistema de bolhas esféricas formado após tratamento térmico a 800°C por 600s em amostras implantadas a (a) $T_i = -196^\circ\text{C}$, (b) $T_i = -140^\circ\text{C}$ e (c) $T_i = -40^\circ\text{C}$. Feixe de elétrons incidindo em uma direção próxima do eixo de zona $\{100\}$ do cristal. Amostras tipo P-TEM.

Finalmente, na amostra implantada a $T_i = -40^\circ\text{C}$, pequenas cavidades aparecem arranjadas em torno de cavidades maiores formando um arranjo que lembra um “sistema planetário”, onde pequenas cavidades encontram-se distribuídas em torno de cavidades maiores (canto inferior direito da figura 4.11c).

A distribuição em tamanho das bolhas para temperaturas de implantação de -196°C , -140°C e -40°C é apresentada na figura 4.12. Para $T_i = -196^\circ\text{C}$, a distribuição apresenta-se centrada em um raio médio de 6nm com uma longa cauda para grandes raios chegando a um máximo em 20nm. No caso de $T_i = -140^\circ\text{C}$, as cavidades são menores com raio médio de 4nm chegando a um máximo em 10nm. Comportamento distinto se observa na amostra implantada a $T_i = -40^\circ\text{C}$ onde a distribuição em tamanho das cavidades é bi-modal. O raio médio das grandes cavidades é da ordem de 11nm enquanto o raio médio das menores é de aproximadamente 5nm.

Em resumo, os resultados experimentais indicam que a temperatura de implantação afeta de maneira significativa a nucleação e a evolução das bolhas de He. Para temperaturas de implantação entre -196°C e 25°C não se observa a formação de bolhas nas amostras como implantadas. Mediante tratamentos térmicos a 400°C , se

observa a formação de um sistema de grandes bolhas planas e, para tratamentos térmicos a 800°C se observa a formação de sistemas de cavidades esféricas com características distintas entre si.

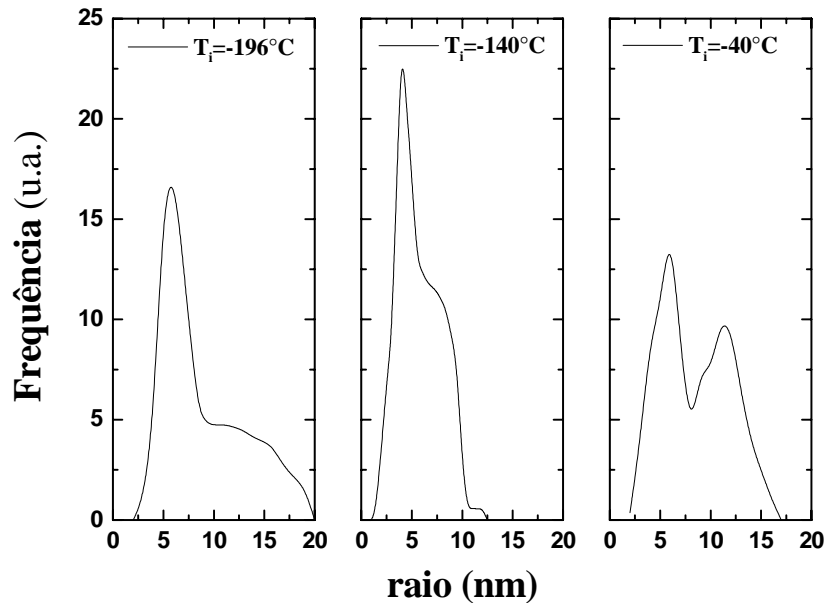


Figura 4.12 - Distribuição em tamanho das cavidades para amostras implantadas a (a) $T_i = -196^\circ\text{C}$, (b) $T_i = -140^\circ\text{C}$ e (c) $T_i = -40^\circ\text{C}$. Após as implantações as amostras foram recozidas a 800°C por 600s.

As medidas de RBS/C revelam que a fração de íons decanalizados também varia de forma distinta dependendo da temperatura de implantação, tanto para as amostras recém implantadas como para as amostras recozidas. Os presentes resultados mostram, portanto, que a temperatura de implantação afeta fortemente a evolução do sistema de bolhas, provavelmente devido a características distintas da cinética de recozimento dinâmico de danos durante implantações a temperaturas diferentes. No capítulo 5 estes resultados serão discutidos em termos da nucleação e coalescência de pequenos complexos He_mV_n .

4.2.2 Alta temperatura de implantação ($T_i > T_{\text{amb}}$)

4.2.2.1 Amostras como implantadas

RBS canalizado – perfil de danos

A figura 4.13 mostra as medidas de RBS/C para amostras implantadas a altas

temperaturas. Para todos os casos estudados, os resultados mostram que em profundidades de até 300nm o parâmetro $\chi_{[100]}$ é similar ao de uma amostra não implantada. Porém, a uma profundidade correspondente ao alcance projetado dos íons incidentes ($R_p \approx 400$ nm), a fração de íons decanalizados cresce com a temperatura de implantação.

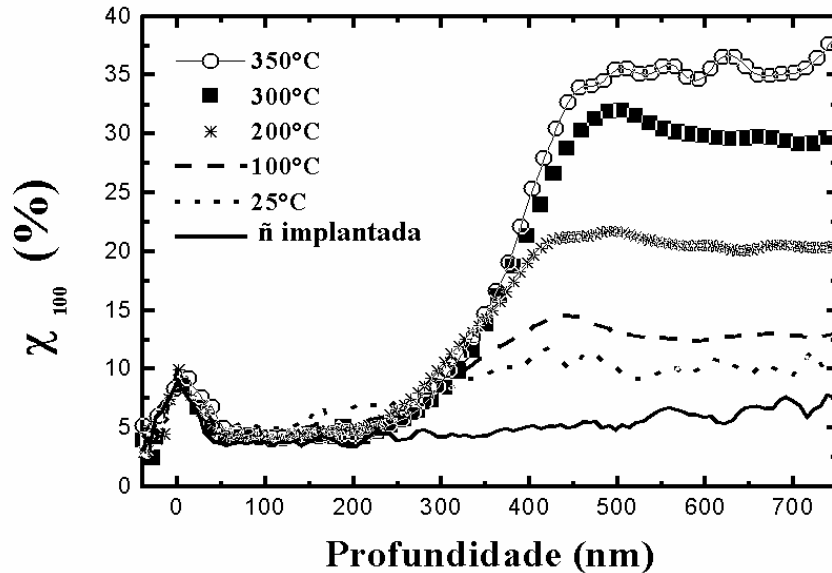


Figura 4.13 – Espectro de RBS/C para amostras implantadas entre 25°C e 350°C. Adicionalmente é apresentado um espectro de uma amostra não implantada para fins de comparação.

Na amostra implantada a 25°C o valor de $\chi_{[100]}$ é de 11% enquanto que na amostra implantada a 350°C o valor cresce aproximadamente por um fator 3, com $\chi_{[100]}=36\%$. É esperado que o aumento da temperatura do substrato durante a implantação leve a um crescimento da taxa de recombinação entre intersticiais e vacâncias, resultando em uma menor densidade de defeitos acumulados no alvo [44]. Esta é a base do fenômeno conhecido como recozimento dinâmico. Nossos resultados mostram que ocorre o contrário, ou seja, um aumento na densidade de danos acumulados na matriz com o aumento da temperatura do substrato. Este comportamento de formação de danos será referido como recozimento reverso.

ERDA – Perda de He durante a implantação

Os espectros para amostras implantadas a 100°C, 200°C e 300°C são apresentados na figura 4.14a. Adicionalmente é apresentado um espectro de uma

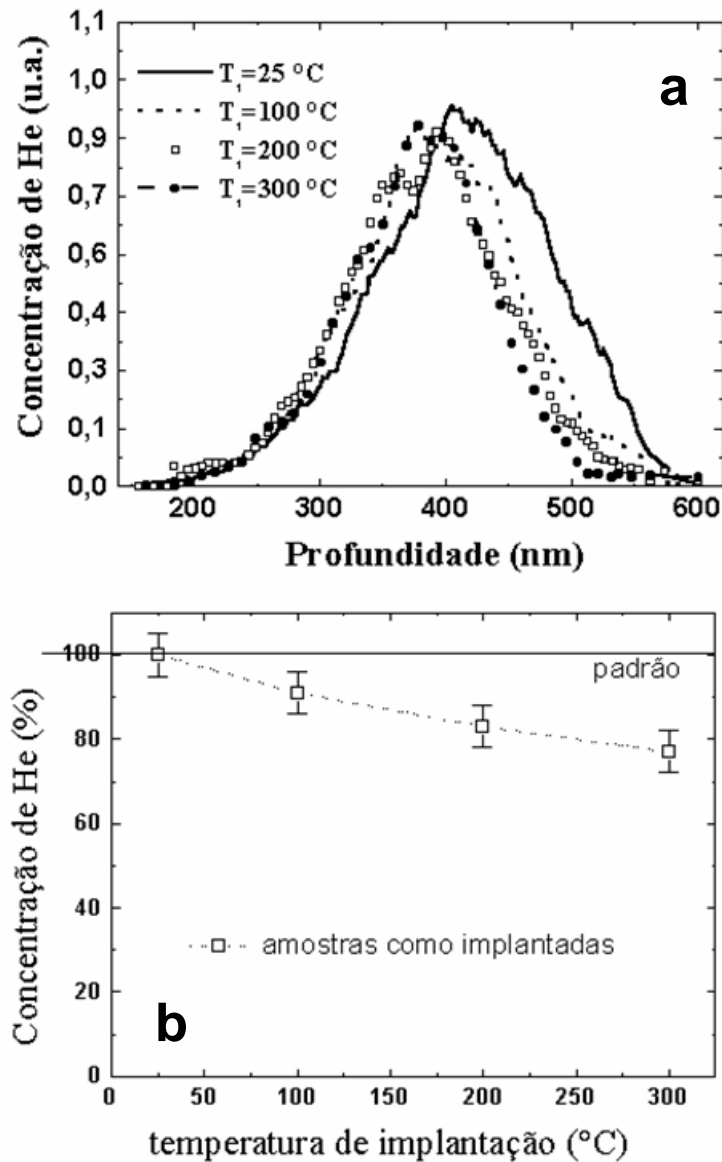


Figura 4.14 – (a) Perfis de concentração de He obtido a partir de análises por ERDA. (b) Dependência da concentração de He retido nas amostras com a temperatura de implantação.

amostra implantada na mesma fluência ($1 \times 10^{16} \text{He}/\text{cm}^2$) das anteriores, mas em uma temperatura de $T_i = 25^\circ\text{C}$. Esta amostra foi usada como padrão, considerando-se que todo o He implantado permanece retido na mesma ($C_{\text{He}} = 100\%$). Dos resultados experimentais, observa-se que o máximo do perfil de concentração de He obtido da amostra implantada a temperatura ambiente encontra-se deslocado em relação aos perfis de concentração das amostras implantadas a altas temperaturas. Este resultado pode ser explicado em termos da nucleação de bolhas na região do máximo do perfil de vacâncias. No intervalo de temperatura entre 100°C e 300°C (figura 4.14), a perda de He nas amostras é pequena. Para a amostra implantada a 100°C , a concentração de He

retido é de $C_{\text{He}}=91\%$ enquanto que a amostra implantada a 300°C retém 77% de He.

TEM – Formação de bolhas e defeitos

Imagens de TEM apresentadas na figura 4.15 mostram que durante implantação de He são formadas bolhas em todos os casos estudados. Todas as imagens apresentadas na figura 4.15 foram obtidas de amostras do tipo X-TEM. A figura 4.15a traz uma visão geral de uma amostra implantada com He a 100°C . Pode-se identificar a superfície da amostra e uma banda de defeitos centrada em 400nm . A ampliação de uma região específica do interior da banda de defeitos é apresentada na figura 4.15b. Observa-se que a implantação de He a 100°C induz à formação de um sistema de pequenas bolhas esféricas com $0,7\text{nm}$ de raio. Com o aumento da temperatura de implantação bolhas maiores são formadas como pode ser visto na figura 4.15(c), 4.15(d), 4.15(e) e 4.15(f) para amostras implantadas a 150°C , 200°C , 250°C e 300°C respectivamente. A partir das observações feitas por TEM, o raio médio da distribuição de bolhas para cada temperatura de implantação foi extraído considerando-se em média uma população de 300 bolhas. Estes valores são apresentados na tabela 4.2 em adição aos valores da fração de íons decanalizados e a concentração de He obtidos por RBS/C e ERDA respectivamente. No caso das medidas de RBS/C, os dados apresentados na tabela 4.2 podem ser entendidos como o valor máximo para a fração de íons decanalizados obtidas a partir da análise dos espectros em uma profundidade entre 300 e 500nm . Os resultados experimentais apresentados mostram a correlação entre aumento da fração de íons decanalizados e o crescimento das bolhas de He com o aumento da temperatura de implantação. Na mesma região onde as bolhas são formadas observa-se a presença de defeitos. Na amostra implantada a 100°C podemos identificar um contraste granular preto (figura 4.15(b)), o qual está provavelmente associado à formação de pequenos aglomerados de átomos intersticiais de silício formados durante a implantação iônica. Porém, com o aumento da temperatura de implantação, estruturas lineares orientadas em direções preferenciais da matriz são formadas (setas, $\bullet\rightarrow$, nas figuras 4.14c, d, e, e f). O comprimento destes defeitos varia entre $8.7\pm 0.4\text{nm}$ para $T_i=150^\circ\text{C}$ e $13\pm 0.3\text{nm}$ para $T_i=350^\circ\text{C}$, com uma espessura aproximadamente constante de 0.4nm . A análise estrutural dos defeitos foi feita usando-se difração de elétrons de área selecionada

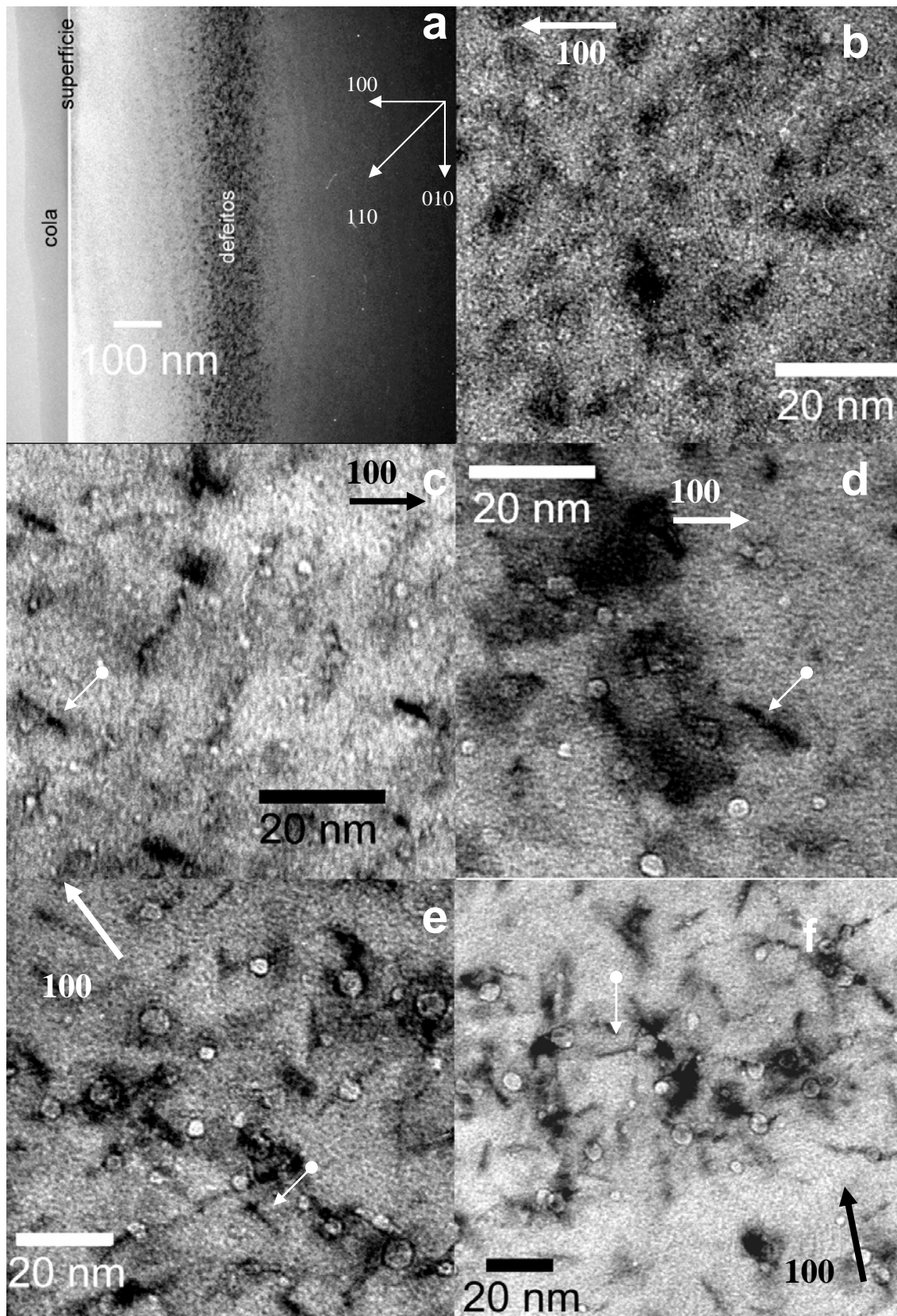


Figura 4.15 – Imagens de TEM de amostras implantadas entre 100°C e 300°C. (a) Visão geral mostrando a superfície e a banda de defeitos formada após implantação de He a 100°C. (b) Ampliação de uma região particular em (a) mostrando a formação de pequenas bolhas esféricas. (c), (d), (e) e (f) Sistema de bolhas e defeitos lineares formados em implantações de He a 150, 200, 250 e 300°C. Amostras tipo X-TEM.

(SAD). Os resultados são apresentados na figura 4.16 para uma amostra implantada a 350°C. As imagens foram feitas em regiões da amostra com alta densidade de defeitos, como visto na figura 4.16a em condição dinâmica com o feixe de elétrons incidindo na direção [114]. Nas análises de difração foram usadas amostras do tipo P-TEM. Na figura 4.16b é apresentado um padrão de difração do eixo de zona {100} do silício.

Tabela 4.2 – Resultados experimentais obtidos a partir da análise das amostras implantadas entre 100°C e 350°C. $\chi_{(100)}$ -fração de íons decanalizados, C_{He} -concentração de He, \bar{r} -raio médio da distribuição de bolhas, σ -desvio padrão da distribuição de bolhas.

Temperatura de implantação (T_i)	$\chi_{(100)}$(%) dados de RBS/C	C_{He} (%) dados de ERDA	\bar{r} (nm) dados de TEM	σ (nm) dados de TEM
100°C	14±1.4	91±9.1	0.7	0.2
150°C	19±1.51	92±9.2	0.8	0.2
200°C	22±1.75	83±8.3	1.3	0.3
250°C	29±1.9	75±7.5	1.9	0.5
300°C	32±2	77±7.7	2.5	0.6
350°C	36±2.1	75±7.5	3.6	0.7

Observa-se claramente a presença de reflexões intensas características da matriz cúbica de silício, acompanhadas de um conjunto de linhas conhecidas como *streaks*, as quais se originam da difração por defeitos orientados em direções específicas com respeito a direção de incidência do feixe de elétrons. O padrão de difração obtido ao longo do eixo de zona {113} é apresentado na figura 4.16c. Observamos que o padrão apresenta uma série de reflexões fracas (indicadas por setas) decorrentes da formação dos defeitos em planos específicos da rede do Si. Diferentemente do intervalo de baixa temperatura de implantação, aqui as bolhas nucleiam como pequenos discos esféricos. Ao mesmo tempo ocorre a formação de defeitos lineares, os quais crescem com o aumento da T_i .

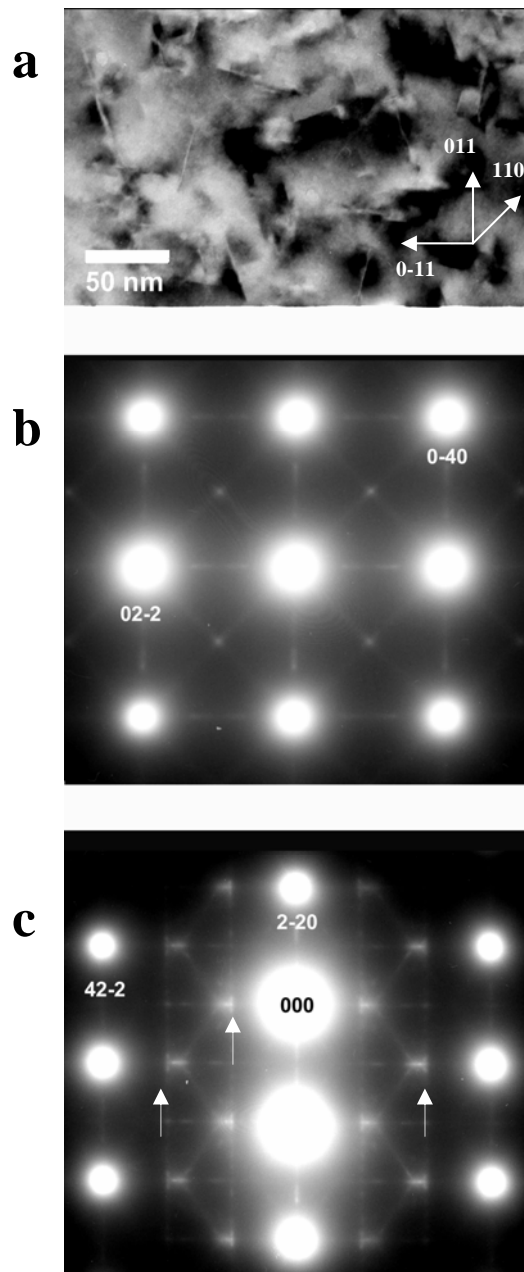


Figura 4.16 – (a) Imagem de uma região com alta densidade de defeitos. Condição dinâmica. Feixe de elétrons incidindo na direção do eixo de zona $\{114\}$. (b) Padrão de difração na direção do eixo de zona $\{100\}$ do silício obtido de regiões específicas de (a). (c) Padrão de difração na direção do eixo de zona $\{113\}$. As amostras usadas foram do tipo P-TEM.

4.2.2.2 Amostras Recozidas ($400^{\circ}\text{C} \leq T_a \leq 800^{\circ}\text{C}$)

Resultados de RBS/C

Amostras implantadas entre 150 e 300°C foram recozidas entre 400 e 800°C por

600s de forma a estudarmos a evolução do sistema de bolhas e defeitos em altas temperaturas. Os resultados de RBS/C expressos como a fração máxima de íons decanalizados na direção [100] ($\chi_{[100]}^{\max}$) obtidos da análise dos espectros canalizados entre profundidades de 300 e 500 nm são apresentados na figura 4.17. Para fins de comparação, são apresentados os dados referentes a amostras como implantadas. Os resultados mostram que o perfil de defeitos permanece aproximadamente inalterado para recozimentos a 400°C. Todavia, temperaturas mais altas levam à dissolução parcial ou total dos defeitos formados durante a implantação. Este fenômeno mostra-se dependente da temperatura de implantação. Por exemplo, para uma amostra implantada a 150°C e recozida a 600°C, a fração de íons decanalizados é comparável a de uma amostra não implantada, indicando que neste caso o sistema de defeitos é totalmente dissolvido. Porém, a fração de íons decanalizados para uma amostra implantada a 350°C fica em torno de 25% após tratamento térmico na mesma temperatura, caindo para $\approx 12\%$ em recozimentos a 800°C. Considerando que o aumento da temperatura de implantação leva à formação de defeitos maiores, podemos dizer com base nas medidas de RBS/C que a estabilidade destes defeitos frente tratamentos térmicos a altas temperaturas é tanto maior quanto maior for a temperatura de implantação.

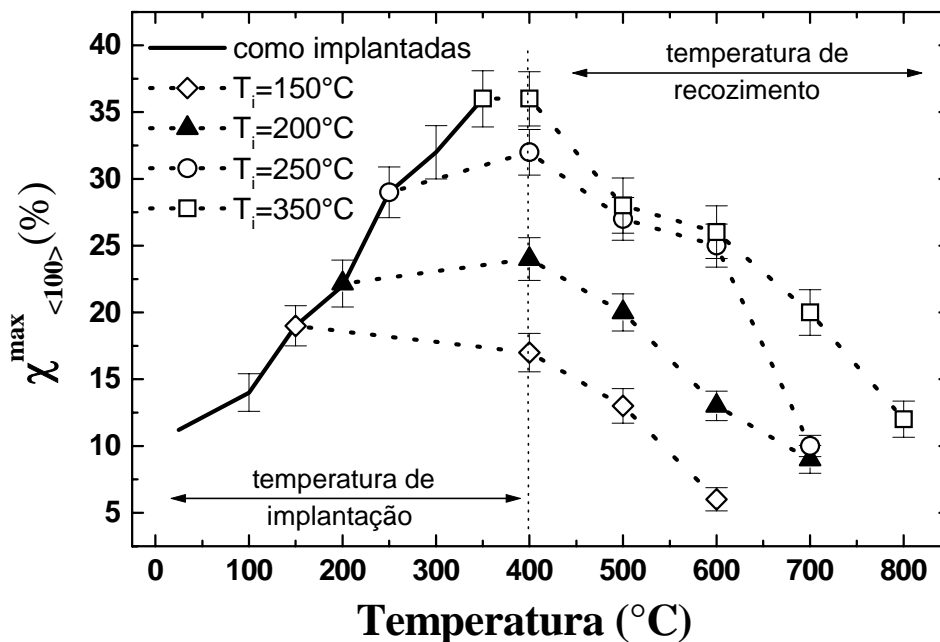


Figura 4.17 – Resultados de RBS/C expressos como a fração máxima de íons decanalizados em função da profundidade para amostras implantadas entre 100°C e 350°C e recozidas em forno entre 400 e 800°C por 600s.

ERDA – Perda de He durante tratamentos térmicos

As medidas de ERDA mostram que ocorre uma perda significativa de He durante recozimento em temperaturas onde $T_a \geq 400^\circ\text{C}$. A figura 4.18 ilustra o resultado geral destas medidas. Os pontos experimentais representam a área total sob a curva que representa o perfil de concentração de He normalizada à área de um espectro de uma amostra não recozida, como já descrito em seções anteriores. A perda de He para amostras implantadas a altas temperaturas é ligeiramente menor do que para as amostras implantadas em mais baixas temperaturas, considerando-se a mesma temperatura de recozimento. Por exemplo, na amostra implantada a 350°C , a quantidade de He retido é de 30% para recozimentos a 600°C . Por outro lado, para a mesma temperatura de recozimento, a quantidade de He retido é de 4% na amostra implantada a $T_i=150^\circ\text{C}$. De forma geral, para todas as temperaturas de implantação estudadas, os átomos de He tendem a escapar da amostra frente tratamentos térmicos a altas temperaturas. Porém, observando-se detalhadamente a figura 4.18 pode-se notar que a perda de He ocorre a uma taxa menor em amostras implantadas a mais alta temperatura.

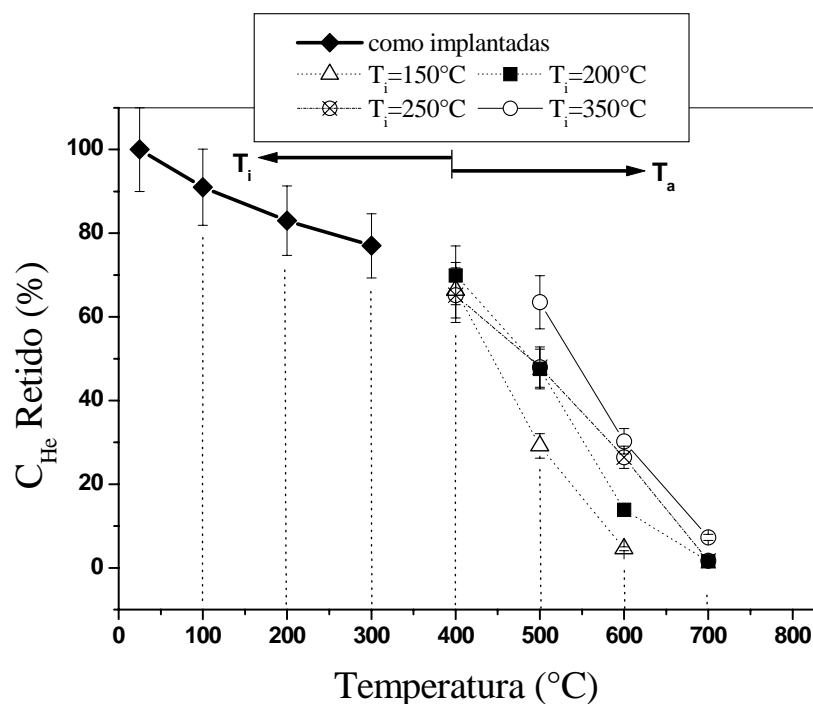


Figura 4.18 – Concentração de He retido para amostras implantadas entre 100°C e 350°C e recozidas em forno entre 400°C e 800°C por 600s.

TEM – morfologia do sistema após recozimento

As observações feitas por TEM nas amostras após tratamento térmico estão resumidas na figura 4.19. Os resultados para o raio médio das amostras como implantadas são apresentados para fins de comparação. Distintos regimes podem ser observados: o primeiro ($150 \leq T_i \leq 250^\circ\text{C}$) no qual as bolhas são dissolvidas em altas temperaturas de recozimento, e o segundo ($T_i > 250^\circ\text{C}$) onde observamos a presença de cavidades após tratamentos térmicos a 800°C . A evolução do sistema de defeitos formado durante as implantações é da mesma forma que no caso das bolhas de He, dependente da T_i . Na figura 4.20a é apresentada uma imagem de campo claro obtida por contraste de fase de uma amostra implantada a 150° e recozida a 700°C . Observa-se a presença de pequenos defeitos lineares residuais e um contraste provavelmente associado a pequenas zonas amorfas. A densidade de defeitos é extremamente baixa concordando com as medidas de RBS/C. Isto implica que nesta temperatura de implantação os defeitos lineares formados durante a implantação são dissolvidos frente recozimento. Considerando-se as medidas de RBS/C e ERDA podemos dizer que a dissolução dos defeitos acontece simultaneamente à perda de He das amostras. Com o aumento da temperatura de implantação podemos observar a presença de defeitos lineares maiores em altas temperaturas de recozimento. Isto é ilustrado na figura 4.20b para uma amostra implantada a 300°C e recozida a 600°C .

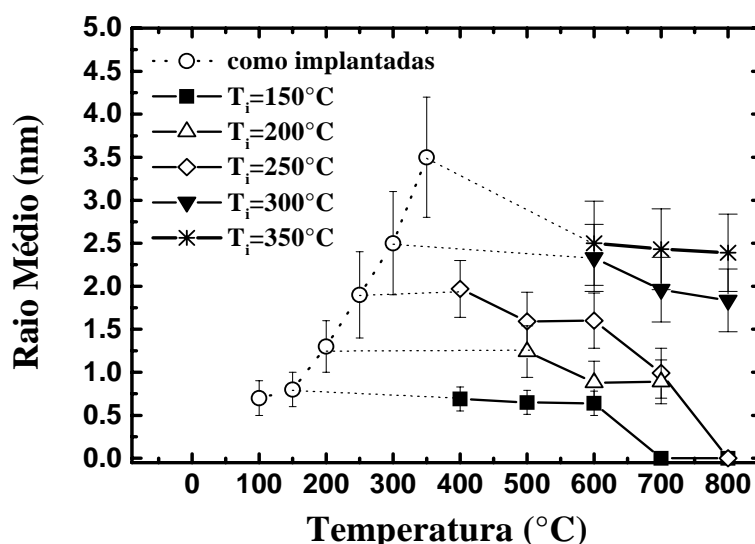


Figura 4.19 – Raio médio da distribuição de bolhas para amostras implantadas entre 100 e 350°C e recozidas em forno entre 400 e 800°C por 600s.

Porém, o RBS/C indica que a maior parte da população é dissolvida em tratamentos térmicos a 800°C como visto na figura 4.20c, dando lugar à formação de um sistema

diluído de anéis de discordância (ampliação no canto inferior direito da figura 4.20c).

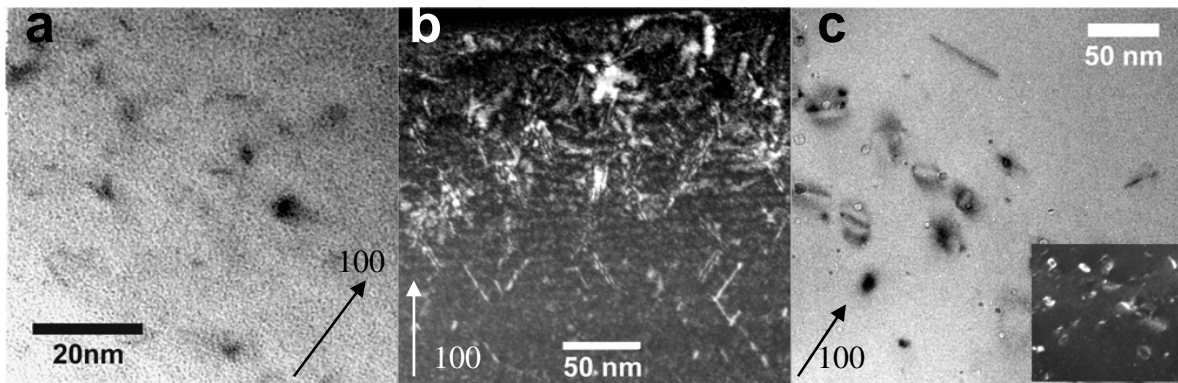


Figura 4.20 – (a) Microscopia de campo claro de uma amostra implantada a 150°C e recozida a 600°C por 600s. (b) Microscopia na condição específica de feixe fraco e campo escuro mostrando o sistema de defeitos formado após implantação a 300°C e recozimento a 600°C. $g=400$, $(-g,3g)$. (c) Microscopia de campo claro, contraste de fase mostrando o sistema residual de bolhas e defeitos formado após recozimento a 800°C. Sistema de anéis de discordância observado por feixe fraco e campo escuro, com $g=400$ na condição $(-g,3g)$.

Os resultados apresentados mostram que a formação de bolhas no intervalo de altas temperaturas de implantação é diferente do comportamento observado em baixas temperaturas. Aqui preferencialmente ocorre a formação de bolhas esféricas durante a implantação iônica. Simultaneamente são formados defeitos lineares. As características dos dois sistemas são dependentes da T_i . Frente tratamentos térmicos a altas temperaturas, as bolhas formadas no intervalo onde $T_i \leq 250^\circ\text{C}$ tendem a ser dissolvidas juntamente com a maior parte dos defeitos. Em temperaturas mais altas observa-se a presença de cavidades e anéis de discordância.

4.3 Baixa energia de implantação : efeito da fluência

Introdução

Os estudos que aqui seguem foram feitos com o objetivo de investigar os efeitos da (i) variação da fluência e (ii) da proximidade com a superfície da amostra, na formação durante a implantação de bolhas de He e defeitos. Dessa forma foram feitas implantações de He a 15keV ($R_p \approx 180\text{nm}$) em fluências que foram de $7 \times 10^{15} \text{He/cm}^2$ a $2 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ em duas temperaturas distintas, 150°C e 300°C. As características dos

cristais de silício usados como substrato e os parâmetros das implantações são os mesmo descritos na seção 4.1. Da mesma forma, as análises de RBS/C e ERDA foram feitas nas mesmas condições descritas anteriormente.

Medida dos perfis de danos (RBS/C)

Na figura 4.21a, os resultados de RBS/C mostram que para a mesma temperatura de implantação, $T_i=300^\circ\text{C}$, o dano acumulado cresce com a fluência de implantação atingindo um máximo na região do alcance projetado dos íons de He ($\approx 170\text{nm}$). A dependência do perfil de defeitos com a fluência de implantação é apresentado na figura 4.21b. Para fluências de implantação de $7 \times 10^{15} \text{He}/\text{cm}^2$ e $1 \times 10^{16} \text{He}/\text{cm}^2$ o perfil de danos acumulado é maior em implantações onde $T_i=300^\circ\text{C}$. Todavia, em fluências maiores, a fração de íons decanalizados medida é aproximadamente a mesma para as duas temperaturas de implantação estudadas, 150°C e 300°C .

Medidas da perda de He (ERDA)

O perfil de concentração de He implantado é apresentado na figura 4.22a, para amostras implantadas a 150°C . Juntamente, são apresentados espectros obtidos de amostras padrão. As amostras padrão foram produzidas a partir da implantação de He em uma fluência de $1 \times 10^{16} \text{He}/\text{cm}^2$, a temperatura ambiente, com energias de 40 e 15keV. O perfil de concentração para a amostra padrão implantada a 40keV tem seu máximo em torno do canal 275 ($\approx 400\text{nm}$), enquanto que para a amostra implantada a 15keV o máximo do perfil fica em torno do canal 330 ($\approx 180\text{nm}$). A partir da razão entre as áreas dos espectros de ERDA das amostras padrão implantadas a 15 e 40keV, obtém-se que a retenção de He para a mostra implantada a 40keV é aproximadamente cinco vezes maior do que a retenção de He na amostra padrão implantado à 15keV.

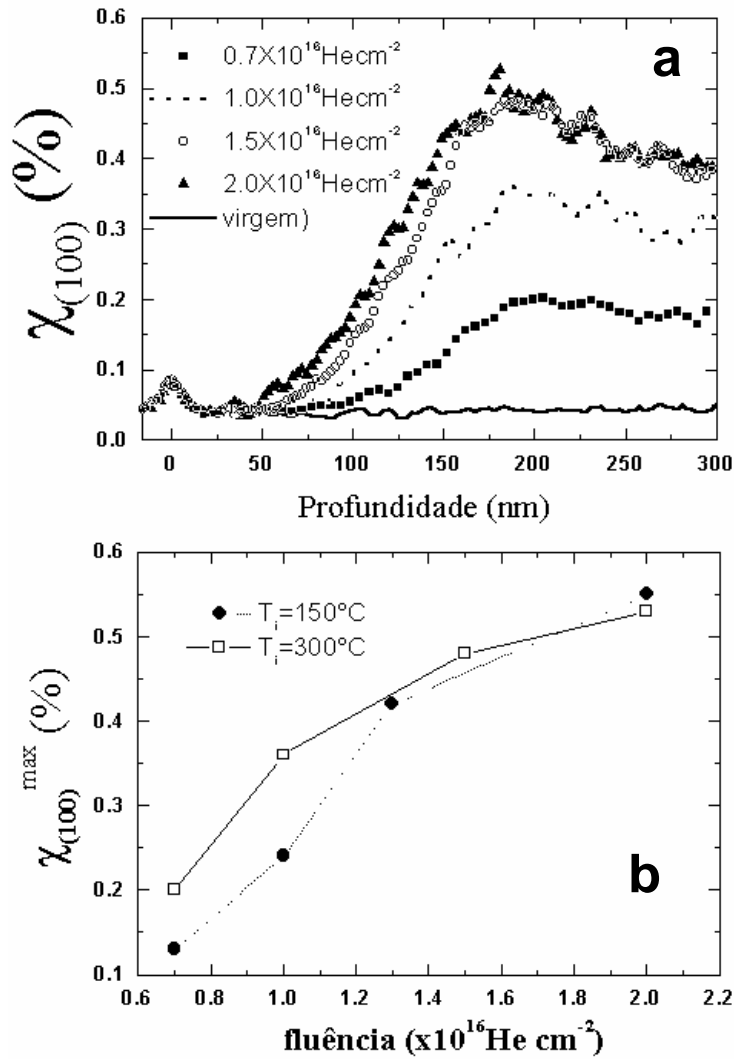


Figura 4.21 – (a) Fração de íons decanalizados em função da profundidade para amostras implantadas a $T_i=300^\circ\text{C}$ entre fluências de $0,7 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ e $2 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$. (b) Fração máxima de íons decanalizados em função da fluência de implantação para temperatura de 150°C e 300°C .

A concentração de He retido normalizada à amostra padrão implantada a $1 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ e 15 keV ($C_{\text{He}}^{\text{padrão}} \approx 1$) é mostrada na figura 4.22b, para temperaturas de implantação de 150 e 300°C . Os resultados mostram que ao contrário do esperado a retenção de He é maior nas amostras implantadas a altas temperaturas do que na amostra padrão implantada a temperatura ambiente. Para a fluência de $1 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ a quantidade de He retido é maior na amostra em ambas temperaturas de implantação é aproximadamente a mesma, 80% ($C_{\text{He}}/C_{\text{He}}^{\text{padrão}} \approx 1.8$). No caso da amostra implantada a 150°C a quantidade de He retido cai ligeiramente para 55% na amostra implantada com $2 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ ($C_{\text{He}}/C_{\text{He}}^{\text{padrão}} \approx 1.55$). Diferente comportamento é apresentado pela amostra implantada a 300°C , onde podemos ver que para fluências acima de $1 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ a retenção de He decresce fortemente com o aumento da fluência de implantação, sendo que para a fluência $2 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ a quantidade de He retido na amostra é 15% menor ($C_{\text{He}}/C_{\text{He}}^{\text{padrão}} \approx 0.85$) do que na amostra padrão implantada a 15

keV.

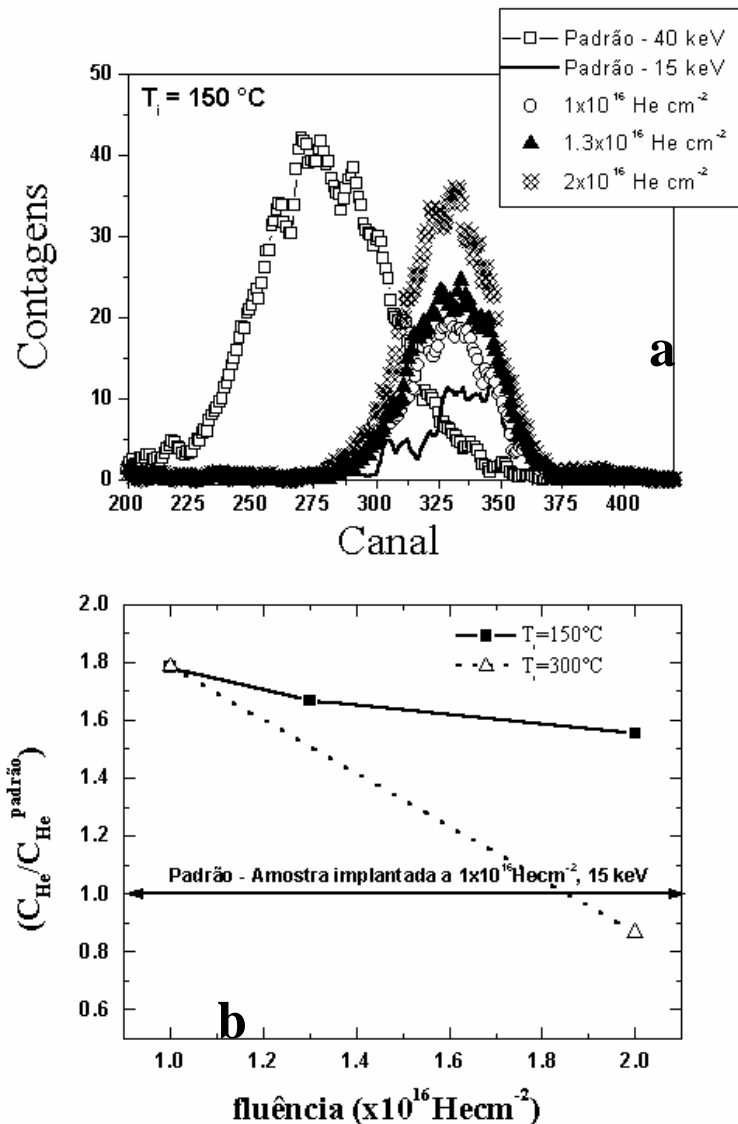


Figura 4.22 – (a) Espectros de ERDA para amostras implantadas a 150°C . (b) Concentração de He normalizada a uma amostra padrão implantada em uma fluência de $1 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$, com energia de 15keV a temperatura ambiente.

Características da microestrutura (TEM)

As observações feitas por microscopia eletrônica de transmissão mostraram a formação de bolhas em amostras implantadas entre 1 e $2 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ (figura 4.23). As amostras utilizadas foram do tipo P-TEM permitindo assim a estimativa da densidade de bolhas. Exceto para o caso da figura 4.23b, onde foi utilizada a condição de *overfocus*, todas as outras imagens foram obtidas por contraste de fase em condição cinemática com o feixe de elétrons incidindo próximo do eixo $\{100\}$.

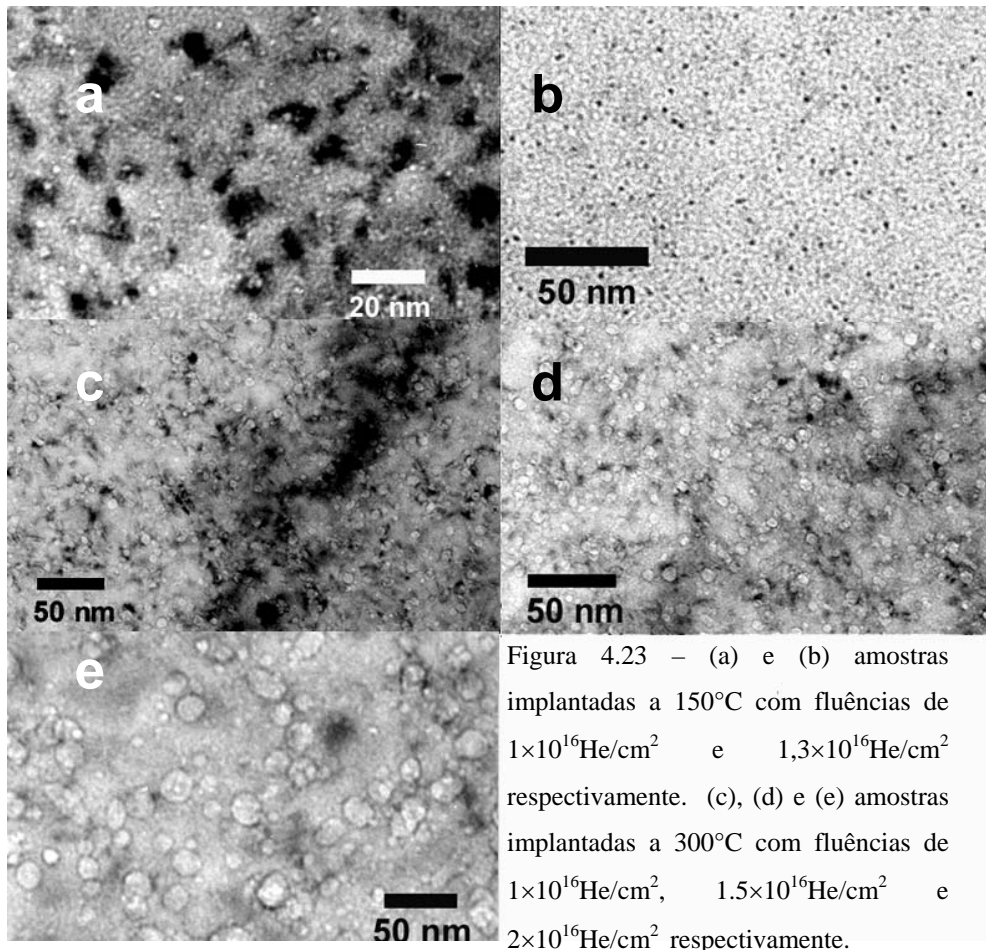


Figura 4.23 – (a) e (b) amostras implantadas a 150°C com fluências de $1 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ e $1,3 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ respectivamente. (c), (d) e (e) amostras implantadas a 300°C com fluências de $1 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$, $1,5 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ e $2 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ respectivamente.

Na condição de *over focus* as bolhas aparecem como um disco preto envolto por uma interface branca. Isto permite identificarmos com precisão a presença de pequenas bolhas na amostra. De forma sistemática, observa-se que o tamanho das bolhas aumenta tanto com a temperatura de implantação como com a fluência. Isto é ilustrado na figura 4.24(b) onde o raio médio da distribuição de bolhas é apresentado em função da fluência implantada. Estes resultados foram obtidos considerando uma população em torno de 300 bolhas. A variação da concentração de bolhas em função da fluência de implantação é apresentada na figura 4.24(a). Para fluências de $1 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ a concentração de bolhas é maior em implantações a 150°C do que a 300°C. Nesta fluência, os dados de ERDA mostram que a mesma quantidade de He foi retida, independente da temperatura de implantação. O aumento da fluência de implantação acarreta num aumento do raio médio e da concentração de bolhas. Entretanto observa-se que a retenção de He decai mais acentuadamente nas amostras implantadas a 300°C.

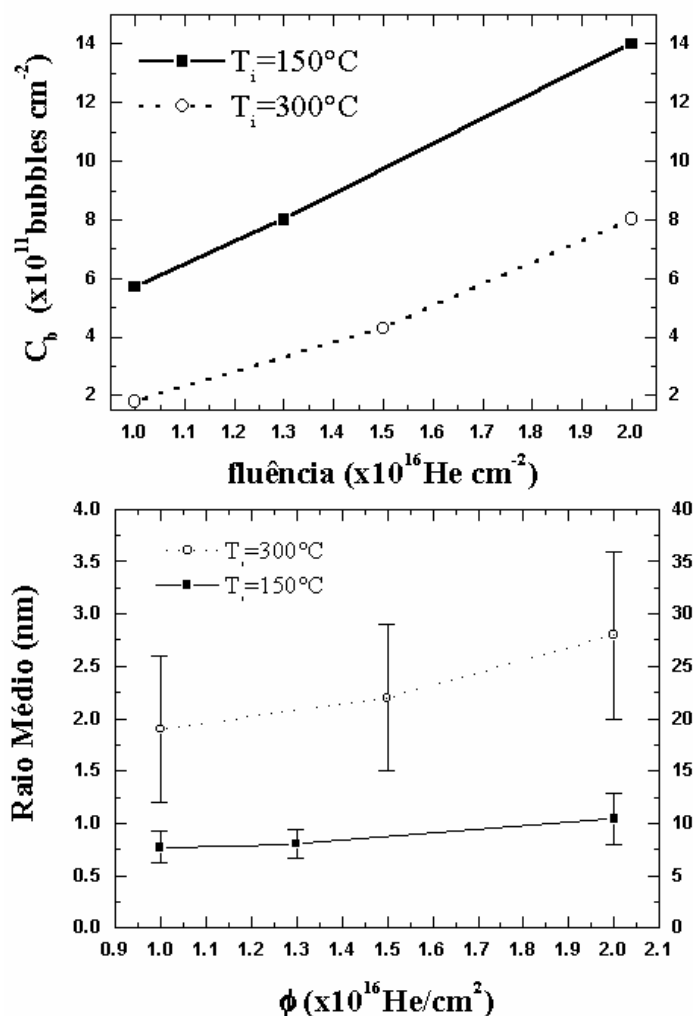


Figura 4.24 – (a) Concentração de bolhas. (b) Raio médio da distribuição de bolhas em função da temperatura de implantação.

Como no caso das implantações a 40keV, durante a implantação formam-se defeitos lineares e bolhas. A figura 4.25 apresenta imagens de TEM obtidas com a técnica de feixe fraco e campo escuro. Na figura 4.25a, apresenta-se uma imagem de uma amostra implantada com uma fluência de $1,3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ a 150°C . Observa-se a presença de um contraste preto homogeneamente distribuído na amostra. O padrão de difração de elétrons (canto superior direito da figura 4.25(a)) mostra que estes defeitos possuem a mesma estrutura dos defeitos lineares observados em implantações a 40keV. Com o aumento da temperatura de implantação, figura 4.25b, observa-se que estes defeitos crescem ao mesmo tempo em que se tornam mais bem definidos. Implantações a mais altas fluências levam à formação de defeitos planares como visto na figura 4.25c.

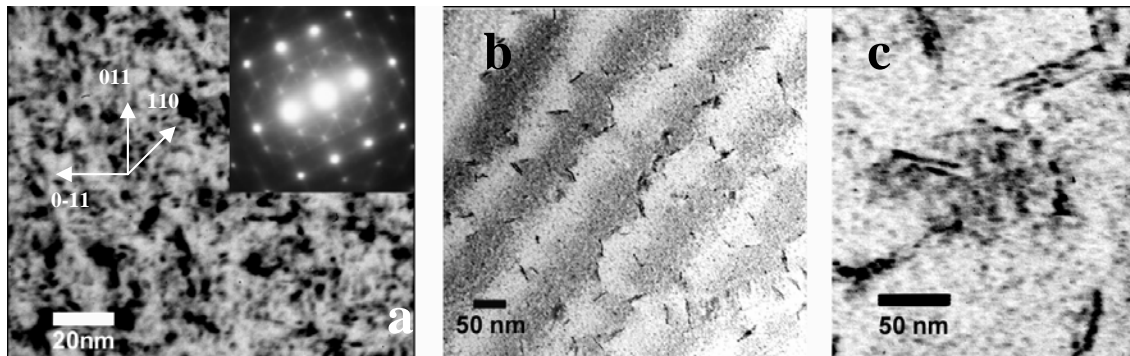


Figura 4.25 – (a) Imagem obtida de uma região espessa de uma amostra implantada com uma fluência de $1,3 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ a 150°C . (b) Defeitos $\{311\}$ formados após implantação de He em uma fluência de $1,5 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ a 300°C . (c) Defeitos $\{311\}$ planares formados a partir de defeitos $\{311\}$ individuais. Amostra implantada com uma fluência de $2,0 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ a 300°C . Todas as imagens foram obtidas em condição de feixe fraco e campo escuro (-g,3g) com $g=0-22$.

De maneira geral, implantações a baixas energias levam à formação de um sistema de bolhas esféricas e defeitos lineares semelhantes aos observados em implantações a 40keV . As características do sistema de bolhas e defeitos também dependem da temperatura de implantação. Além disso, os novos resultados mostram que também existe uma dependência com a fluência de implantação.

Capítulo 5 – Discussão dos resultados experimentais

Os resultados experimentais descritos no capítulo 4 mostram que a nucleação e crescimento de bolhas de He e de defeitos estendidos são fenômenos complexos, dependentes dos parâmetros da implantação iônica e do tratamento térmico. Neste capítulo, os resultados serão discutidos em termos dos mecanismos atômicos relacionados com a nucleação e com o crescimento dos sistemas de bolhas e de defeitos estendidos.

5.1 Aprisionamento de impurezas metálicas

Como já foi comentado na introdução, a formação de nanocavidades induzidas por implantação iônica de He em Si seguida de recozimentos a altas temperaturas é um processo alternativo para o aprisionamento de impurezas metálicas que degradam a performance de dispositivos microeletrônicos. Neste sentido, as aplicações da implantação de He em Si objetivam: i) otimizar o processo de aprisionamento de impurezas, ii) evitar a formação de defeitos estendidos na matriz fora da região de sacrifício do substrato e iii) minimizar custos de processo implicando na diminuição das fluências de implantação. Para satisfazer o primeiro ponto é necessário produzir um sistema condensado de nanocavidades, maximizando a área total de interface cavidade-matriz, pois é justamente nestas interfaces que ocorre a absorção química de impurezas metálicas. Para satisfazer o segundo ponto, é necessário controlar o processo de formação de bolhas evitando, por exemplo, a formação de bolhas planas que atuam como centros de nucleação de discordâncias, as quais podem se propagar por distâncias de até 10 μ m no interior do cristal [6]. Por fim, a minimização de custos reduzindo a fluência de implantação se contrapõe aos dois primeiros requisitos levando à formação de um sistema diluído de bolhas planas. Dessa forma, a introdução do processo de implantação a quente ($T_i > T_{amb}$) está sendo proposta neste trabalho como uma alternativa para evitar a formação de bolhas planas e suas conseqüências deletérias ao material. A formação e evolução de sistemas de cavidades através de implantações em diferentes temperaturas de substrato são um dos pontos centrais do presente trabalho e serão discutidas em detalhes nas próximas seções.

Entretanto, nesta seção, consideraremos um segundo efeito deletério observado em implantações de He em Si, denominado na literatura de efeito $R_p/2$. Este efeito foi inicialmente detectado por Tamura et al. [45] em estudos da formação de zonas de aprisionamento de impurezas através da implantação de íons pesados (C, F, Si, Cu, etc.). Como já foi mencionado no capítulo 2, as colisões elásticas de íons pesados com átomos da matriz podem provocar o deslocamento destes átomos em relação as suas posições na rede cristalina. O momentum destes átomos deslocados tem uma maior componente média na direção de incidência do feixe de íons. Assim, ocorre uma separação espacial dos defeitos pontuais, levando a um acúmulo de vacâncias na região do $R_p/2$. Tais vacâncias podem se combinar formando complexos mais estáveis que, como as cavidades, também são centros de aprisionamento para impurezas que se localizam em uma região não desejada do material. Pelo fato do He ser um dos elementos mais leves da tabela periódica, a implantação deste elemento foi considerada como uma alternativa bastante promissora para a tecnologia do aprisionamento de impurezas, uma vez que sua seção de choque para colisões elásticas na região do $R_p/2$ é muito menor do que a de outros elementos.

Entretanto, os nossos dados experimentais (figura 4.1) mostraram que o fenômeno de aprisionamento de impurezas na região do $R_p/2$ também pode ocorrer em implantações de He [7]. Este resultado foi considerado surpreendente e motivou uma investigação mais detalhada dos efeitos relacionados com implantações de He em Si, os quais foram comparados aos efeitos produzidos por implantações de Si^+ em Si realizadas a 3,5MeV.

Para discutir o aprisionamento de impurezas em termos da separação espacial de defeitos pontuais decorrente da implantação do He no Si pode-se fazer as seguintes considerações: i) no caso de implantação de Si^+ com energias de 3,5MeV, os centros aprisionadores de impurezas na região de $R_p/2$ são considerados como aglomerados de vacâncias que resultaram do excesso de vacâncias causado pela separação espacial dos defeitos [45]. Na região entre a superfície da amostra e o alcance projetado (R_p), simulações com o programa TRIM 98 predizem um excesso de vacâncias de 0,182 por íon de Si implantado. Cabe ressaltar que estas simulações se aplicam apenas para o caso de implantações em direção aleatória. ii) o mesmo cálculo para o caso de implantações de He a 40keV resulta em um excesso de vacâncias de 0,015 por íon implantado. iii) Contudo, normalizando o excesso de vacâncias pela extensão da região onde elas se distribuem (i.e.

pelo valor de R_p de cada caso), pode-se definir as razões $\alpha = V_e/x_j$, onde V_e é o n° de vacâncias em excesso e x_j é a extensão da região rica em vacâncias. Assim obtém-se $\alpha_{Si} = 8,10 \times 10^{-6}$ vacâncias em excesso/ion/Å e $\alpha_{He} = 4,37 \times 10^{-6}$ vacâncias em excesso/ion/Å respectivamente. iv) Considerando fluências de implantação típicas, $\phi_{Si} = 0,5 \times 10^{16}$ He/cm² e $\phi_{He} = 0,8 \times 10^{16}$ He/cm², obtemos para a razão efetiva de vacâncias em excesso um valor de $\alpha_{He}\phi_{He}/\alpha_{Si}\phi_{Si} \approx 0,8$. Destes argumentos podemos inferir que implantações de He e Si apresentam valores de excesso de vacâncias semelhantes, fato que sugere que o fenômeno de aprisionamento de impurezas observado em ambos os casos deve ter a mesma natureza. Considerando agora o caso de implantação de He na fluência limite ($\phi \approx 0,5 \times 10^{16}$ cm⁻²) para a formação de bolhas a 40keV, onde não se observa o aprisionamento de impurezas na região de $R_p/2$, obtém-se um valor de $\alpha_{He}\phi_{He}/\alpha_{Si}\phi_{Si} \approx 0,5$. Isto significa que existe um limite inferior para a produção de um excesso de vacâncias que resulte na formação de centros de aprisionamento de impurezas, sendo este limite dependente da fluência de implantação. Contudo, os mesmos cálculos realizados para o caso de implantações canalizadas (neste caso usando simulações baseadas no programa cristal-TRIM[♦]) resultaram numa razão efetiva de vacâncias em excesso de $\alpha_{He}\phi_{He}/\alpha_{Si}\phi_{Si} \approx 0,16$. Este é um valor inferior ao do caso limiar, mas mesmo assim, ocorre o aprisionamento de impurezas na região de $R_p/2$ (Fig. 4.7).

As estimativas feitas acima com base nos fatos experimentais e nos cálculos da razão efetiva de vacâncias em excesso, considerando processos de colisões binárias, se mostram inconsistentes pois se observa o aparecimento do aprisionamento de impurezas na região de $R_p/2$ mesmo para situações abaixo do caso limite. Assumindo que os cálculos estejam corretos, os resultados nos forçam a procurar explicações alternativas para este fenômeno relacionado às implantações de He em Si.

Uma possibilidade é tentar explicar o aparecimento de defeitos na região do $R_p/2$ em termos do fenômeno de formação de bolhas durante tratamentos térmicos a altas temperaturas. Como foi demonstrado nas medidas de perda de He (figura 4.5 e 4.6), os átomos de He começam a permear pela amostra e evaporar na superfície tanto durante as implantações como durante os tratamentos térmicos a temperaturas acima de 400°C. Isto

[♦] POSSELT, M.; LEBEDEV, A. resultados não publicados.

significa que, quer durante as implantações como durante os primeiros segundos do recozimento, alguns destes átomos de He podem ser aprisionados em pequenos aglomerados de vacâncias na região do $R_p/2$, evitando que os mesmos se dissolvam e dando origem a centros de aprisionamento de átomos de Cu, explicando-se assim a possibilidade de haver aprisionamento de impurezas mesmo quando ocorre uma produção de vacâncias menor do que o valor limiar estimado acima.

Por fim, os resultados experimentais (ver Fig.. 4.1) relacionados com as implantações a uma temperatura de 350°C mostram que, diferentemente do caso de $T_i=T_{\text{amb}}$, o perfil de distribuição de impurezas de Cu apresenta um único pico e se encontra localizado na região onde se formam as bolhas. Uma inspeção mais detalhada no sistema de cavidades produzidos através de implantações a temperatura ambiente $T_i=T_{\text{amb}}$ ou a $T_i=350^\circ\text{C}$ seguida de tratamentos térmicos a 800°C por 600s mostra características distintas para cada caso. No caso das implantações a $T_i=T_{\text{amb}}$ a distribuição em tamanho das cavidades é bimodal, com as cavidades maiores apresentando um raio médio de 10nm e as menores com raio médio de 4nm. No caso das amostras implantadas a $T_i=350^\circ\text{C}$ o sistema é mono-modal com valores de raio médio de 3.6nm.

As observações acima sugerem que os átomos de He, ao estabilizarem complexos He_mV_n , desempenham um papel deletério favorecendo o aprisionamento de impurezas na região do $R_p/2$. Por outro lado, também é demonstrado que a temperatura de implantação afeta de forma significativa tanto o aprisionamento de impurezas metálicas como a morfologia do sistema de bolhas. Estas diferenças serão analisadas nas próximas seções em termos da nucleação e crescimento do sistema de bolhas em função da temperatura de implantação.

5.2 Efeitos da temperatura de implantação

Como foi mencionado acima, a temperatura de implantação pode afetar significativamente a morfologia do sistema de cavidades. Os principais parâmetros morfológicos são a distribuição em tamanho (ver, e.g. Fig.. 4.12) e a densidade de cavidades (expressa em unidades de número de cavidades por unidade de área). Neste sentido foram feitas observações de TEM em amostras do tipo P-TEM, as quais

possibilitaram uma observação direta do sistema de cavidades desde que se considere uma espessura total de amostra suficientemente grande para englobar toda a região onde se formam as bolhas. Com base nestes dados calculamos um parâmetro mais geral que é o volume total do sistema de cavidades por unidade de área. Este parâmetro será denominado de volume livre e será expresso em termos do número de átomos de Si que estariam ocupando o mesmo volume considerando a densidade nominal do Si cristalino ($5,0 \times 10^{22}$ Si/cm³). O volume livre do sistema de cavidades após recozimento a 800°C, considerando diferentes temperaturas de implantação é apresentado na figura 5.1.

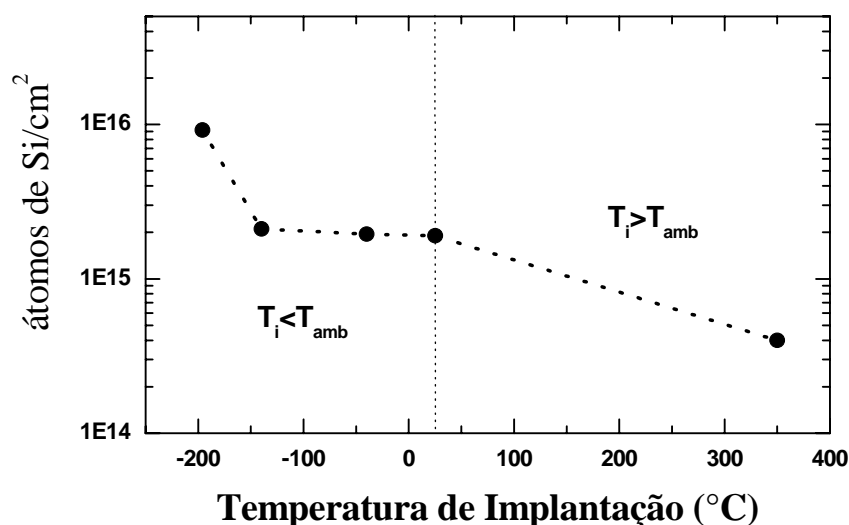


Figura 5.1 – Volume livre do sistema de cavidades expresso como o número de átomos de silício deslocados de sua posição de equilíbrio durante o processo de formação de bolhas. Estes dados foram obtidos após recozimentos a 800°C de amostras implantadas a 1×10^{16} He/cm² com energia de 40 keV.

Esta figura mostra que o volume livre de amostras implantadas varia em aproximadamente 25 vezes quando se compara os valores para as implantações a $T_i = -196^\circ\text{C}$ e a $T_i = 350^\circ\text{C}$. Além disso, a morfologia das cavidades também é diferente. Para $T_i < T_{amb}$, após tratamento térmico a 800°C, observa-se à formação de um sistema de grandes cavidades esféricas com distribuições em tamanho apresentando características bastante distintas (Fig. 4.12). Por outro lado, para $T_i > T_{amb}$, pequenas bolhas esféricas são formadas (Fig 4.18) levando a um sistema de volume livre bem menor. Estas diferenças indicam que os mecanismos de nucleação e crescimento das bolhas devem ser distintos.

As discussões a seguir serão feitas considerando separadamente o intervalo de

baixas temperaturas ($T_i \leq T_{amb}$) e o de altas temperaturas ($T_i > T_{amb}$).

Baixas temperaturas ($T_i < T_{amb}$)

Podemos discutir a formação e evolução de bolhas de He no intervalo de temperatura de implantação entre -196°C e T_{amb} em termos da interação entre átomos de He e defeitos pontuais. A formação de defeitos ocorre via colisões elásticas (poder de freamento nuclear), que podem desencadear uma reação onde os primeiros átomos deslocados podem colidir com outros átomos da matriz levando à criação de uma cascata de colisões. A duração típica deste fenômeno é da ordem de 10^{-12} a 10^{-14} s. Após este período, o sistema atinge o equilíbrio térmico, mas apresenta defeitos estruturais na forma de defeitos pontuais ou de pequenos complexos de átomos intersticiais ou de vacâncias. Nesta etapa a microestrutura apresenta um processo de evolução térmica que depende da temperatura da amostra e de suas condições iniciais em termos de defeitos existentes. No caso de $T_i = -196^\circ\text{C}$, o número resultante de átomos deslocados após a implantação é bastante alto, fato que resulta numa fração de íons decanalizados (expresso em termos do parâmetro $\chi_{[100]}$, ver Fig. 4.8) que se aproxima do nível de uma matriz amorfa ($\chi_{[100]} = 100\%$). Com o aumento da temperatura do alvo, observamos que o valor de $\chi_{[100]}$ diminui até um mínimo de $\approx 10\%$, correspondente a uma amostra implantada a $T_i \approx T_{amb}$. Este comportamento se deve à recombinação de átomos intersticiais com vacâncias durante a implantação. Este fenômeno é denominado de recozimento dinâmico e depende diretamente da mobilidade dos defeitos pontuais que, por sua vez, é determinada pela temperatura da matriz. Observações por TEM mostram que, para todos os casos onde $T_i \leq T_{amb}$ não ocorre a formação de bolhas durante a implantação. Porém, após um tratamento térmico a 400°C por 600s, um sistema de bolhas planas pode ser observado, sendo suas características dependentes da temperatura de implantação.

A evolução térmica dos danos estruturais também foi analisada por RBS/C para a temperatura de 400°C . Nesta temperatura de recozimento as amostras implantadas na faixa de $-140 \leq T_i \leq -70^\circ\text{C}$ apresentam um aumento do valor de $\chi_{[100]}$ como ilustrado na figura 4.9. Em geral, se espera que, mediante tratamento térmico a mais alta temperatura ocorra uma

relaxação do sistema de defeitos. Contudo o que está sendo observado é um comportamento oposto (recozimento reverso). Este aumento de $\chi_{[100]}$ só pode ser explicado através da formação de campos de tensão e/ou de deslocamento por átomos da matriz. Observações por TEM mostram que ocorre a formação de bolhas planas devido à presença de um contraste de deformação elástica acentuado, como ilustrado no detalhe apresentado na figura 4.10b. É razoável, portanto, atribuir o aumento de $\chi_{[100]}$ ao processo de formação das bolhas planas. Isto também significa que a formação das bolhas ocorreu num regime de baixo suprimento de vacâncias pois, caso contrário, não haveria a formação de uma estrutura superpressurizada a ponto de deformar elasticamente a matriz. Além disso, também se pode especular que, devido à alta pressão, também pode ocorrer a ejeção de átomos intersticiais proporcionando assim um aumento de volume na cavidade contendo o gás. O mecanismo de formação deste tipo de bolha ainda não está completamente elucidado. Contudo, se especula que estas bolhas se formem a partir da migração e coalescência de pequenos complexos He_mV_n . Alternativamente, também é possível que as bolhas planas se originem da aglomeração de átomos de He em sítios tetraédricos adjacentes, uma vez que tais estruturas abaixam a energia livre de átomos de He em solução sólida. A evolução da morfologia do sistema de bolhas para o intervalo de temperaturas de implantação entre -140 e -40°C, em função da temperatura de recozimento entre 400 e 800°C, é apresentado de forma qualitativa na figura 5.2.

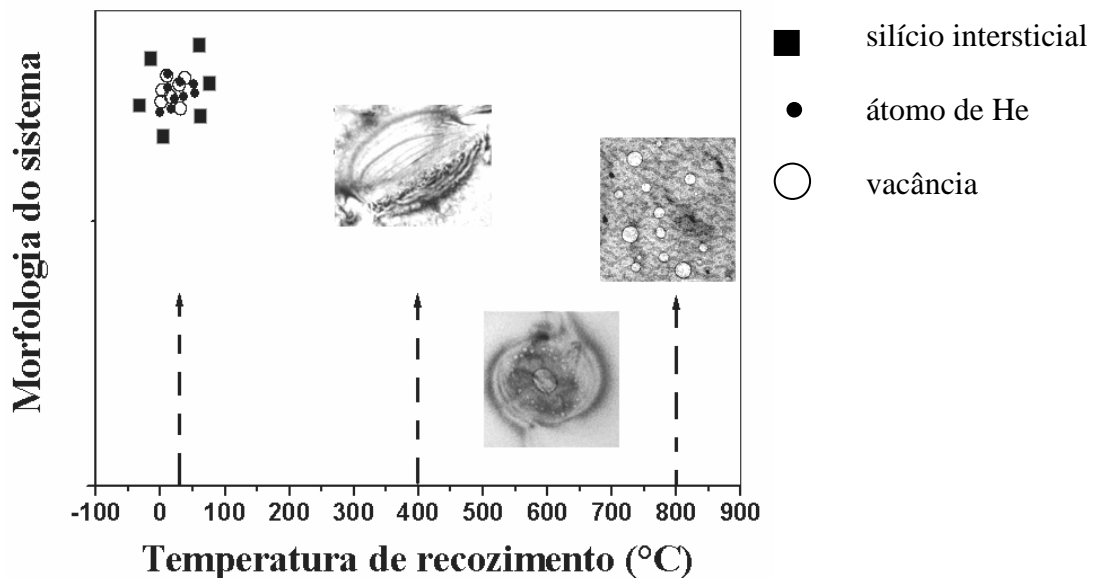


Figura 5.2 - Esquema ilustrativo da evolução do sistema de bolhas em função da temperatura de recozimento.

Embora existam algumas diferenças na distribuição em tamanho das bolhas (ver Fig. 4.12), cabe ressaltar que estes sistemas apresentam o mesmo valor de volume livre após um recozimento a 800°C por 600s.

A figura 5.1 mostra que o volume livre do sistema implantado a -196°C é aproximadamente cinco vezes maior do que o das amostras implantadas a temperaturas entre -140 a -40°C. Isto significa que provavelmente a formação das bolhas se dê por um mecanismo diferente. Neste caso, as medidas de RBS/C mostraram que o acúmulo de danos durante a implantação é bem maior. Além disso, a evolução dos danos também apresenta um comportamento distinto, como realçado na figura 5.3 que reproduz, em parte a figura 4.9. Esta figura mostra que parte dos danos (região hachurada) responsáveis pelo comportamento de $\chi_{[100]}$ são aniquilados durante o tratamento térmico a 400°C por 600 s.

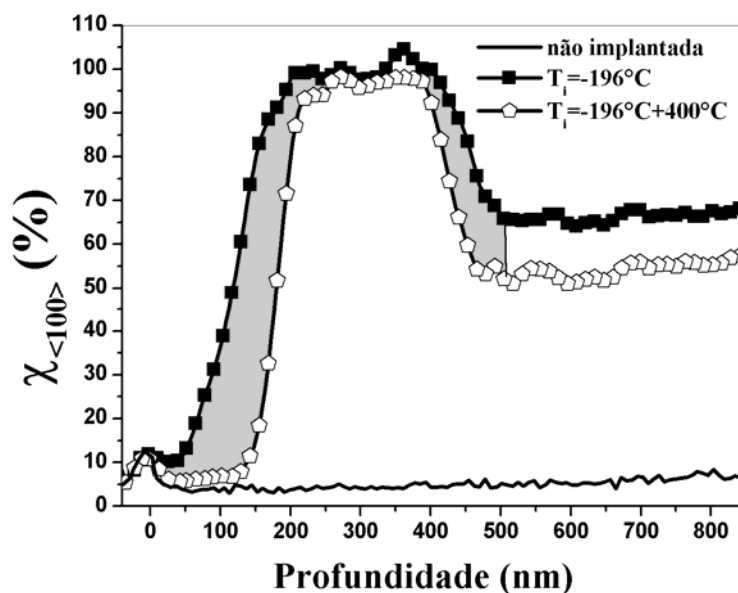


Figura 5.3 - Espectros de RBS/C de amostras implantadas a - 196°C e recozidas a 400°C por 600s. A região hachurada representa a região onde os danos foram recozidos.

A redução da largura do perfil de danos foi próxima a 200nm. Assim, podemos excluir a possibilidade da região recuperada ser considerada amorfa. O principal argumento para isto decorre do fato de que o processo de recristalização epitaxial do Si tem uma evolução camada por camada com uma energia de ativação de 2,7 eV e uma velocidade de recristalização bem definida e dependente da temperatura. Para a temperatura de 400°C a

velocidade prevista é menor do que 0,1nm/min, que é um fator pelo menos 100 vezes menor do que o observado experimentalmente. O comportamento observado pode ser interpretado como se o sistema apresentasse duas regiões distintas: uma região cristalina porém danificada localizada na periferia, a qual se recupera durante o tratamento térmico, e uma região amorfa na zona central, que fica bem delimitada após o tratamento térmico. Observações por TEM em amostras P-TEM revelaram que ocorreu a formação de bolhas planas, provavelmente localizadas na região periférica. Recozimentos a 800°C por 600 s levam a formação de um sistema de bolhas esféricas com volume livre cinco vezes maior do que no caso das amostras implantadas no intervalo entre -140 a -40°C. Este aumento de volume livre pode ser interpretado como uma decorrência do fato de que a recristalização da camada amorfa acarreta a formação de um excesso de vacâncias (em parte capturadas pelas bolhas), uma vez que a densidade da fase amorfa é cerca de 4% menor do que a fase cristalina.

Assim, concluímos que no intervalo de temperaturas de implantação entre $T_i = -196^\circ\text{C}$ a $T_i = T_{\text{amb}}$ recozimentos a 400°C levam à formação de dois tipos de sistemas de bolhas. Para $T_i = -196^\circ\text{C}$ não existe um processo de recozimento reverso e o sistema de bolhas formado após o recozimento a 800°C por 600s apresenta um volume livre significativamente maior, provavelmente devido ao suprimento de vacâncias proporcionado pela recristalização da fase amorfa. Para $-140^\circ\text{C} \leq T_i \leq -40^\circ\text{C}$ se observa a formação de bolhas planas superpressurizadas que só podem ser explicadas considerando-se um suprimento limitado de vacâncias.

Alta temperatura de implantação ($T_i > T_{\text{amb}}$)

Diferentemente do regime de baixas temperaturas, para $T_i > T_{\text{amb}}$, ocorre à formação de um sistema de pequenas bolhas esféricas durante a implantação. A distribuição em tamanho destas bolhas é mono-modal com uma dispersão relativamente pequena sem que se observe contraste de campo elástico nas imagens de TEM. Com o aumento da T_i , o raio médio do sistema de bolhas aumenta. Além disso, também se observa um aumento no valor $\chi_{[100]}$. A figura 5.4 mostra a evolução do comportamento de $\chi_{[100]}$ para todos os valores de T_i estudados neste trabalho. O decréscimo de $\chi_{[100]}$ em função de T_i no intervalo entre -

196°C a T_{amb} ilustra bem o comportamento esperado de recozimento dinâmico dos danos. Por outro lado, para $T_i > T_{amb}$, $\chi_{[100]}$ cresce com o aumento de T_i , caracterizando um comportamento de recozimento reverso de danos durante as implantações. Contudo, isto não significa que o processo de recozimento dinâmico de danos tenha deixado de acontecer. Provavelmente, o que esteja acontecendo é a formação de aglomerados He_mV_n suficientemente estáveis de modo a impedir que a recombinação entre intersticiais e vacâncias venha a dissolver o complexo. Nesse sentido, a diminuição de $\chi_{[100]}$ não pode continuar. O que se observa é um aumento de $\chi_{[100]}$ com o aumento de T_i . Este comportamento só pode ser entendido em termos da formação do sistema de bolhas e defeitos de caráter intersticial. Contudo, como o recozimento dinâmico de danos continua atuando, a formação de bolhas e de defeitos deve ocorrer numa situação de suprimento limitado de vacâncias.

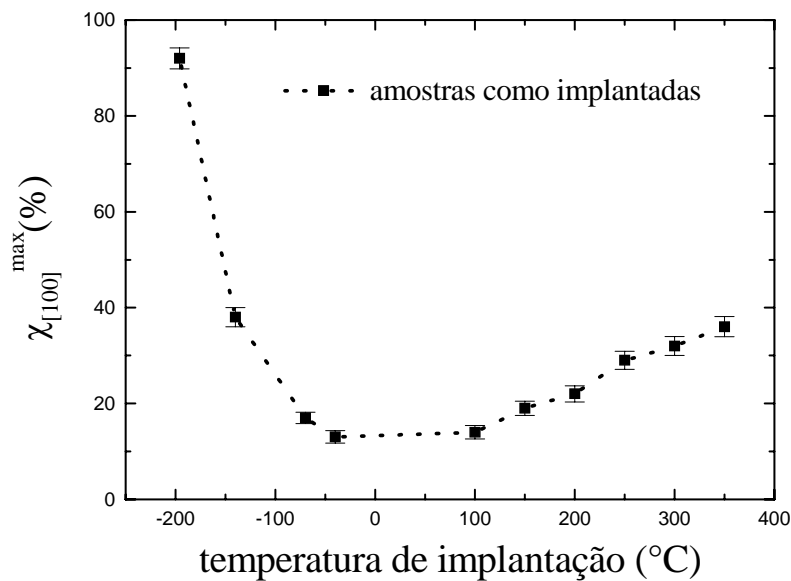


Figura 5.4 - Fração de íons decanalizados em função da temperatura de implantação para amostras como implantadas.

Na situação de equilíbrio termodinâmico, a pressão de gás no interior de uma bolha é dada por $p=(2\gamma/r)$, onde γ é a energia livre de interface e r é o raio da bolha. Para silício, valores aceitáveis de γ são da ordem de 1 a 2 N/m. Assim, para uma bolha de 1 nm de raio a pressão de gás é da ordem de 2GPa, o qual é um valor que se aproxima do limite de estabilidade mecânica do silício. Portanto, a incorporação de novos átomos de He em uma

pequena bolha pode acarretar um aumento de pressão suficiente para romper o limite de estabilidade mecânica forçando um aumento de volume causado pela emissão de átomos auto-intersticiais. Com o aumento da temperatura de implantação, provavelmente a nucleação de complexos He_mV_n torna-se mais difícil. Isto significa que menos complexos He_mV_n são criados e, portanto, os novos átomos de He que estão sendo implantados tendem a se incorporar nos complexos já existentes. O resultado é a formação de estruturas superpressurizadas que relaxam pela emissão de átomos intersticiais. Como consequência, o tamanho médio das bolhas aumenta concomitantemente com o valor de $\chi_{[100]}$. Este comportamento está ilustrado nas figuras 4.17 e 4.19.

O processo de formação de bolhas descrito acima dá origem a uma grande quantidade de átomos auto-intersticiais em solução na rede cristalina. Entretanto, como a entalpia de solução é relativamente alta [46], o sistema tende a minimizar sua energia interna formando defeitos estendidos. As nossas observações de TEM (ver Fig. 4.15) apresentam um contraste na forma de pequenas estruturas lineares. Além disso, análises por difração de área selecionada mostram que o aparecimento de reflexões extras no padrão de difração correspondente a região da amostra contendo defeitos. A figura 5.5a ilustra o padrão de difração obtido no eixo de zona (311) para uma mostra implantada a 350°C. A figura 5.5b foi obtida utilizando-se filtros de tratamento de imagem para realçar as reflexões extras observadas na figura 5.5a. A figura 5.5c é o resultado de uma simulação do padrão de difração de defeitos {311} obtidos por Takeda et al. [31]. Como se pode observar, existe uma correspondência exata entre o padrão de difração experimental e o simulado. Portanto, concluímos que as estruturas lineares observadas correspondem a defeitos {311}, os quais apresentam uma configuração regular e periódica como ilustrado na figura 5.5d. Com o aumento de T_i bolhas maiores são formadas, acarretando em um número maior de átomos auto-intersticiais disponíveis na matriz para a formação de defeitos {311} maiores.

Após tratamento térmico a altas temperaturas, distintos regimes são observados. Para o caso onde $T_i \leq 250^\circ\text{C}$, se observa a aniquilação do sistema de bolhas e defeitos após tratamento térmico a 800°C por 600s (ver Fig. 4.17 e 4.19). Por outro lado, para $T_i > 250^\circ\text{C}$, cavidades esféricas e anéis de discordância são observados após tratamento térmico nas mesmas condições anteriores. Assim cada um dos intervalos será discutido separadamente.

Para o caso onde $T_i \leq 250^\circ\text{C}$ ($\chi_{[100]} \approx 18\%$), os defeitos {311} formados durante a

implantação possuem um comprimento médio entre 8 e 10nm. Segundo o modelo atômico do defeito {311} proposto por Takeda et al. [47], o número de átomos de Si incorporados ao defeito é de $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Considerando que a largura típica destes defeitos é de 40 \AA , podemos estimar uma quantidade de aproximadamente 10^2 átomos intersticiais de silício por defeito com comprimento de 10nm. Por outro lado, o número de átomos intersticiais criados pela formação de uma bolha com raio de 0.8nm é também de $\approx 10^2$.

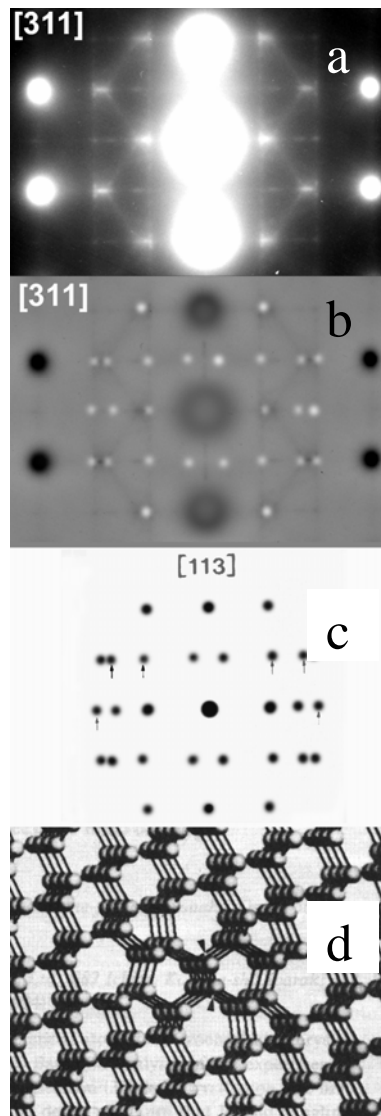


Figura 5.5 – (a) padrão de difração experimental obtido de uma amostra implantada a 40keV. (b) Imagem do padrão de difração apresentado em (a) tratada com filtros digitais. (c) Simulação obtida do trabalho de Takeda et al. [31]. (d) Modelo tridimensional da estrutura destes defeitos.

Considerando que os defeitos {311} se localizam na mesma região onde as bolhas são formadas, parece razoável supor que, durante os tratamentos térmicos a altas temperaturas, os átomos de Si resultantes da dissolução destes defeitos venham preencher as cavidades. Este comportamento depende da configuração inicial do sistema de defeitos e de bolhas, a qual varia com a temperatura de implantação.

Defeitos {311} são instáveis frente tratamentos térmicos a temperaturas em torno de 600°C [35]. Simultaneamente à dissolução dos defeitos {311} se observa a formação de anéis de discordância. Li et al. [33] mostrou que parte dos auto-intersticiais de silício provenientes da dissolução dos defeitos {311} são responsáveis pela formação de anéis de discordância em temperaturas em torno de 800°C. Dessa maneira, é razoável assumir que a dissolução do sistema de cavidades se deve à dissolução dos defeitos {311}. Com o aumento da temperatura de recozimento, ao mesmo tempo que os átomos de He escapam das bolhas, os auto-intersticiais de silício decorrentes da dissolução dos defeitos {311} preenchem as cavidades aniquilando ambos os sistemas.

Entretanto, no caso onde $T_i > 250^\circ\text{C}$, o acúmulo de danos na matriz é maior chegando a $\chi_{[100]} \approx 37\%$ no caso onde $T_i = 350^\circ\text{C}$. Em comparação com o caso anterior ($T_i \leq 250^\circ\text{C}$), o nível de danos cresce por um fator dois (ver Fig. 4.17). Por outro lado, o número médio de átomos intersticiais de silício criados de maneira a acomodar uma bolha com 3.6nm de raio é da ordem de 10^3 o que corresponde a um defeito {311} com 1 μm de comprimento ou a um grande número de defeitos menores. Defeitos {311} com dimensão da ordem de 1 μm não são observados. O que se observa são defeitos {311} com comprimento de até 15nm. Após recozimentos a 800 °C, ao mesmo tempo em que o nível de danos decresce para $\chi_{[100]} \approx 10\%$, o raio médio da distribuição de bolhas é reduzido para 2.8nm. Assim, podemos concluir que uma fração dos átomos auto-intersticiais produzidos pela dissolução dos defeitos {311} durante tratamento térmico se recombina com as cavidades, levando à uma redução do raio médio da distribuição. A fração de átomos auto-intersticiais que não interage com as cavidades pode vir a se reagrupar dando origem a anéis de discordância (ver detalhe na Fig. 4.20c).

Desta forma, concluímos que no intervalo de temperaturas de implantação onde $T_i > T_{\text{amb}}$ pequenas bolhas esféricas são formadas durante a implantação. Juntamente com a formação de bolhas observa-se a formação de defeitos estendidos de caráter intersticial.

Estes foram identificados como sendo defeitos {311} resultantes do processo de formação das bolhas. Com o aumento da T_i , bolhas maiores são formadas resultando na formação de defeitos {311} maiores. Frente tratamentos térmicos dois regimes são observados. No primeiro, onde $T_i > 250^\circ\text{C}$, a dissolução dos defeitos estendidos leva à aniquilação do sistema de cavidades. No segundo ($T_i > 250^\circ\text{C}$) se observa apenas a redução do raio médio devido à interação com o sistema de defeitos, e a formação de anéis de discordância.

5.3 – Implantações de He a 15 keV: efeito da superfície

Os resultados experimentais mostraram que a superfície desempenha um papel fundamental na concentração de He retido nas amostras (ver Fig. 4.22). Contudo, cabe ressaltar que as características morfológicas do sistema de bolhas implantadas a 15keV são semelhantes às observadas para amostras implantadas a 40keV. Em ambos os casos um sistema de pequenas bolhas esféricas é formado com raio em torno de 2nm para amostras implantadas a 300°C e 0.8nm para amostras implantadas a 150°C . Em todas as fluências de implantação, bolhas maiores são formadas quando $T_i = 300^\circ\text{C}$, concordando com o comportamento observado nas amostras implantadas a 40keV. Isto mostra que a proximidade com a superfície não afeta a forma e o tamanho das bolhas.

Por outro lado, a concentração de He retido nas amostras é fortemente influenciada pela energia de implantação. Observa-se que amostras implantadas a temperatura ambiente com uma energia de 15keV retém 80% menos He do que amostras implantadas a 40keV na mesma temperatura. Também foi observado que o fenômeno ocorre durante a implantação, visto que amostras diferentes medidas com um mês de diferença apresentaram os mesmos resultados. Desta maneira, como primeira aproximação, é razoável assumir que a perda de uma quantidade significativa de He irá ocorrer se o comprimento de difusão for próximo do alcance projetado dos átomos de He. Esta condição pode ser expressa por $R_p \approx (D_{\text{He}} \Delta t)^{1/2}$, onde D_{He} é o coeficiente de difusão efetivo de átomos de He e Δt é o tempo. Para o caso de implantações a 15keV em uma fluência de $2 \times 10^{16} \text{He}/\text{cm}^2$, por exemplo, o $R_p \approx 180 \text{nm}$ e $\Delta t \approx 4 \text{h}$. Assim obtemos um valor de $D_{\text{He}} \approx 10^{-17} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Usando os parâmetros de difusão térmica obtidos da referência [16] para o sistema He-Si ($D_0 = 7.6 \times 10^{-7} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ e energia de ativação de $E_a = 0,80 \text{eV}$), obtemos um valor para D_{He} que pode ser correlacionado a

temperatura de $\approx 100^\circ\text{C}$. No entanto, é esperado que os átomos de He estejam aprisionados por defeitos, o que deve reduzir de forma significativa sua difusividade, de acordo com observações experimentais de que a perda de He não ocorre a temperatura ambiente [16]. Assim, os presentes resultados sugerem que a perda de He deve estar conectada com um mecanismo de difusão aumentada por irradiação. É importante ressaltar que estes resultados são contrários aos apresentados na referencia [9] onde 100% de retenção é reportada. Para a mesma temperatura de implantação, o aumento da perda de He com o aumento da fluência de implantação e os resultados de RBS/C, os quais mostram um crescimento da fração de íons decanalizados com a fluência, reforçam este idéia.

Finalmente, cabe ressaltar que, para o caso de implantações a 15keV, as dimensões das bolhas e dos defeitos {311} são semelhantes aos observados para as implantações a 40keV. Contudo, para um mesmo valor de T_i , o aumento da fluência de implantação induz um aumento no valor de $\chi_{[100]}$ tendendo para uma saturação. Isto indica que, provavelmente, o acúmulo de defeitos é limitado pela perda de He durante a implantação. O aumento da temperatura de implantação ($T_i=300^\circ\text{C}$) leva à formação de defeitos {311} planares (*ribbon like defects*) quando a fluência é maior ou igual a $1,5 \times 10^{16} \text{He}/\text{cm}^2$. A formação destes defeitos {311} planares pode se dar tanto através de crescimento direto num regime de alta densidade de intersticiais [31] como pela coalescência de defeitos {311} isolados [♦]. Atualmente não podemos inferir qual é o mecanismo dominante. De qualquer modo, o que se pode concluir é que a temperatura e a fluência de implantação influenciam na morfologia dos defeitos {311}. Este tema deve ser ainda melhor estudado.

[♦] CARPENTER, R. W.; CHEN, Y. L.; KIM, M. J.; BARRY, J. C. Advances in the microscopy of processed semiconductors - nanospectroscopy. *Institute of physics conference series*, v. 100, p. 543-550, 1989

Capítulo 6 - Conclusões

O estudo da formação de cavidades induzidas pela implantação de He tanto em silício cristalino como em outros semicondutores é um tema de interesse atual que está correlacionado a diversas aplicações na tecnologia de dispositivos microeletrônicos. O presente trabalho apresenta um estudo sistemático dos efeitos da temperatura de implantação sobre a nucleação e a evolução térmica de sistemas de bolhas de He e de defeitos estendidos em silício cristalino. Trata-se de um estudo pioneiro onde são introduzidos vários conceitos novos. Os resultados experimentais foram obtidos com o emprego das técnicas de espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford em condição de canalização (RBS/C), análise por recuo elástico (ERDA), espectroscopia por emissão de íons secundários (SIMS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

O primeiro ponto estudado foi o efeito da temperatura de implantação de He em Si sobre o aprisionamento de impurezas de Cu, considerando diversas condições de implantação. O perfil de concentração em função da profundidade para as impurezas de Cu foi medido por SIMS e os resultados foram correlacionados com características da microestrutura com base no perfil de distribuição de danos em função da profundidade medido por RBS/C e pela caracterização de defeitos estendidos e de cavidades observados por TEM. Foi determinado que as implantações de He seguidas de tratamentos térmicos a 800°C por 600s causam a formação de sistemas de nanocavidades contendo átomos de He (i.e. bolhas) e provocam a formação de defeitos estendidos na matriz de Si (geralmente anéis de discordâncias) numa região próxima do alcance projetado (R_p) dos íons de He. Tanto as cavidades como os defeitos estendidos podem ser considerados como centros de aprisionamento de impurezas. Para o caso de implantações com substrato mantido a temperatura ambiente seguida de um recozimento a 800°C por 600s, foi observado que o aprisionamento de impurezas ocorre tanto na região de R_p (onde se formam bolhas e defeitos), como também numa região a uma profundidade próxima a $R_p/2$. Por outro lado, implantações realizadas com o substrato aquecido a uma temperatura de 350°C e também seguida de um recozimento a 800°C por 600s apresenta apenas o aprisionamento de impurezas na região onde se formam as bolhas. Com base numa análise detalhada considerando i) as características da microestrutura resultante após as implantações e os

tratamentos térmicos, ii) o comportamento dos átomos de He na matriz de Si tanto durante as implantações (efeitos de difusão auxiliada pela irradiação) como após os tratamentos térmicos (efeitos de permeação) e iii) estimativas do perfil de distribuição em profundidade de defeitos pontuais (átomos intersticiais e vacâncias) realizadas considerando apenas os efeitos de colisões binárias, foi possível chegar às seguintes conclusões:

- a natureza dos centros de aprisionamento de impurezas na região de $R_p/2$ foi identificada como decorrente da formação de aglomerados de vacâncias.
- a fluência mínima para a ocorrência do aprisionamento de impurezas na região de $R_p/2$ é de $5 \times 10^{15} \text{He/cm}^2$ para implantações a temperatura ambiente em direção aleatória. Implantações com fluência de $\phi \approx 0,8 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ realizadas em direção canalizada produzem menos vacâncias em excesso na região de $R_p/2$ do que as produzidas no caso de implantações na dose limiar e, mesmo assim, as implantações canalizadas não evitam a manifestação do efeito de aprisionamento de impurezas na região de $R_p/2$. Portanto, pode-se concluir que o efeito $R_p/2$ não depende apenas da quantidade de vacâncias em excesso, mas também da estabilidade térmica dos aglomerados de vacâncias.
- a estabilidade dos aglomerados de vacâncias é influenciada pela absorção de átomos de He que estão permeando pela amostra durante a implantação (difusão auxiliada pela radiação) ou durante tratamentos térmicos a temperaturas acima de 400°C .
- o perfil de distribuição de Cu aprisionado depende da temperatura de implantação (T_i). Implantações a $T_i=350^\circ\text{C}$ não induzem a formação de defeitos na matriz em regiões onde não se formam bolhas. Isto significa que implantações a quente reduzem a estabilidade térmica de pequenos aglomerados de vacâncias.

Na segunda parte do trabalho foi desenvolvido um estudo sistemático considerando um intervalo de temperaturas de implantação (T_i) entre -196°C e 350°C . Este estudo demonstrou que o valor de T_i desempenha um papel fundamental nos processos de acúmulo de danos de irradiação e que isto afeta significativamente a formação de bolhas e de defeitos estendidos em Si cristalino. A evolução térmica da microestrutura foi discutida com base na formação de defeitos pontuais (intersticiais e vacâncias), considerando tanto a

recombinação destes defeitos durante as implantações (recozimento dinâmico) como também durante os tratamentos térmicos pós-implantação. Com base neste estudo foi possível demonstrar que, dependendo do valor de T_i , existe uma correlação muito forte entre o processo de perda de He e a evolução do sistema de bolhas e de defeitos estendidos. Mais ainda, também foi possível demonstrar que os efeitos da implantação a diferentes temperaturas condicionam as características da microestrutura resultante mesmo após tratamentos térmicos a altas temperaturas. As principais conclusões do estudo são as seguintes:

- implantações a $T_i = -196^\circ\text{C}$ (40keV , $1 \times 10^{16}\text{He}/\text{cm}^2$) causam um acúmulo de danos suficientemente elevado a ponto de provocar a amorfização de uma região enterrada da matriz. Devido ao excesso de vacâncias produzidas durante o processo de recristalização em recozimentos a 800°C , o crescimento das bolhas de He ocorre com um suprimento de vacâncias suficientemente grande para produzir um sistema de cavidades com volume livre muito superior ao observado nos sistemas produzidos considerando implantações a $T_i \geq -140^\circ\text{C}$.
- o acúmulo de danos nas implantações a temperaturas entre $-196^\circ\text{C} \leq T_i \leq 25^\circ\text{C}$ (40keV , $1 \times 10^{16}\text{He}/\text{cm}^2$) decresce continuamente mostrando que, para Si, a mobilidade dos defeitos pontuais e conseqüentemente a taxa de recombinação de danos varia significativamente neste intervalo de temperatura. O processo de nucleação de bolhas também é afetado. Para $-140^\circ\text{C} \leq T_i \leq 25^\circ\text{C}$, ocorre a nucleação de bolhas planas que apresentam um processo de evolução morfológica bastante peculiar em função do aumento da temperatura dos recozimentos. Em particular, foi demonstrado que o processo de nucleação e crescimento de bolhas resulta na formação de sistemas de bolhas superpressurizadas, fato que só pode ser interpretado considerando que o processo de crescimento ocorreu em condições de baixo suprimento de vacâncias. Estes resultados contradizem um conceito introduzido por vários outros grupos de pesquisa, os quais propõem um processo de crescimento de bolhas com amplo suprimento de vacâncias sendo a formação do sistema de bolhas independente da temperatura de implantação para $T_i \leq T_{\text{amb}}$ [9].
- Para $100^\circ\text{C} \leq T_i \leq 350^\circ\text{C}$, se observa que as amostras recém implantadas apresentam

bolhas esféricas que podem ser caracterizadas em termos de uma distribuição em tamanho mono-modal, com valores de raio médio na faixa de 0.7 a 4nm. Além disso, também se observa a formação de defeitos estruturais caracterizados como defeitos tipo {311}. A formação destes defeitos foi interpretada como resultado da nucleação e crescimento de bolhas superpressurizadas, onde o processo de relaxação se dá com a emissão de átomos intersticiais que terminam se auto-organizando na forma destes defeitos.

- no intervalo de $100^{\circ}\text{C} \leq T_i \leq 250^{\circ}\text{C}$, mediante tratamentos térmicos pós-implantação a temperaturas mais altas, se observa que o nível de danos e o raio das bolhas diminui simultaneamente com a perda de átomos de He. Para tratamentos térmicos a 800°C por 600s, o sistema de bolhas e o sistema de defeitos {311} praticamente desaparecem. Foi possível demonstrar que o acúmulo de átomos intersticiais existentes nos defeitos {311} equivalem ao número de átomos deslocados para formar o volume livre das bolhas. Assim, foi possível concluir que a aniquilação das bolhas se dá pela dissolução dos defeitos {311}. Este resultado tem conseqüências interessantes quando comparado com o conhecimento estabelecido na literatura. Em primeiro lugar, até o presente, as bolhas em Si eram consideradas como sistemas bastante estáveis que (mesmo crescendo de forma competitiva – quer via “Ostwald ripening” ou via migração e coalescência) não podendo ser dissolvidos a temperaturas da ordem de 1000°C . Dessa forma, muitos autores consideravam que após a formação das bolhas, a maior parte dos átomos intersticiais se deslocava para a superfície livre da amostra. Apenas uma pequena fração se acomodava formando uma rede de discordâncias na região entre as bolhas. Os presentes resultados demonstram que existem situações onde os conceitos existentes na literatura não podem se aplicar.
- para implantações no intervalo $250^{\circ}\text{C} < T_i \leq 350^{\circ}\text{C}$, observa-se uma situação semelhante ao caso descrito acima. Porém, no presente caso as bolhas formadas são maiores e não se dissolvem completamente mediante recozimentos a 800°C por 600s. Para explicar esta situação foi demonstrado que, além dos defeitos {311} formados nas implantações, durante os tratamentos térmicos formam-se anéis de discordâncias, provavelmente pela dissolução dos defeitos {311}. Assim,

concluímos que parte dos átomos intersticiais se recombinam com as bolhas, acarretando uma diminuição do raio médio, enquanto a outra fração de átomos intersticiais permanece na forma de anéis de discordância basicamente localizados na região entre as bolhas. Estes resultados também explicam porque as implantações a quente podem ser úteis em aplicações práticas como as relacionadas ao aprisionamento de impurezas metálicas.

- para o caso de implantações a 15keV, as dimensões das bolhas e dos defeitos {311} são semelhantes aos observados para as implantações a 40keV. Contudo, medidas de concentração de He pela técnica de ERDA mostraram que, diferentemente do caso das implantações a 40 keV, ocorrem perdas de He durante a implantação. Tais perdas chegam a 80% da fluência implantada. Este resultado foi discutido em termos do conceito de difusão auxiliada pela irradiação e mostrou que a proximidade com a superfície livre da amostra desempenha um papel importante nas propriedades dos sistemas de bolhas. Cabe ressaltar que, até o presente, se acreditava que a perda de He só acontecia durante tratamentos térmicos.
- o aumento da temperatura de implantação e da fluência leva à formação de defeitos {311} planares (*ribbon-like defects*). Isto significa que as propriedades do sistema de bolhas e de defeitos depende significativamente da fluência.

Os presentes resultados mostram, portanto, que a formação de bolhas de He em Si é um fenômeno complexo que depende fortemente de todos os parâmetros de implantação (energia, fluência, e temperatura T_i). É provável que também exista uma dependência com a corrente de feixe, mas este é um parâmetro mais difícil de ser explorado. O entendimento dos processos de formação de bolhas e defeitos é de fundamental importância para o controle de aplicações tecnológicas. Este trabalho evidenciou um novo conjunto de fenômenos que apresentam novas perspectivas de otimização para as aplicações da implantação de He em Si.

Apêndice - I

Implantadores

Existem os mais variados tipos de implantadores[♦], diferenciando-se conforme a finalidade a que se destinam, correntes máximas, versatilidade nos feixes gerados e acessórios dos sistemas. Nosso laboratório conta com um implantador de 500kV, conforme já foi citado e um acelerador tipo Tandem de 3MV.

Implantador de 500kV HVEE (High Voltage Engineering Europe)

Na figura 1.1 apresentamos o diagrama esquemático do implantador de 500kV, onde temos:

i) Fonte de Íons (1): É um dispositivo do tipo cátodo oco que produz um plasma a partir da ionização do material que desejamos implantar, o qual deve se encontrar no estado gasoso. Os íons positivos do plasma são extraídos por um potencial negativo aplicado entre a fonte de íons e o conjunto extrator (2), sendo introduzido no separador de massas (4) com uma energia cinética $E_c = V_s g_i e$, onde g_i é o grau de ionização do projétil, V_s é o potencial de extração, que pode ser ajustado em 10, 20 ou 30kV, e e , a carga do elétron.

ii) Separador de massas (4): O feixe extraído da fonte possui, além dos íons de interesse, uma mistura de frações de diferentes moléculas e átomos provenientes de impurezas do elemento a ser implantado e de impurezas criadas na própria fonte (gás residual, *sputtering* nas paredes da câmara). O analisador é composto por um eletroímã que produz um campo magnético perpendicular à trajetória dos íons, provocando a deflexão no feixe e, portanto, permitindo separar de todos íons, apenas os que possuem a relação carga/massa desejada. Nesta etapa é possível, na maioria dos casos, separar isótopos de um mesmo elemento.

iii) Tubo Acelerador (5): Sistema composto por uma sucessão de

[♦] HANLEY, P.R., 1989. Physical limitation of ion implantation equipment. Gloucester: Varian.

eletrodos cilíndricos coaxiais nos quais é aplicado um potencial gradativamente menor até atingir o valor de zero volts (potencial terra). Isto se deve ao fato de que todo o conjunto está em um potencial positivo V_a , que pode atualmente atingir um valor total de até 500kV, sendo ajustado de acordo com a energia final desejada. Esta é a principal característica de aceleradores do tipo *single-ended* onde é usada uma única etapa de aceleração. Os potenciais V_s e V_a são fornecidos pelo grupo gerador (6) e pela fonte de alta tensão (7), sendo todo este conjunto instalado em um local isolado onde a temperatura e umidade são controladas, visando evitar descargas elétricas entre os componentes e as paredes do laboratório.

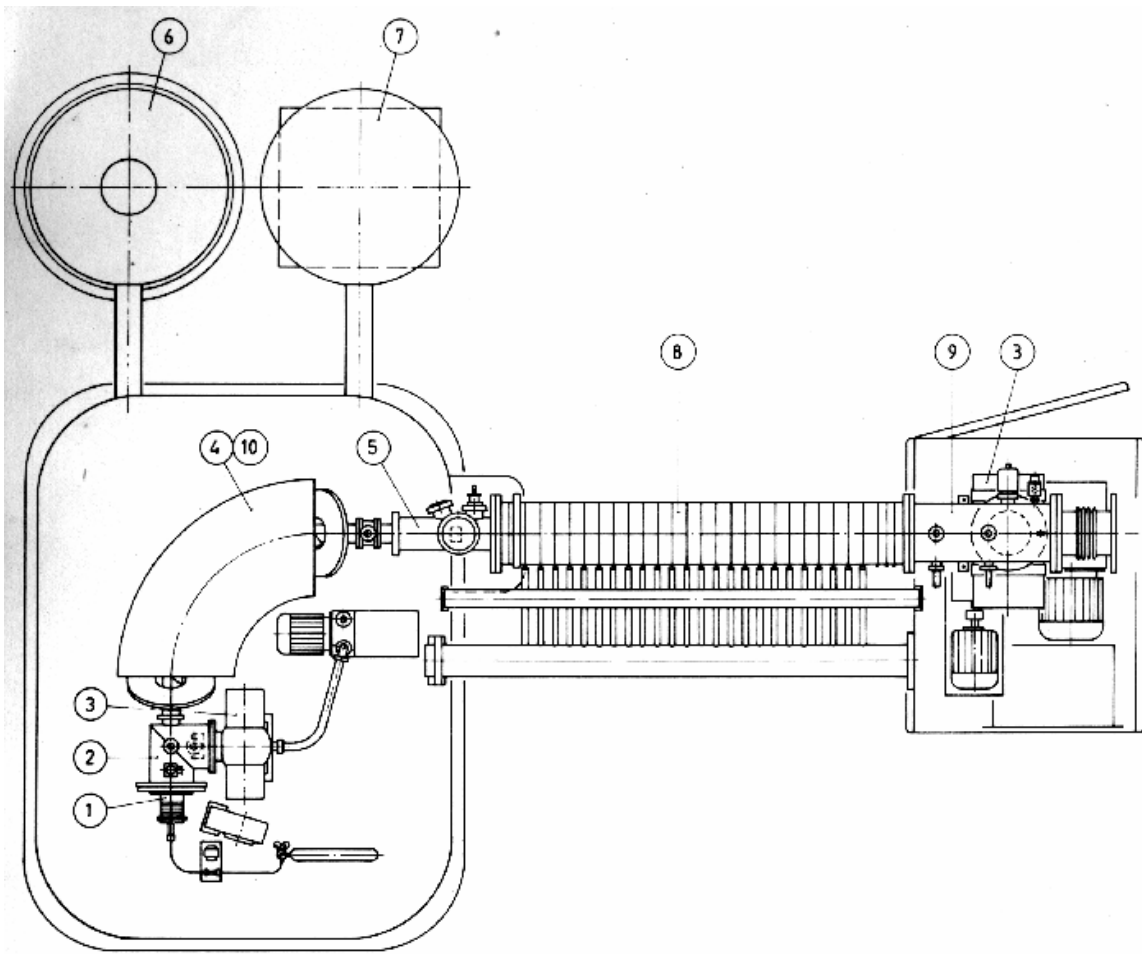


Figura 1.1 – Esquema básico do Implantador de íons HV de 500KV.

iv) Focalização: Após acelerado, o feixe é localizado por uma lente eletrostática quadrupolar (8), obtendo-se assim um feixe de íons bem colimado com energia E_0 dada por: $E_0 = g_i e v_a + E_c$. O feixe é então direcionado para a linha de implantação. A configuração de uma linha de feixe pode ser bastante variada, dependendo do tipo de aplicação desejada.

v) Varredura: O feixe focalizado, com seção circular de alguns milímetros de diâmetro, é varrido especialmente e distribuído uniformemente sobre a amostra na câmara de implantação, usando campos elétricos que defletem o feixe nas direções vertical e horizontal. Na própria câmara, um sistema de quatro copos de Faraday mede a corrente de feixe que está sendo implantada, a qual é integrada, fornecendo um valor preciso da dose implantada.

vi) Sistema de Vácuo: Todo o equipamento opera em alto vácuo com pressões entre 10^{-6} e 10^{-7} torr, sendo o bombeamento realizado pelas bombas turbo moleculares (3), indicadas na figura 1.1.

Acelerador tipo Tandem de 3MV HVEE

Na figura 1.2 é mostrada a configuração básica do acelerador Tandem disponível em nosso laboratório. Os elementos fundamentais deste tipo de acelerador são basicamente os mesmos já citados anteriormente no caso do implantador de 500kV. Entretanto, convém salientarmos algumas diferenças importantes:

i) O sistema também utiliza uma fonte de estado sólido (14) para gerar a alta tensão, que agora é de 3MV e pode acelerar, por exemplo, um íon uma vez ionizado até 6MeV, depois do mesmo sofrer uma troca de carga conforme descreveremos abaixo no item iv).

ii) Este acelerador possui duas fontes de íons independentes: uma para gases (tipo “duoplasmatron” ou radiofrequência) (1) (figura 1.2), e uma para sólidos (tipo “sputtering”) (2). A fonte de gases funciona com base na ionização do gás, e troca de carga em um canal de lítio (3), a partir do qual o íon fica com carga negativa para posteriormente ser acelerado. Na fonte de “sputtering” o processo de geração de íons e troca de carga se dá simultaneamente. Os íons negativos são gerados por bombardeamento do material em questão com Césio positivo, não necessitando neste caso do trocador de carga anteriormente à etapa de aceleração. Os íons gerados antes de atingirem o ímã injetor (4) têm carga negativa, e são portanto, acelerados pelo potencial V que é positivo. No centro do tubo acelerador o íon sofre uma troca de carga em um dispositivo chamado “stripper”, ficando positivamente carregado, sendo repellido por um potencial nqV , onde n é o quanto

o íon ficou carregado positivamente. Os detalhes do processo de troca de carga no “stripper” e aceleração do íon estão ilustrados no inserto da figura 1.2.

iii) O feixe após passar por um ímã injetor (4), como no caso do implantador, onde a razão carga/massa é selecionada, entra no tubo acelerador (5). Para providenciar o autosistema de isolamento elétrica que possui, o tubo esta inserido em uma atmosfera de SF₆, a uma pressão de 8 bar. Entretanto, no interior do tubo acelerador a pressão fica em torno de 10⁻⁶ torr.

iv) O terminal de alta voltagem (6) está localizado no centro do vaso de pressão, entre o tubo acelerador de baixa e alta voltagem. Os íons negativos que chegam através do tubo de baixa voltagem perdem seus elétrons em um sistema trocador de carga, chamando “stripper” (7), e se tornam positivos e sofrem mais uma etapa de aceleração, agora no tubo acelerador de alta voltagem. O gás que faz a troca de carga recirculado através de uma bomba turbomolecular, o que melhora bastante a eficiência de troca.

v) O feixe é acelerado ate um ímã seletor de carga e energia (8), que alem de fazer uma nova seleção de carga, também direciona o feixe para uma das linhas de feixe, que são 4: uma linha que vai à câmara de análises por Reações Nucleares (9), uma linha de implantação ionica(10), uma linha de análises de RBS, Canalização e ERDA (11) e uma, onde são feitas análises pela técnica de PIXE(“Particle Induced X-ray Emission”) (12).

vi) A energia final dos íons acelerados é dada por $E_0=(1+n)V$, onde V é a tensão terminal e n é o grau de ionização do íon em questão.

vii) Todo o sistema é controlado pelo processamento de sinais analógicos-digitais dos vários componentes mencionados, sendo operado por programas (“softwares”) em um micro computador tipo PC-compativel (13).

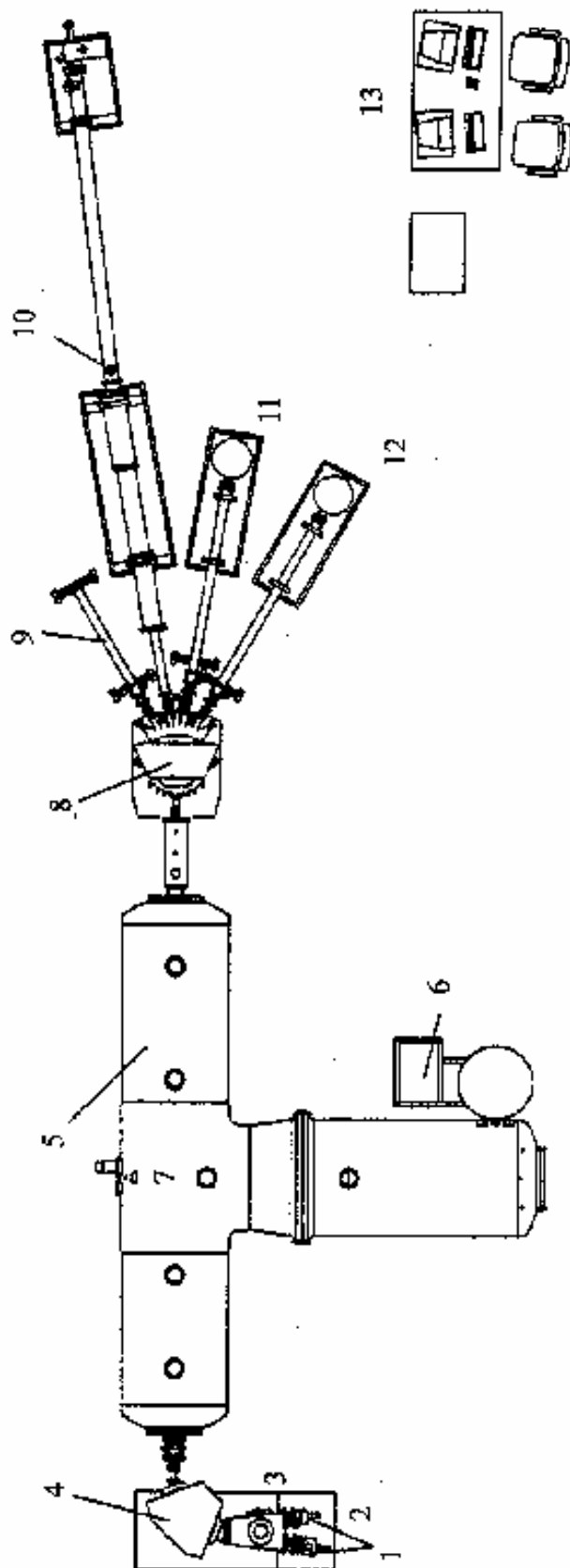


Figura 1.2 – Vista superior do acelerador Tandetrón de 3MV do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

Apêndice - II

Espectroscopia por Emissão de Íons Secundários (SIMS)

As medidas de SIMS foram realizadas na Alemanha, no *Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Research Center Rossendorf*. Desta forma, nosso objetivo aqui é apenas descrever os principais aspectos da técnica.

Nesta técnica, a superfície da amostra é bombardeada por um feixe de íons primários. Como resultado, átomos que compõem o alvo são ejetados formando um feixe secundário de íons. A análise deste feixe secundário com um espectrômetro de massa possibilita a medida de concentrações atômicas com grande precisão. Esta é à base da técnica de SIMS [48]. O processo pelo qual átomos da superfície são emitidos é conhecido como *sputtering* [49]. Nesta tese utilizaremos o termo “decapamento” para nos referirmos ao fenômeno. No processo de decapamento, um átomo da superfície é deslocado de sua posição de equilíbrio devido a uma colisão com um íon incidente. Este átomo primariamente espalhado tem energia suficiente para colidir com outros átomos do alvo produzindo assim um determinado número de átomos secundários espalhados. Alguns destes átomos poderão adquirir energia suficiente neste processo para se aproximar da superfície e escaparem do sólido. Valores típicos para a taxa de decapamento utilizada em experimentos de SIMS variam entre 0.5 e 5nm/s. A taxa de decapamento depende da intensidade do feixe primário, do material da amostra e da orientação do cristal. A razão entre o número de átomos emitidos no processo de decapamento e o número de íons incidentes, conhecido como rendimento (*sputtering yield*), fica entre 5 e 15. A aplicação mais comum da técnica de SIMS é a medida de perfis de concentração atômica em função da profundidade. Para a obtenção de valores de concentração com erro menor que 20%, o uso de padrões se faz necessário. Isto por que o número de íons secundários emitidos depende da concentração de impurezas e do ambiente químico. Matrizes diferentes possuem diferentes rendimentos, e desta forma o número de íons emitidos para um dado elemento ou molécula pode variar significativamente com a variação do ambiente químico. Esta variação, conhecida como efeito da matriz, é função dos estados eletrônicos dos íons

incidentes e dos átomos da matriz. Análises quantitativas são feitas gerando-se fatores de sensibilidade relativa para elementos de interesse em um substrato de interesse.

A concentração de um dado elemento i com respeito a um elemento de referência m (geralmente o elemento que compõe o substrato) é dada como:

$$C_i = \left[C_m \frac{A_i Y_i}{A_m Y_m} \right] \times \frac{I_i}{I_m},$$

onde C_i e C_m são as concentrações de impureza da espécie i e da matriz m , A_i e A_m são as abundâncias isotópicas destes elementos, Y_i e Y_m são respectivamente o número de íons e finalmente I_i e I_m são as correntes dos feixes de íons emitidos. O fator de sensibilidade relativo pode então ser definido como:

$$RSF = \left[C_m \frac{A_i Y_i}{A_m Y_m} \right].$$

Sendo o fator RFS para o elemento de interesse no substrato conhecido, a concentração do elemento em questão pode ser obtida através da medida da intensidade dos feixes de íons espalhados (do elemento de interesse e do substrato).

O fator RFS é geralmente determinado a partir de padrões obtidos por implantação iônica. Com isto obtemos uma calibração para a taxa de decapamento de um sistema específico íon-substrato. O limite de detecção do SIMS para a maioria das impurezas fica entre 1×10^{12} e 1×10^{16} at/cm². A escala em profundidade é obtida a partir do monitoramento do número de contagens de um dado elemento como função do tempo. A conversão da escala de tempo em profundidade é feita com o uso de um perfilômetro. Desta forma obtemos uma medida de profundidade, a qual por sua vez esta relacionada com o tempo de decapamento. Em nosso trabalho esta técnica foi usada para medidas do perfil de concentração de Cu implantado em Si em função da profundidade.

Apêndice - III

Preparação de amostras pelo método de clivagem

Clivagem é uma técnica usada na produção de amostras do tipo X-TEM para amostras cristalinas como substratos semicondutores. “Clivar” significa a separação do cristal ao longo de um de seus planos. A técnica de clivagem em ângulo rasante foi desenvolvida por McCaffrey[♦]. Quando um determinado valor de tensão é aplicado a um cristal de Si, ele tipicamente irá clivar ao longo de um dado plano. O plano de clivagem para a orientação [100] de um cristal de Si é apresentado na figura 3.1a. Os planos (111) são os planos preferenciais de clivagem em um cristal de Si devido ao menor número de ligações, n , nestes planos – $n_{(111)}=7,83$ ligações/nm² comparado ao plano (110) – $n_{(110)}=9,59$ ligações/nm², e o plano (120) – $n_{(120)}=12,14$ ligações/nm². No entanto, na prática, o plano (110) é o plano de clivagem padrão para uma bolacha de silício orientada na direção [100]. Isto por que o plano (111) em um silício [100] forma um ângulo de 54,75° com a superfície do cristal como mostrado na figura 3.1a. Devido a esta configuração, a área do plano (111) ao longo de um cristal de Si com espessura x cresce por um fator de $f=1/\text{sen}(54.75^\circ)$ vezes a espessura do cristal, ou $f=1,22x$. Isto implica que o número de ligações do plano (111) é exatamente o mesmo do plano (110).

Na clivagem de uma bolacha de Si orientada na direção [100], uma linha de corte é usualmente feita ao longo do plano (110) na mesma posição onde a amostra será clivada. A linha de corte introduz uma determinada quantidade de danos neste plano e faz com que o cristal nesta região se torne menos espesso. Assim, a clivagem ao longo deste plano se torna energeticamente mais favorável por que este possui um número menor de ligações. A técnica de clivagem em ângulo rasante requer que a amostra seja afinada em sua parte posterior até uma espessura de 100µm. Dessa forma, o cristal deve ser clivado ao longo de dois planos os quais devem ser perpendiculares à superfície da amostra de forma a obtermos uma amostra do tipo X-TEM. Por outro lado, estes dois planos devem necessariamente formar um pequeno ângulo entre si que resulte em uma amostra do tipo X-

[♦] MCCAFFREY, J. P. *Ultramicroscopy*, v. 38, p. 149,(1991).

TEM extremamente fina para a transmissão dos elétrons. Para um cristal de silício [100],

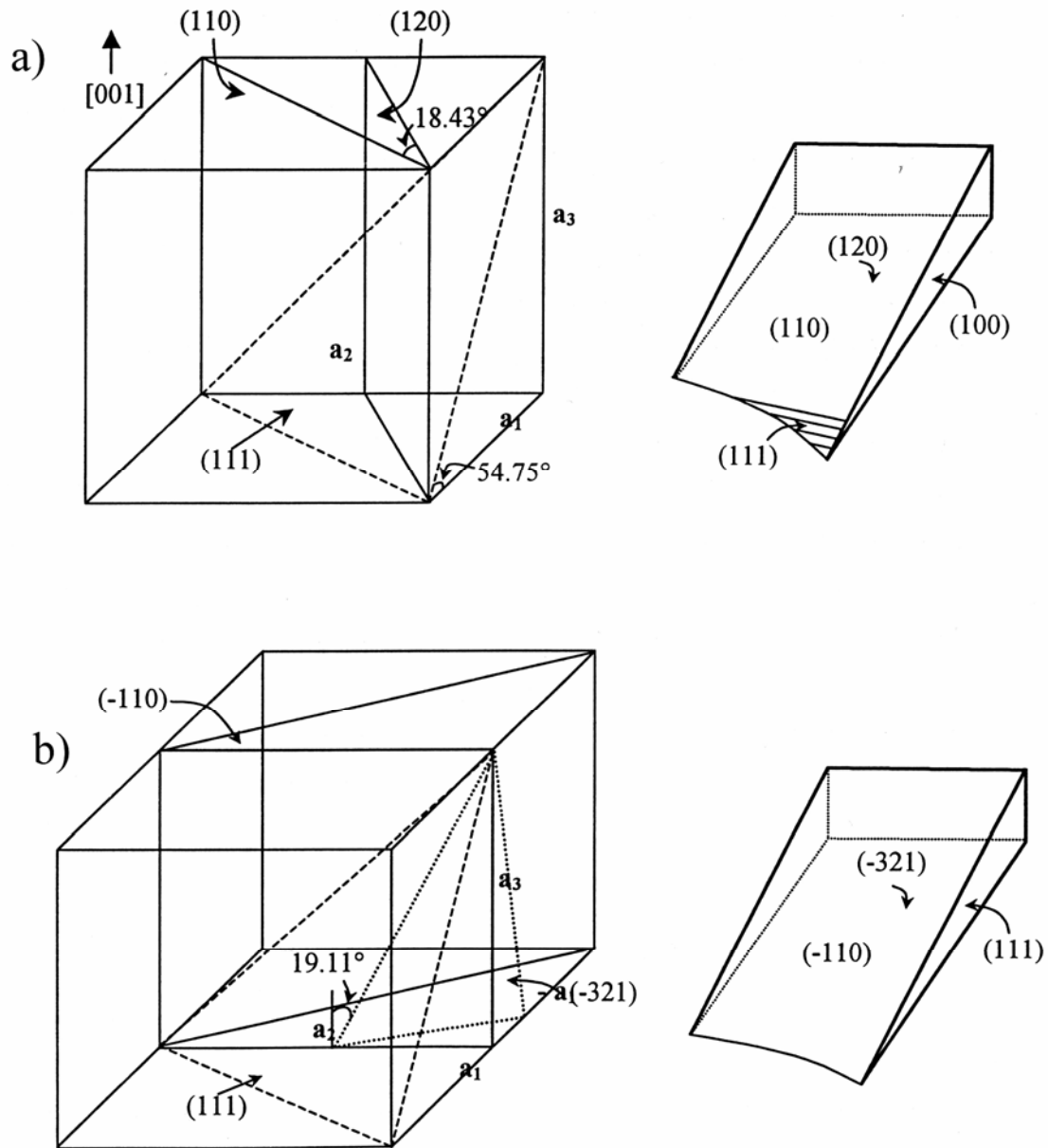


Figura 3.1 - Planos de clivagem para um cristal de silício orientado na direção [100] (a) juntamente com o esquema da mostra do tipo XTEM resultante (b); a_1 , a_2 e a_3 são os vetores da célula unitária.

os planos de clivagem são o (120) e o (110). Como mostrado na figura 3.1a, o plano (120) é perpendicular ao plano (100), porém este possui um maior número de ligações que o plano padrão (110). Para que o cristal seja clivado ao longo do plano (120), uma linha de corte é feita inicialmente ao longo deste plano na parte posterior da bolacha de Si. Como a

espessura total da bolacha na técnica de clivagem por ângulo rasante não deve exceder $100\mu\text{m}$, uma linha de corte com uma profundidade maior do que $20\mu\text{m}$ de profundidade irá criar uma situação onde a clivagem ao longo da linha de corte irá quebrar um número reduzido de ligações. Na prática, uma linha de corte com esta profundidade é facilmente conseguida, permitindo que a amostra seja clivada ao longo do plano (120).

Um segundo corte é introduzido na parte frontal da bolacha de silício, e uma linha de corte é feita ao longo do plano (110), tomando-se cuidado para que a intersecção entre os planos (120) e o plano (110) seja preservada visto que esta será a região de investigação. Assim, a bolacha de Si será clivada ao longo do plano (110) exceto na intersecção anteriormente mencionada. Conforme o corte se aproxima da intersecção entre os plano (120) e (110) (figura 3.1a), encontramos um ponto onde a distância perpendicular ao plano (120) é menor que 82% da espessura total da bolacha de silício. Neste ponto, existe um menor número de ligações ao longo do (111) do que do plano (110) e o cristal será clivado no plano (111). As amostras preparadas desta forma possuem uma forma triangular. Para o caso de um cristal orientado na direção [111], os planos usados para a clivagem são o (-110) e o (-321). A orientação e o esquema da amostra resultante é apresentado na figura 3.1b. De forma geral, com este método obtemos amostras de TEM com superfícies extremamente limpas. Esta técnica foi usada no presente estudo para a observação de defeitos na região do $R_p/2$.

Referências

- [1] GRIFFIOEN, C. C.; EVANS, J. H.; De JONG, P. C.; Van VEEN, A. Helium desorption permeation from bubbles in silicon: a novel method of void production. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Rev. B*, Amsterdam, v. 27, n. 3, p. 417-420, July 1987.
- [2] MYERS, S. M.; FOLLSTAEDT, D. M. Interaction of copper with cavities in silicon. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 79, n. 3, p. 1337-1350, Feb. 1996.
- [3] MYERS, S. M.; SEIBT, M.; SCHRÖTER, W. Mechanisms of transition-metal gettering in silicon. *J. Appl. Phys*, New York, v. 88, n. 7, p. 3795-3819, Oct. 2000.
- [4] HOLLÄNDER, B.; LENK, St.; MANTL, S.; TRINKAUS, H.; KIRCH, D.; LUYSBERG, M.; HERZOG, H.-J.; HACKBARTH, T.; FICHTNER, P. F. P. Strain relaxation of pseudomorphic Si_{1-x}Ge_x/Si(100) heterostructure after hydrogen or helium ion implantation for virtual substrate fabrication. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 175/177, p. 357-367, Apr. 2001.
- [5] BRUEL, M. Application of hydrogen ion beams to silicon on insulator material technology. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Rev. B*, Amsterdam, v. 108, n. 3, p. 313-319, Feb. 1996.
- [6] OLIVIERO, E.; BEAUFORT, M. F.; BARBOT, J. F. Influence of dose rate on bubble formation by high energy He implantation in silicon. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 90, n. 4, p. 1718-1728, Aug. 2001.
- [7] FICHTNER, P. F. P.; BEHAR, M.; KASCHNY, J. R.; PEEVA, A.; KOEGLER, R.; SKORUPA, W. Copper gettering at half the projected ion range induced by low energy channeling He implantation into silicon. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 77, n. 7, p. 972-974, Aug. 2000.

- [8] FICHTNER, P. F. P.; KASCHNY, J. R.; YANKOV, R. A.; MÜCKLICH, A.; KREIBIG, U., SKORUPA, W. Overpressurized bubbles versus voids formed in helium implanted and annealed silicon. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 70, n. 6, p. 732-734, Feb. 1997.
- [9] RAINERI, V.; COFFA, S.; SZILAGYI, E.; GYULAI, J.; RIMINI, E. He-vacancy interactions in Si and their influence on bubble formation and evolution. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 61, n. 2, p. 937-945, Jan. 2000.
- [10] LIMA, C. A. F.; HOWIE, A. Defects in electron-irradiated germanium *Phil. Mag. A*, London, v. 34, n. 6, p. 1057-1071, Dec. 1976.
- [11] DEARNALEY, G.; FREEMAN, J. H.; NELSON, R. S.; STEPHEN, J., *Ion implantation*. Amsterdam: North Holland, 1973.
- [12] ROBERTSON, L. S.; JONES, K. S. RUBIN, L. M.; JACKSON, J. Annealing kinetics of {311} defects and dislocation loops in the end-of-range damage region of ion implanted silicon. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 87, n. 6, p. 2910-2913, Mar. 2000.
- [13] ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P., TRIM98 The Stopping and Range of Ions in Matter, Version 98.01, code available from www.srim.org.
- [14] ALATALO, M.; PUSKA, M. J.; NIEMINEN, R. M. First-principles study of He in Si. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 46, n. 19, p. 12806-12809, Nov. 1992.
- [15] Van WIERINGEN, A.; WARMOLTZ, N. On the permeation of hydrogen and helium in single crystal silicon and germanium at elevated temperatures. *Physica*, Amsterdam, v. 22, 849-865, 1956.
- [16] JUNG, P., Diffusion of implanted helium in Si and SiO₂. *Nucl. Instrum. Methods*

Phys. Res. B, Amsterdam, v. 91, n. 1/4, p. 362-365, June 1994.

- [17] ESTREICHER, S. K.; WEBER, J.; DERECSKEI-KOVACS, A.; MARYNIK, D. S. Noble-gas-related defects in Si and the origin of the 1018 meV photoluminescence line. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 55, n. 8, p. 5037-5044, Feb. 1997.

- [18] Van VEEN, A.; READER, A. H.; GRAVESTIJN, D. J.; VAN GORKUM, A. A. Voids in epitaxial silicon films grown under different thermal conditions: void detection by thermal helium desorption. *Solid Films*, Amsterdam, v. 241, n. 1/2, p. 206-210, Apr. 1993.

- [19] BASKES, M. I.; NELSON, J. S.; WRIGHT, A. F. Semiempirical modified embedded-atom potentials for silicon and germanium. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 40, n. 9, p. 6085-6100, Sept. 1989.

- [20] FICHTNER, P. F. P.; PEEVA, A.; BEHAR, M.; AZEVEDO, G. M.; MALTEZ, R. L.; KOEGLER, R.; SKORUPA, W. He-induced cavity formation in silicon upon high-temperature implantation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Rev. B*, Amsterdam, v. 161/163, p. 1038-1042, Mar. 2000.

- [21] RAINERI, V.; SAGGIO, M. Radiation damage and implanted He atom interaction during void formation in silicon. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 71, n. 12, p. 1673-1675, Sept. 1997.

- [22] RAINERI, V.; SAGGIO, M.; RIMINI, E. Voids in silicon by He implantation: from basic to applications. *J. Mater. Res.*, Warrendale, v. 15, n. 7, p. 1449-1477, July 2000.

- [23] CEROFOLINE, G. F.; CORNI, S.; FRABBONI, C.; NOBILI, C.; OTTAVIANI, G.; Tonini, R. Hydrogen and helium bubbles in silicon. *Mater. Sci. Eng. R*, Lausanne, v. 27, n. 1/2, p. 1-52, Apr. 2000.

- [24] FICHTNER, P. F. P.; KASCHNY, J. R.; KLING, A.; TRINKAUS, H.; YANKOV,

- R. A.; MÜCKLICH, A.; SKORUPA, W.; ZAWISLAK, F. C.; AMARAL, L.; da SILVA, M. F. da; SOARES, J. C. Nucleation and growth of platelet bubble structures in He implanted silicon. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 136/138, p. 460-464, Mar. 1998.
- [25] BRUSA, R. S.; KARWASZ, G. P.; TIENGO, N.; ZECCA, A.; CORNI, F.; CALZOLARI, G.; NOBILI, C. He – implantation induced defects in silicon studied by slow positron annihilation spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 85, n. 4, p. 2390-2397, Feb. 1999.
- [26] CORNI, F.; NOBILI, F.; OTTAVIANI, G.; TONINI, R.; CALZOLARI, G.; CEROFOLINI, G. F.; QUEIROLO, G. Helium in silicon: Thermal-desorption investigation of bubble precursors. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 56, n.12, p. 7331-7338, Sept. 1997.
- [27] RAINERI, V.; CAMPISANO, S. U. Secondary defect dissolution by voids in silicon. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 69, n. 12, p. 1783-1785, Sept. 1996.
- [28] KASCHNY, J. R.; FICHTNER, P. F. P.; MÜCKLICH, A.; KREIßIG, U.; YANKOV, R. A.; SKORUPA, W. Helium bubbles in silicon: study of the residual helium content using elastic recoil detection analysis. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 136/138, p. 583-586, Mar. 1998.
- [29] GODEY, S.; SAUVAGE, T.; NTSOENZOK, E.; ERRAMLI, H.; BEAUFORT, M. F.; BARBOT, J. F.; LEROY, B. Cavities and dislocations induced in silicon by MeV He implantation. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 87, n. 5, p. 2158-2161, Mar. 2000.
- [30] ROQUETA, F.; GROB, A.; GROB, J. J.; JERISIAN, R.; STOQUERT, J. P.; VENTURA, L. Stability of cavities formed by He⁺ implantation in silicon. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 147, n. 1/4, p. 298-303, Jan. 1999.

- [31] TAKEDA, S.; KOHYAMA, M.; IBE, K. Interstitial defects on {113} in Si and Ge: line defect configuration incorporated with a self-interstitial atom chain. *Phil. Mag. A*, London, v. 70, n. 2, p. 287-312, Aug. 1994.
- [32] LIBERTINO, S.; COFFA, S.; BENTON, J. L. Formation, evolution, and annihilation of interstitial clusters in ion-implanted Si. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 63, n. 19, 195206 14p., Apr. 2001.
- [33] LI, J.; JONES, K. S. {311} defects in silicon: the source of the loops. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 73, n. 25, p. 3748-3750, Dec. 1998.
- [34] ROBERTSON, L. S.; JONES, K. S.; RUBIN, L. M.; JACKSON, J. Annealing kinetics of {311} defects and dislocation loops in the end-of-range damage region of ion implanted silicon. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 87, n. 6, p. 2910-2913, Mar. 2000.
- [35] STOLK, P. A.; GOSSMANN, H. J.; EAGLESHAM, D. J.; JACOBSON, D. C.; RAFFERTY, C. S.; GILMER, G. H.; JARAIZ, M.; POATE, J. M.; LUFTMAN, H. S.; HAYNES, T. E. Physical mechanisms of transient enhanced dopant diffusion in ion-implanted silicon, *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 81, n. 9, p. 6031-6050, May 1997.
- [36] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. *Backscattering spectrometry*. New York: John Wiley, 1989.
- [37] MAYER, J. W.; RIMINI, E. *Ion beam handbook for material analysis*. New York: Academic Press, 1977.
- [38] TESMER, J. R.; NASTASI, M. (Eds.). *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995.

- [39] SCIETTEKATTE, F.; ROSS, G. G. ALEGRIA ERD Spectrum to Depth Profile conversion program for Windows, Version 1.2. Disponível em: <<http://www.inrs-ener.uquebec.ca/alegria/>>.
- [40] WILLIAMS, D. B.; CARTER C. B. *Transmission electron microscopy*. New York: Plenum, 1996.
- [41] HIRSCH, P.; HOWIE, A.; NICHOLSON, R. B.; PASHLEY, D. W.; WHELAN, M. J. *Electron microscopy of thin crystals*. New York: Robert E. Krieger, 1977.
- [42] JENKINS, M. L.; KIRK, M. A. *Characterization of radiation damage by transmission electron microscopy*. London: Institute of Physics, 2001.
- [43] RAMAN, R.; LAW, M. E.; KRISHNAMOORTHY, V.; JONES, K. S. Effect of the end-of-range loop layer depth on the evolution of {311} defects. *Appl. Phys. Lett.*, New York, v. 74, n. 5, p. 700-702, Feb. 1999.
- [44] CATURLA, M.-J.; DIAZ DE LA RUBIA, T.; MARQUÉS, L. A. Ion-beam processing of silicon at keV energies: a molecular-dynamics study. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 54, n. 23, p. 16683–16695, Dec. 1996.
- [45] TAMURA, M.; ANDO, M.; OHYUK, T. MeV-ion-induced damage in Si and its annealing. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 59/60, p. 572-583, July 1991. pt.1.
- [46] KIM, J. N.; WILKINS, J. W.; KHAN, F. S.; CANNING, A. Extended Si {311} defects. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 55, n. 24, p. 16186-16197, June 1997.
- [47] TAKEDA, S. An atomic model of electron-irradiation-induced defects on {113} in Si. *Jpn. J. Appl. Phys.* Tokyo, v. 30, n. 4A, p. L639-L642, Apr. 1991. pt.2.

- [48] FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W. *Fundamentals of surface and thin film analysis*. Amsterdam: North-Holland,1986.
- [49] DAYA, D. D. N. B., *Interaction of mev atomic ions with molecular solids: ions track structure and sputtering phenomena*. Radiat. Meas., Oxford vol. 28, n. 1/6, p. 101-110, 1997.



The effects of implantation temperature on He bubble formation in silicon

D.L. da Silva ^a, P.F.P. Fichtner ^{b,*}, A. Peeva ^c, M. Behar ^a, R. Koegler ^c, W. Skorupa ^c

^a Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, P.O. Box 15051, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

^b Department de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, P.O. Box 15051, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

^c Research Center Rossendorf, Dresden, Germany

Abstract

In the present contribution, we report experimental results on the formation of He-induced cavities in Cz grown (100) Si samples implanted with 40 keV He⁺ ions to a fluence of 1×10^{16} cm⁻² at four implantation temperatures, 77, 133, 233 and 300 K, and submitted to rapid thermal annealing at 1073 K for 600 s. The as-implanted samples were analyzed by Rutherford backscattering/channeling spectrometry (RBS/C) and the annealed ones by transmission electron microscopy (TEM). The results obtained show that the characteristics of the produced cavity systems depends significantly on the implantation temperature. A correlation between the dynamic annealing behavior and the bubble nucleation process is proposed. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 61.72.C; 61.72.Q; 61.72.T; 61.82.V

Keywords: Defects; Voids; Ion implantation; Radiation effects; Helium; Silicon

1. Introduction

The implantation of energetic ions in silicon single crystals (c-Si) leads to damage production by the displacement of the lattice atoms. At temperatures where point defects are sufficiently mobile (above ≈ 150 K), recombination of self-interstitials and vacancies produced in the collision cascades should anneal out part of the implanted damage (dynamic annealing). Because of their extremely low solid solubility, inert gases tend to

segregate into small clusters. Depending on their gas content, the clusters may either dissociate or form more stable gas-filled structures which tend to relax their internal gas pressure by the increase of their free volume, thus favoring the formation of bubbles (i.e. gas-filled cavities) either during the implantation or upon post-implantation thermal annealing [1]. As a consequence, the nucleation and growth of inert gas bubbles may affect the damage accumulation process either by absorbing vacancies or by producing self-interstitial atoms via, e.g., dislocation loop punching or gliding mechanisms. Reversely, the vacancy supply rate may significantly affect the microstructure evolution of inert gas bubbles in solids [2].

* Corresponding author. Tel.: +55-51-316-6551; fax: +55-51-319-1762.

E-mail address: fichtner@if.ufrgs.br (P.F.P. Fichtner).

The above phenomenon is particularly interesting for the case of He implanted c-Si samples at energies from 10 to 150 keV to fluences $\phi \leq 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and submitted to post-implantation thermal annealing at temperatures $T > 500 \text{ K}$. Under such conditions, the formation of plate-like He-filled cavities has been observed concomitantly with He release from the sample [3,4]. Depending on the annealing temperature, the plate-like structures evolve into distinct planar arrangement of more spherical-like bubbles [5]. This evolution behavior has been discussed in terms of a process developing under limited vacancy supply conditions, thus leading to the formation of overpressurized He bubbles (i.e. when the gas content inside the bubble exceeds the thermodynamic equilibrium conditions) even upon high temperature $500^\circ\text{C} \leq T \leq 900^\circ\text{C}$ annealing treatments. This kind of phenomena was first detected in [6] and, more recently, has also been observed in other materials such as SiC [7] and LiNbO₃ [8] implanted with He. Hence, it seems to be a more general behavior taking place in rather elastically strong materials implanted with He to relatively low fluences.

In the present contribution, we report on new experimental results from a more systematic study on the damage accumulation and its relation with the inert gas bubble nucleation and growth behavior in c-Si. Instead of increasing the implantation temperature, as previously performed for the He⁺ [9,10] and the Ne⁺ [11] cases, here we study the He bubble nucleation and growth behavior in c-Si samples implanted at low temperatures (within the $77 \leq T \leq 300 \text{ K}$ range) and then annealed at 800°C for 600 s. The results obtained are quite different from previously published ones [12,13] and may provide a further insight into the mechanisms of He bubble formation under the recovery of the accumulated implantation damage upon post-implantation thermal annealing conditions.

2. Experimental

CZ-Si(100) n-type wafers with a resistivity of 3–5 Ω were 40 keV He⁺ implanted up to a fluence of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ using a beam current of $\approx 1 \mu\text{A cm}^{-2}$. The implantations were done at random direction in targets kept at temperatures

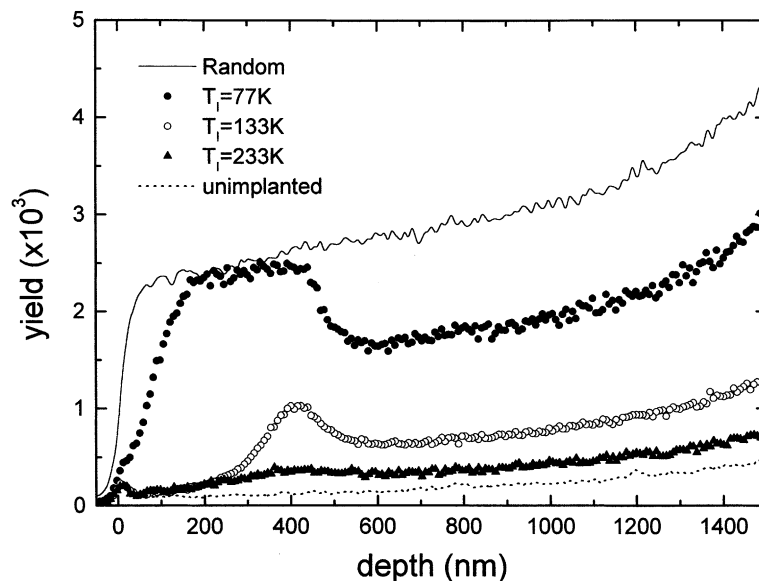


Fig. 1. RBS/C yield versus depth measurements from samples implanted at various temperatures.

of 77, 133, 233 and 300 K. The as-implanted samples have rested at room temperature during 15 days and then analyzed by Rutherford backscattering spectrometry under channeling conditions (RBS/C), in order to characterize the implantation accumulated damage. Pieces of the above samples were rapid thermal annealed at 800°C for 600 s under N₂ flux and then analyzed by transmission electron microscopy (TEM) to characterize the morphology, spatial arrangement and concentration of the He-induced cavities. The RBS/C measurements were performed using a 1.2 MeV α -particle beam aligned with the $\langle 100 \rangle$ axis of the crystal. The backscattered particles were detected at an angle of 175° with respect to the incoming beam using a surface barrier Si detector, being the overall resolution better than 14 keV. The TEM observations were performed at 300 kV in plan-view specimens prepared by ion milling.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the RBS/C spectra of the set of samples implanted at 77, 133 and 233 K. In order to provide a scale for the minimum and maximum damage levels, Fig. 1 also presents the aligned and random spectra from an unimplanted c-Si specimen. In comparison to the unimplanted sample, the backscattering yield of the implanted ones increases with decreasing implantation temperature T_i . This behavior can be detected already at the near surface region and becomes more pronounced around the He projected range region, where the minimum backscattering yield values are: $\chi_{\min} \approx 4.5\%$ for the unimplanted sample, $\chi_{\min} \approx 8\%$ for $T_i = 300$ K, $\chi_{\min} \approx 13\%$ for $T_i = 233$ K, $\chi_{\min} \approx 38\%$ for $T_i = 133$ K and $\chi_{\min} \approx 92\%$ for $T_i = 77$ K. The increase of the damage level with decreasing T_i also leads to a wider damaged region towards the sample surface. For $T_i = 77$ K, the damage level is rather close to the one of an amorphous sample and the damaged region extends from a depth of about 100–450 nm from the sample surface.

The samples were RTA annealed at 800°C for 600 s and then analyzed by TEM. Fig. 2 shows TEM micrographs illustrating spherical-like cavity

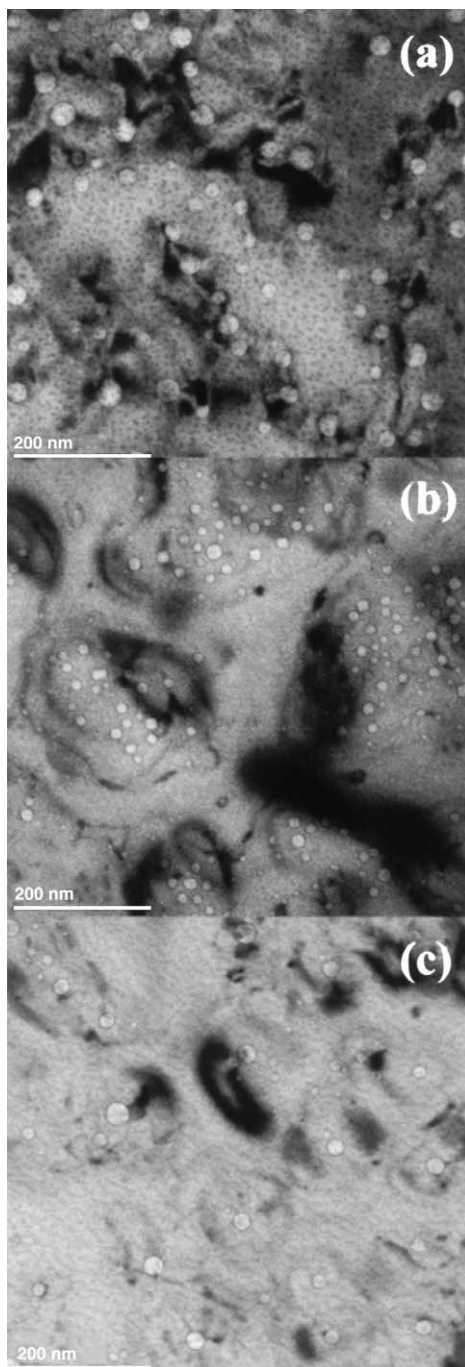


Fig. 2. Plan view micrograph showing the cavities formed upon RTA at 1073 K for 600 s in samples implanted at (a) $T_i = 77$ K, (b) $T_i = 133$ K and (c) $T_i = 233$ K. Kinematic BF image, with e-beam close to the $\langle 100 \rangle$ axis of the Si lattice, underfocus.

images, appearing as white disks surrounded by a dark fringe, for three temperature cases: 77, 133 and 233 K. The observations were done at rather thick regions of the plan-view TEM specimens, thus completely covering the depth layer where the He-induced cavities are located. Distinct cavity arrangements can be observed. For $T_i = 77$ K, the cavities seem to be randomly distributed in space. For $T_i = 133$ K, the cavities are smaller and appear arranged within well-defined planar clusters. Finally, for $T_i = 233$ K and $T_i = 300$ K (not shown), large cavities appear generally surrounded by smaller ‘satellite’ ones, thus forming a ‘planetary-like’ arrangement [3–5]. The corresponding cavity size distributions (CSD), evaluated considering populations of at least 300 cavities, are displayed in Fig. 3. The CSD of the 77 K case shows a modal radius $r_m \approx 6$ nm and a relatively long tail of larger cavities, reaching a maximum radius $r_{max} \approx 20$ nm. For $T_i = 133$ K, $r_m \approx 4$ nm and there is a shoulder towards larger cavities, ending at $r_{max} \approx 10$ nm. Finally, for the 233 and 300 K (not shown), the CSD is bi-modal. The modal radius of the smaller cavities (the satellite ones) are $r_m \approx 5$ nm for $T_i = 233$ K and $r_m \approx 4$ nm for $T_i = 300$ K. The large cavities are characterized by $r_m \approx 11$ nm for $T_i = 233$ K and $r_m \approx 12$ nm for $T_i = 300$ K, being $r_{max} \approx 17$ nm for both systems. However, more significant differences are observed for the total volume V of the cavity systems. Fig. 4 shows the

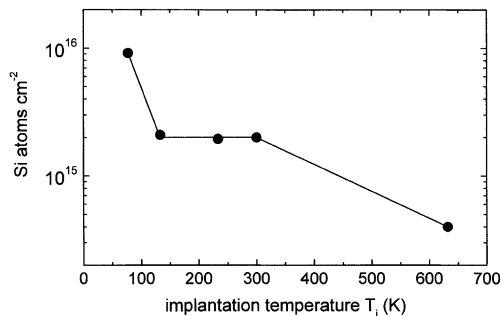


Fig. 4. Total cavity volume expressed in terms of Si atoms cm⁻² for samples implanted at different temperatures and RTA at 1073 K for 600 s. The continuous line is placed to guide the eyes through the experimental points. The value at 623 K is from [10].

behavior of V as a function of T_i , being V expressed by the number of Si atoms per cm² displaced in order to provide the total volume of the cavities. The figure also shows the V value for $T_i \approx 623$ K taken from [10]. The evolution of V with increasing T_i shows two remarkable features: first, the cavity systems present very similar V values within the $133 \leq T_i \leq 300$ K temperature interval, and second, the V values for $T_i = 77$ K and $T_i = 623$ K are significantly different from those for $133 \leq T_i \leq 300$ K.

The high temperature behavior has been previously studied [9,10]. It was shown that, upon $T_i = 300$ K, the nucleation of small spherical

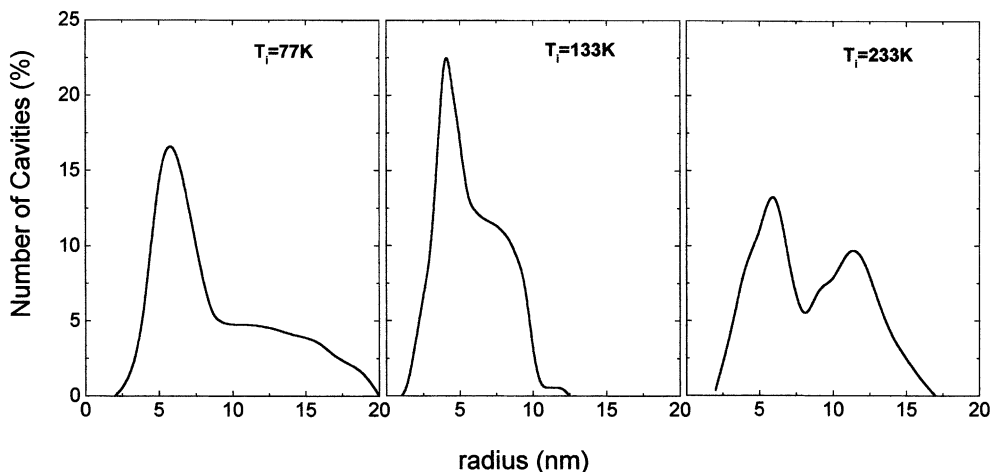


Fig. 3. Cavity size distributions obtained from the TEM images displayed in Fig. 2.

bubbles occurs during the implantation. Upon RTA at 800°C for 600 s, this distinct nucleation behavior leads to a different bubble system as compared to the case of $T_i = 300$ K. On the other hand, for $T_i = 300$ K, it was demonstrated that ‘planar clusters’ or ‘planetary-like’ bubble arrangements form during the thermal evolution of plate-like bubbles [3,5]. Hence, it seems reasonable to assume that the use of implantation temperatures within $133 \text{ K} \leq T_i \leq 300 \text{ K}$ also leads to the nucleation of plate-like bubbles.

Finally, one can speculate that the distinct behavior observed for $T_i = 77$ K may correspond to a different nucleation regime. As mentioned in Section 1, the formation of He complexes may occur simultaneously with the damage accumulation during the implantation process. Since point defects in c-Si are sufficiently mobile only at a temperature $T \geq 150$ K, the implantation at $T_i = 77$ K leads to a significant damage accumulation as observed in Fig. 1. Hence, during the implantation at 77 K, the He atoms may become trapped at very small vacancy clusters and, upon thermal annealing at higher temperatures, a relatively large quantity of small bubbles nucleate and grow under abundant vacancy supply due to the accumulated implantation damage. This behavior contrasts to the higher implantation temperature cases, where more effective dynamic annealing takes place and consequently less bubble volume is achieved.

The present results are at variance with previous published ones [12,13]. In fact, while Raineri et al. [12] claim that, for a He fluence $\phi \leq 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, there is no He-induced cavity formation for room temperature He implants or for $T_i > 323$ K implants, we have shown the contrary. On the other hand, Tonini et al. [13] claim that the thermal history does not affect the final state of He-induced cavities. An inspection of Figs. 2–4 shows the contrary.

4. Conclusions

In summary, the RBS/C and TEM techniques were applied to study the formation of He bubbles upon the annealing at 1073 K for 600 s of c-Si samples implanted at distinct temperatures within

the $77 \leq T_i \leq 300$ K range. We show that the implantation temperature affects significantly the spatial arrangements of cavities, cavity size distributions and total free volume of the bubble systems. The observed differences were correlated with the dynamic annealing behavior taking place at distinct implantation temperature regimes, and discussed in terms of three distinct bubble nucleation processes.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the support from the Brazilian-German “CAPES-DAAD” exchange program. We also thank the help of the undergraduate student S. Reboh and the support from CNPq and FAPERGS. One of us, P.F.P.F., also thanks the support from the Alexander von Humboldt Foundation, Germany.

References

- [1] H. Trinkaus, *Radiat. Eff.* 78 (1983) 189.
- [2] H. Trinkaus, *Scripta Metall.* 23 (1989) 1773.
- [3] P.F.P. Fichtner, J.R. Kaschny, R.A. Yankov, A. Mücklich, U. Kreibitz, W. Skorupa, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 732.
- [4] P.F.P. Fichtner, J.R. Kaschny, A. Kling, H. Trinkaus, R.A. Yankov, A. Mücklich, W. Skorupa, F.C. Zawislak, L. Amaral, M.F. da Silva, J.C. Soares, *Nucl. Instr. and Meth. B* 136–138 (1998) 460.
- [5] P.F.P. Fichtner, J.R. Kaschny, M. Behar, R.A. Yankov, A. Mücklich, W. Skorupa, *Nucl. Instr. and Meth. B* 148 (1999) 329.
- [6] J.H. Evans, A. van Veen, L.M. Caspers, *Nature* 291 (1981) 310.
- [7] J. Chen, P. Jung, H. Trinkaus, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2709.
- [8] A. Kling, M.F. da Silva, J.C. Soares, P.F.P. Fichtner, L. Amaral, F. Zawislak, *Nucl. Instr. and Meth. B* 175–177 (2001) 394.
- [9] P.F.P. Fichtner, A. Peeva, M. Behar, G.de M. Azevedo, R.L. Maltez, R. Koegler, W. Skorupa, *Nucl. Instr. and Meth. B* 161–163 (2000) 1038.
- [10] P.F.P. Fichtner, M. Behar, J.R. Kaschny, A. Peeva, R. Koegler, W. Skorupa, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 972.
- [11] C.A. Cima, H. Boudinov, J.P. de Souza, Yu. Suprun-Belevich, P.F.P. Fichtner, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 1771.
- [12] V. Raineri, M. Saggio, *Appl. Phys. Lett.* 71 (12) (1997) 1673.
- [13] R. Tonini, F. Corni, S. Frabboni, G. Ottaviani, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4802.

Gettering of copper in silicon at half of the projected ion range induced by helium implantation

A. Peeva^{a)}

Forschungszentrum Rossendorf, POB 510119, D-01314 Dresden, Germany

P. F. P. Fichtner, D. L. da Silva, and M. Behar

UFRGS, POB 15051, 91501-970 Porto Alegre, Brazil

R. Koegler and W. Skorupa

Forschungszentrum Rossendorf, POB 510119, D-01314 Dresden, Germany

(Received 12 February 2001; accepted for publication 17 September 2001)

Secondary ion mass spectroscopy, transmission electron microscopy, Rutherford backscattering/channeling spectrometry, and elastic recoil detection analysis measurements were used to determine the Cu gettering behavior induced by He implanted into Si samples. This study was done in an iterative way by changing the implanted He fluence ($5 \times 10^{15} - 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), implantation temperature (room temperature or 350°C), and implantation conditions (random or channel implants). Upon postimplantation annealing at 800°C for 600 s, in addition to the gettering at the projected range (R_p) region, the room temperature implanted samples also present Cu gettering in a region corresponding to the half of the projected range ($R_p/2$) depth. Also a threshold fluence ($\Phi \approx 7 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$) was determined for the appearance of the $R_p/2$ effect. In contrast, for the 350°C implants, the Cu impurities are detected only close to the R_p region where the He induced cavities are formed. The gettering effect at $R_p/2$ region is discussed in terms of the cavity formation mechanisms and their influence on the point defect fluxes taking place during the thermal annealing.

© 2002 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1418005]

I. INTRODUCTION

Metal impurities can dramatically degrade the device properties in Si even when they are present at quite small concentrations below 10^{12} cm^{-3} .¹ High-energy ion implantation is being increasingly recognized as a promising method of achieving impurity gettering in Si. In the so-called "proximity gettering" technique a gettering layer is formed in the bulk of the Si wafer near the active device area by means of ion implantation and annealing.² The gettering layer collects unwanted metal impurities, thus reducing their concentration in the active device region. This process has been extensively studied in view of its potential application in advanced large scale integration technology.³ The capture of metal impurities in MeV implanted Si has been detected by secondary ion mass spectrometry (SIMS) at the depth corresponding to the projected range, R_p , of the implanted ions, where a buried layer of extended lattice defects can be observed by transmission electron microscopy (TEM). However, in addition to the gettering at R_p , the trapping of metals at the $R_p/2$ region has also been detected for MeV ion implanted Si in the 10^{15} at/cm^2 fluence range, after thermal annealing in the $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ temperature interval. This phenomenon, called "the $R_p/2$ gettering effect" was first observed by Tamura, Ando, and Ohya⁴ by studying the gettering of O in czochralski (CZ) Si after MeV implantation of a variety of ions, such as C, F, Si, Ge, and As. The $R_p/2$ gettering effect is nowa-

days attributed to small vacancy-type defect clusters not visible in TEM images. The vacancy-rich region arises because of the slight displacement between the vacancy and interstitial generated in a high-energy knock on, as suggested by atomistic simulations.^{5,6} The assumption of complete local point defect recombination (after the annealing) leads to a local vacancy excess at the near-surface region and an interstitial excess towards the R_p of the implant. The existence of defects at $R_p/2$ can be verified experimentally in most cases only by means of the impurity decoration method. Oxygen as well as the transition metals are very efficiently trapped in the $R_p/2$ region.⁵⁻⁷ The supersaturation of vacancies can be monitored by the transient enhanced diffusion (TED) of Sb spikes. On the other hand, the TED of B in the same region indicates supersaturation of self-interstitials there.⁸ The conventional variable-energy positron annihilation spectroscopy (PAS) was used to investigate the depth distribution of vacancy-type defects in the samples revealing metal gettering at $R_p/2$.⁹⁻¹¹ The data for the samples annealed at temperatures between 800 and 1000°C (typical annealing temperatures in the $R_p/2$ effect studies) do not show the existence of vacancy-type defects. This means therefore, that the concentration of residual open volume defects is below the sensitivity of the PAS technique which was applied. However, other PAS investigations using low positron energies, combined with a stepwise removing of the surface in order to obtain high-resolution defect-depth profiling, shows the presence of open volume defects in the $R_p/2$ region.¹¹

Irradiation of Si with light ions has also been studied for many years. In particular, He is known to agglomerate into

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: peeva@fz.rossendorf.de

TABLE I. Depth of the $R_p/2$ and R_p peak positions and the cavity mean diameter for each implantation and annealing condition.

Anneal	Energy (keV)	Fluence (cm^{-2})	IT ($^{\circ}\text{C}$)	Impl. Direction	Depth of $R_p/2$ peak position (μm)	Depth of R_p peak position (μm)	Cavity mean diameter (nm)		
800 $^{\circ}\text{C}$ 10 min RTA (Ar)	40	TD	RT	Random		0.38	5	12	
				Channeling	0.25	0.5	5	12.5	
		LD	RT	Channeling	0.2	0.4	5.5	10.5	
				Random					
			HT	Channeling		0.45		4.5	
				Random		0.35		4.5	
			HD	RT	Channeling	0.25	0.45		6.5
					Random	0.2	0.35		5.5
		HT	Channeling			0.45		7	
				Random		0.35		6	
800 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ FA (Ar)	40	LD	RT	Random	0.12	0.26	5.5	10	
		LD	RT	Random		0.4			

cavities when implanted in Si.¹² Recently, great interest has developed toward the applications of these cavities in the Si technology. It has been demonstrated that He filled cavities act as powerful gettering centers of transition metals.^{13–15} In particular, binding of Cu on the void internal surface has been intensively studied by Myers and Follstaedt.¹³ Metals at low concentration are chemisorbed on the walls of the cavities. According to these authors, the binding energy for Cu on void internal surface is 2.22 eV. Moreover, Myers and Follstaedt¹³ have also calculated the solution concentration after gettering of Cu by cavities. Cavity layers are able to reduce the impurity concentration by two orders of magnitude below the threshold for silicide precipitation. This is a result worth noting taking into consideration that the road map for silicon device fabrication¹⁶ imposes levels for metal impurity concentration lower than the solid solubility which makes the metal gettering methods based on metal precipitation no longer usable.

In this work we extend the $R_p/2$ -defect-related studies to the case of low defect production induced by the implantation conditions: light ion implanted at low energies in random or channel direction. Under this last condition the implantation damage is further reduced by almost one order of magnitude. Then, we present the results related to the $R_p/2$ effect observed in CZ-Si after He⁺-ion implantation and annealing under a wide variety of experimental conditions. Namely: (a) random as well as channeling implantation into Si(100) channel direction; (b) different implantation conditions of fluence and energy; (c) high temperature (350 $^{\circ}\text{C}$) or room temperature (RT) implantation and for a variety of annealing cycles and ways of introducing and redistributing the Cu into the samples.

Some results concerning 40 keV He⁺ $\phi=0.8\times 10^{16}$ He⁺/cm² ion implantation into the channeling direction were previously published.¹⁷ They are presently included for completeness.

II. EXPERIMENT

In the present experiment *n*-type (100) oriented CZ-Si wafers with a resistivity of 3–5 Ωcm were used. The samples

were cleaned and etched to remove the native oxide and other impurities from the surface by using 10% HF acid. The implantations were performed using the 500 keV ion implanter of the IF-UFRGS. The random and channeling implantation were performed at 40 keV with $\phi=0.8\times 10^{16}$ He⁺/cm² [low dose (LD)] or 3.5×10^{16} He⁺/cm² [high dose (HD)] at both: room temperature (RT) or at 350 $^{\circ}\text{C}$ [high temperature (HT)]. In random conditions two more RT experiments were performed: the first at 40 keV with $\phi=0.5\times 10^{16}$ at/cm² [threshold dose (TD)] and the second at 20 keV, with LD.

For the channeling implants the Si wafers were aligned using a 500 keV He beam with an angular divergence of the order of 0.03 $^{\circ}$. The samples were mounted on a three-axis goniometer with a precision of 0.005 $^{\circ}$. The backscattered particles were detected by a surface Si(Li) detector placed at 170 $^{\circ}$ with respect to the beam direction. The overall resolution of the detecting system was about 13 keV. When the HT channel implants were performed we proceeded as follows. First the sample was RT aligned into Si(100) direction, then the goniometer was heated, and finally the alignment of the sample was checked again.

The implantation damage was annealed either by rapid thermal annealing (RTA) at 800 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min or by furnace annealing (FA) at 800 $^{\circ}\text{C}$ for 1 h in an Ar ambient. All samples were contaminated with Cu by implantation at 20 keV, 1×10^{12} Cu⁺/cm² on the backside of the Si wafers in order to study the gettering of Cu atoms at the defect layer. The redistribution of Cu throughout the sample bulk was done either simultaneously with the damage annealing or subsequently by implantation and redistribution of Cu using a second thermal treatment at 700 $^{\circ}\text{C}$ for 3 min. A summary of the implantation and annealing conditions is given in Table I.

The depth distribution of the equivalent of displaced silicon atoms was analyzed by Rutherford backscattering/channeling spectrometry (RBS/C) with a 1.2 MeV He⁺ beam aligned to the (100) crystal direction. The distribution of the He content was investigated by elastic recoil detection analyses (ERDA) technique, using a 10 MeV C⁴⁺ beam. The samples were tilted 73.5 $^{\circ}$ and the detector placed at 28 $^{\circ}$ with

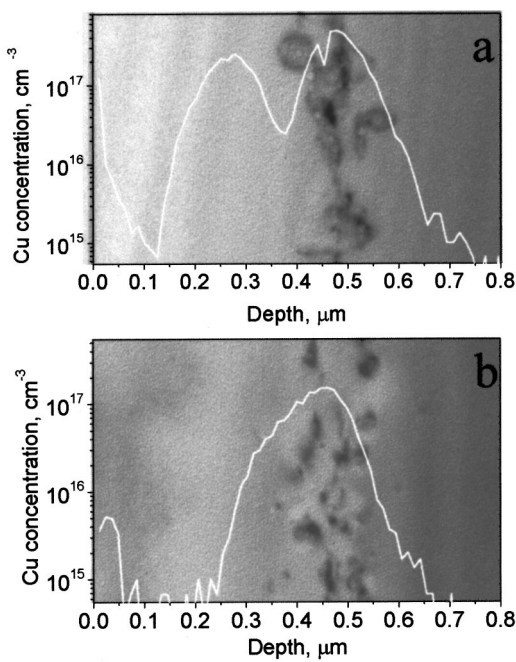


FIG. 1. (a) SIMS Cu depth profile for the sample implanted at 40 keV, 8×10^{15} He⁺/cm², RT, channeling direction, contaminated by 1×10^{12} Cu⁺/cm² after 800 °C/10 min RTA. The SIMS profile is combined with a XTEM bright field micrograph of the same sample. (b) The sample is the same as in (a) but implanted at HT.

respect to the beam direction. Transmission electron microscopy (TEM) analyses were applied at cross-sectioned and plan view samples using a Philips EM 300 microscope. The Cu distribution was measured by secondary ion mass spectrometry (SIMS).

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Low dose results

1. Channeling implantation

In order to reduce the implantation-induced damage in the $R_p/2$ region we performed channeling implantation into the (100) Si channel.

In Fig. 1(a) the Cu distributions are shown for the channeling implantation performed at RT together with the corresponding cross-sectional transmission electron microscopy (XTEM) micrographs. The existence of two Cu peaks is clearly visible in the SIMS spectra in Fig. 1(a). The first one is located at ≈ 250 nm and the second one at ≈ 500 nm. The deeper peak is situated at the region of the He⁺ projected range in agreement with the MARLOWE code predictions ($R_p = 510$ nm).¹⁸ No evidence of Cu precipitation was observed. The Cu gettering in this region is consistent with what is known about the metal impurity gettering behavior of cavities in He⁺ implanted Si.¹⁹ The shallower Cu peak corresponds to the one described in the literature as the $R_p/2$ distribution.⁴⁻⁷

Figure 1(b) shows the Cu depth distribution for the 350 °C implant together with the corresponding XTEM micrograph. As can be clearly observed, the SIMS spectrum shows only one Cu peak with a maximum situated at ≈ 450 nm. This maximum is slightly shifted towards the surface as

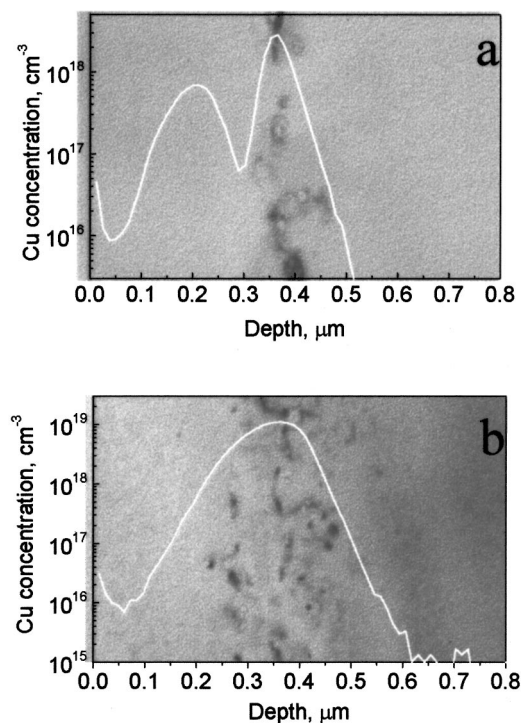


FIG. 2. (a) SIMS Cu depth profile for the sample implanted at 40 keV, 8×10^{15} He⁺/cm², RT, random direction, contaminated by 1×10^{12} Cu⁺/cm² after 800 °C/10 min RTA. The SIMS profile is combined with a XTEM bright field micrograph of the same sample. (b) The sample is the same as in (a) but implanted at HT.

compared with the one obtained in the R_p region for the RT implant. This feature correlates with previous observations which demonstrate that under high temperature implantation the center of the He cavity layer is formed not at R_p but close to the maximum of the damage distribution induced by the ion implantation.²⁰

A careful investigation of the TEM results reveals quite different microstructural features in both samples (Figs. 1(a) and 1(b)). After annealing, the RT He⁺ implantation leads to a well-defined bimodal He cavity distribution, characterized by a population of large cavities with a mean diameter of 25 nm and a distribution of a smaller ones with a mean diameter of 10 nm. The depth position of the cavity layer correlates with the Cu peak at R_p in the corresponding SIMS profile. Our TEM investigations do not reveal the existence of any extended defect structure in the vicinity of the shallower Cu peak, which corresponds to the $R_p/2$ region. On the other hand, the HT He⁺ implantation leads to a single mode He cavity distribution with a mean diameter of 9 nm. Both micrographs also show dislocation loops emerging from the cavity structures.

2. Random implantation

The Cu distribution for the RT random implant together with the corresponding XTEM micrograph are shown in Fig. 2(a). The existence of two Cu peaks is clearly indicated in the SIMS data. The first one is located at ≈ 200 nm and the second one at ≈ 370 nm. The deeper peak is situated at the region of the He⁺ projected range as deduced from the

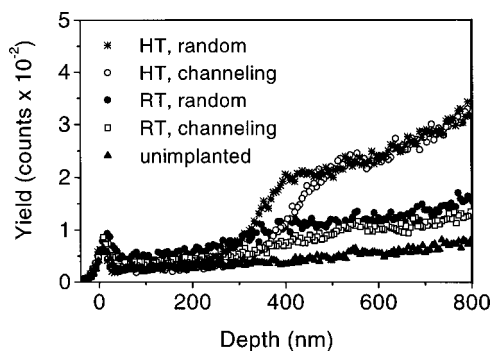


FIG. 3. RBS/C spectra from the samples implanted to the fluences of $8 \times 10^{15} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ at RT channeling (open squares) and random (solid circles) direction compared with the same samples implanted at HT channeling (open circles) and random (stars) direction. The spectrum from an unimplanted sample (solid triangles) provides a scale for the minimum damage level detected in the RBS/C measurements

(TRIM) code range calculations ($R_p = 375 \text{ nm}$).²¹ As in the case of channeling implantation the shallower Cu peak can be ascribed as $R_p/2$ gettering peak.

Figure 2(b) shows the Cu depth distribution for the 350 °C implant together with the corresponding XTEM micrograph. In this case only one Cu peak situated at $\approx 350 \text{ nm}$ can be observed. On the other hand, the TEM micrographs show a damage layer in the R_p region containing cavities and dislocations while no visible damage is observed at the $R_p/2$ region. These features agree with what was observed when the He was HT channel implanted.

3. RBS/C measurements for LD implants

The TEM observations can be compared with the results of the RBS/C measurements. The RBS/C spectra corresponding to the random RT (solid circles), random HT (stars), channeling RT (open squares), channeling HT (open circles) He implants before the thermal annealing, together with the spectrum corresponding to the nonimplanted sample (solid triangles) are shown in Fig. 3.

Comparing the RBS/C spectrum for the HT random implanted sample with the nonimplanted one it can be observed that up to a depth of $\approx 250 \text{ nm}$ there is a small difference between both of them. For a depth above 250 nm the dechanneling yield of the spectra corresponding to the HT implant increases significantly. This feature is correlated with the nucleation and growth of the He cavities in the as-implanted sample, as revealed by TEM (not shown). On the other hand, the RBS/C spectrum corresponding to the random RT implant shows larger yield in the near-surface region as compared to the one corresponding to the nonimplanted sample. Near the surface the minimum channeling yield is $\chi_{\min} = 6\%$ (compared to the virgin sample, $\chi_{\min} = 4\%$) and goes up to $\chi_{\min} = 8\%$ at the R_p region. After performing the annealing, the RBS/C spectra of both RT and HT samples show in the $R_p/2$ region no difference when compared with the nonimplanted one.

The above measurements indicate that the HT implant does not induce any sizable damage in the $R_p/2$ region which is in agreement with the TEM observations. Concerning the

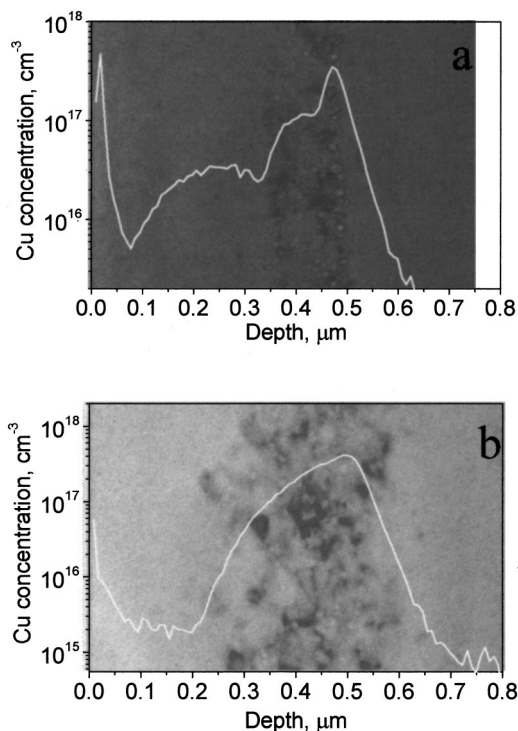


FIG. 4. (a) SIMS Cu depth profile for the sample implanted at 40 keV, $3.5 \times 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$, RT, channeling direction, contaminated by $1 \times 10^{12} \text{ Cu}^+/\text{cm}^2$ after 800 °C/10 min RTA. The SIMS profile is combined with a XTEM bright field micrograph of the same sample. (b) The sample is the same as in (a) but implanted at HT.

RT implant the RBS/C measurements show that the implantation process leaves a damage that goes from the near surface up to the R_p region. The subsequent thermal treatment anneals out most of the damage in particular at the shallower region of the sample. This statement is supported by the TEM observations performed after the thermal anneal which show the existence of extended defects only at the R_p region.

The results of the RBS/C measurements for the channeling implanted samples mirror the results obtained for the random implantation (Fig. 3). The only difference is that the obtained spectra are slightly shifted in depth by $\approx 100 \text{ nm}$ as a consequence of the channeling implantation conditions. These results are in full agreement with the TEM observations.

B. High dose results

1. Channeling implantation

In Fig. 4 Cu distributions are shown for the implantation performed at RT (Fig. 4(a)) and 350 °C (Fig. 4(b)) together with the corresponding TEM micrographs. The SIMS profile obtained for the RT implant indicates the existence of one peak at 500 nm, a shoulder around 400 nm, and a broad Cu distribution centered at around 250 nm which can be characterized as a $R_p/2$ peak. Comparing Figs. 4(a) and 1(a), one can observe that the R_p peak in the present case is broader than the one obtained for the LD implant. It correlates with the cavity layer at R_p which for the HD [Fig. 4(a)] has much higher cavity concentration than for the LD [Fig. 1(a)]. For the HD implant the distribution of the cavities in the R_p

region is inhomogeneous. Their concentration is higher at the deeper border of the defect layer. We suggest that this is the reason for the asymmetrical shape of the Cu profile at R_p in Fig. 4(a). No extended defects are observed in the vicinity of the $R_p/2$ peak as in the case of LD implantation [Fig. 1(a)].

On the other hand, the Cu depth profile obtained after the HT He implant shows the existence of only one peak that goes from 600 nm down to the 100 nm depth with the maximum around 400 nm. The TEM micrograph shows at the R_p region a buried defect layer containing dislocations and cavities with mean diameter about 15 nm slightly larger than the one for the RT temperature implant which is about 13 nm.

The RBS/C measurements in the as-implanted and annealed samples of the HT and RT implants indicate (not shown here) similar behavior to the one observed for the LD implants. Only in the case of the as-implanted RT sample the backscattering yield is slightly increased in the $R_p/2$ region ($\chi_{\min}=6\%$ for the as-implanted RT sample versus $\chi_{\min}=4\%$ for the unimplanted one). HT as-implanted and annealed samples do not show any measurable disorder at $R_p/2$.

2. Random implantation

Random implantations were performed, for both RT and HT conditions. The comparison of the TEM, SIMS, and RBS/C results of random and channeling implants shows similar characteristics. The random implants have the same features being present only shallower, about 100 nm compared to the channeling implantation spectra (not shown). The TEM analyses reveal cavities and dislocations located at R_p while no defects are observed in the $R_p/2$ region. The Cu SIMS profile consist of two peaks located around $R_p/2$ and R_p . The defect layer observed by TEM coincides with the deeper peak of the Cu SIMS profile. The depth positions of the Cu peaks measured by SIMS are given in Table I. The RBS/C measurements do not show any measurable disorder at $R_p/2$ in the HT as-implanted and in the annealed samples. Only the RT as-implanted sample reveals slightly higher backscattering yield in the $R_p/2$ region compared to the spectrum obtained from the virgin sample ($\chi_{\min}=6\%$ vs $\chi_{\min}=4\%$).

Comparing the Cu profiles of the results presented above one can see that the RT implants show a double peak structure for the LD and HD samples implanted at random or channeling direction. This feature can be deduced from the observation of Fig. 5. In the figure are displayed the Cu concentration depth profiles according to reduced depth (x/R_p) and concentration variables. The normalization has been achieved by scaling the concentration value and the depth position of the highest peak of each spectrum. On the other hand, when compared with LD and HD implants different features can be observed. The LD implanted sample shows two different Cu regions corresponding to R_p and $R_p/2$. At variance the Cu profile of the HD implant has three distinct regions: one in the R_p region corresponding to gettering on the larger cavities; a shoulder, which indicates gettering on the small bubbles, and a less pronounced peak corresponding to the $R_p/2$ region.

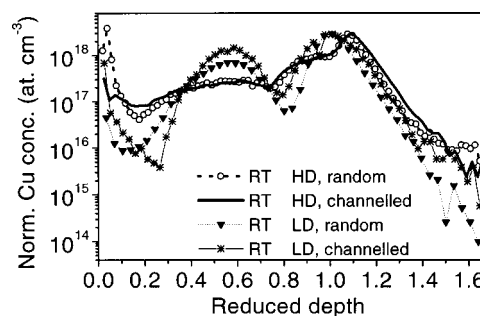


FIG. 5. Normalized SIMS Cu depth profiles vs the reduced depth of the RT implants: HD random (open circles), HD channeling (straight line), LD random (solid triangle), LD channeling (stars).

It is remarkable that all the HT implants display a single Cu peak located at R_p . This feature is seen in Fig. 6, which shows the normalized Cu concentration versus the reduced depth for both fluences and implantation directions. For all the HT implants a similar shape of the R_p gettering peak is observed.

3. ERDA results

We have performed ERDA measurements for all HD He⁺-implanted samples. Here one example is presented and the similarities and the differences with all the implants are further discussed.

In Fig. 7 the ERDA spectra are displayed corresponding to the RT and HT implants in the as-implanted 7(a) and annealed state 7(b). The measured He concentration profiles for the as-implanted samples [Fig. 7(a)] show a different behavior for each implantation condition. The He concentration peak for the RT implanted sample is deeper as compared to the MARLOWE prediction. On the other hand, the HT implanted He distribution is located at the region where the MARLOWE code predict the maximum production of the implantation damage. The shift (≈ 50 nm) of the He concentration profile indicates that, depending on the implantation temperature, distinct cavity nucleation mechanism takes place. If the temperature of the sample during the implantation is high enough, then the He mobility is enhanced. The He vacancy reaction rate could be increased and the cavity formation takes place at the region of the maximum production of the damage.

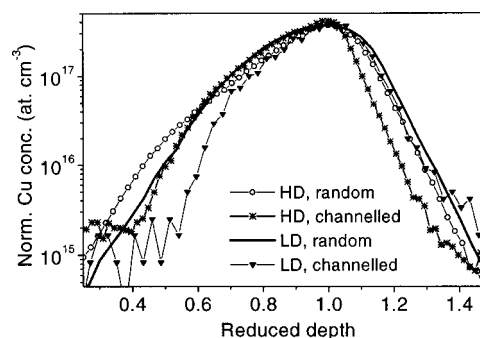


FIG. 6. Normalized SIMS Cu depth profiles vs the reduced depth of the HT implants: HD random (open circles), HD channeling (stars), LD random (straight line), LD channeling (solid triangles).

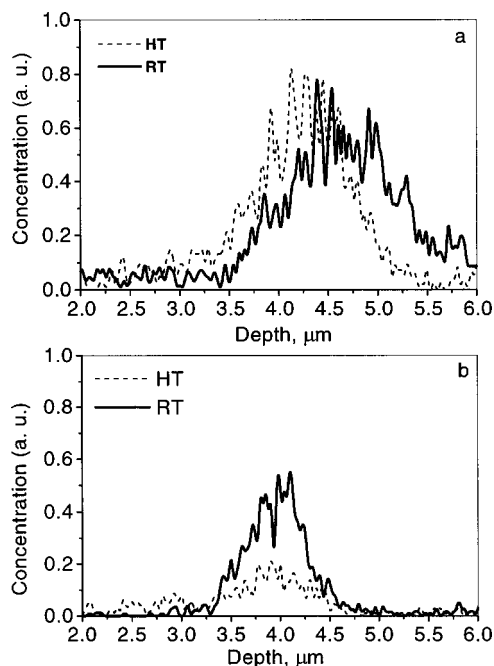


FIG. 7. (a) He concentration depth profiles from the as-implanted samples at 40 keV, 3.5×10^{16} He⁺/cm², channeling direction at RT (straight line) and HT (dotted line) evaluated by ERDA; (b) the samples are the same as in (a) but annealed at 800 °C/10 min.

An inspection of the results after the annealing at 800 °C for 10 min [Fig. 7(b)] reveals that the RT implanted sample has lost about 80% of the He original as implanted content. On the other hand, the HT implanted sample lost about 90% of the He content. These values are in agreement with the results reported in Ref. 22. Both distributions become narrower and shift toward the surface. The maximum of the He concentration profile corresponds to the depth where the cavity layer is observed by means of TEM. The present results show that a measurable amount of He is still present within the cavity layer even after the 800 °C annealing.

The ERDA spectra of all the HD He channel implants show the same characteristics as described above. Only the channel He spectra is shifted toward the bulk. This agrees with the RBS/C measurements.

C. Threshold dose results

He⁺ ions were implanted into Si at 40 keV with $\phi = 0.5 \times 10^{16}$ at/cm² at RT in random direction. In Fig. 8 the Cu distribution is shown together with the corresponding TEM micrograph. The Cu depth profile shows a single peak located in the R_p region with no indication of Cu trapping at the $R_p/2$ vicinity. This feature is interesting enough because it indicates a threshold fluence for the $R_p/2$ effect induced by He implantation. From the present results it can be concluded that this threshold fluence is between 0.5 and 0.8×10^{16} at/cm².

TEM observations of the sample in the as-implanted state (not shown here) indicate that after the He implantation there is no cavity formation. The last finding is in agreement with previously published results^{18,19} where the authors report data on implantations done under the same conditions as

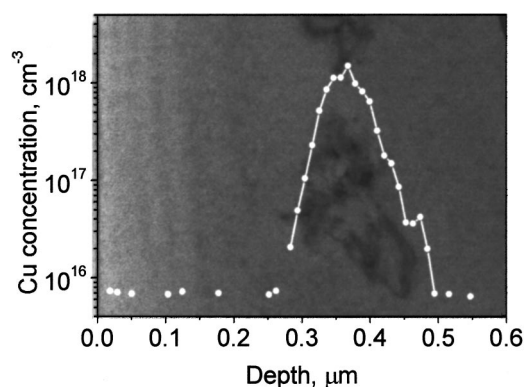


FIG. 8. SIMS Cu depth profile for the sample implanted at 40 keV, 5×10^{15} He⁺/cm², RT, random direction, contaminated by 1×10^{12} Cu⁺/cm² after 800 °C/10 min RTA. The SIMS profile is combined with a XTEM bright field micrograph of the same sample.

the present ones: He⁺ 40 keV $\phi = 0.5 \times 10^{16}$ He⁺/cm². After annealing, the TEM observations indicate—see Fig. 8—the existence of a He induced cavity layer located at R_p . This result is at variance with previous published reports^{23,24} where no cavities were found after furnace thermal annealing between 700 and 1000 °C. The authors of Refs. 18 and 19 assume that, if the cavities are not formed in the as-implanted sample, they cannot form during a subsequent high temperature annealing. However, we suggest that the annealing parameters (annealing ambient and the temperature ramp up) could be important for the formation of the He cavities. While RTA with a heating rate of about 20 °C/s under Ar ambient was performed in our study, furnace annealing in high vacuum was used by the abovementioned authors. Further experiments are needed to clarify the influence of the annealing on the He cavity nucleation and evolution.

D. Lower energy results

Twenty keV He was implanted at RT in random direction with $\phi = 0.8 \times 10^{16}$ at/cm². In Fig. 9 the Cu distribution is shown together with the corresponding TEM micrograph. The SIMS measurements show the existence of two Cu

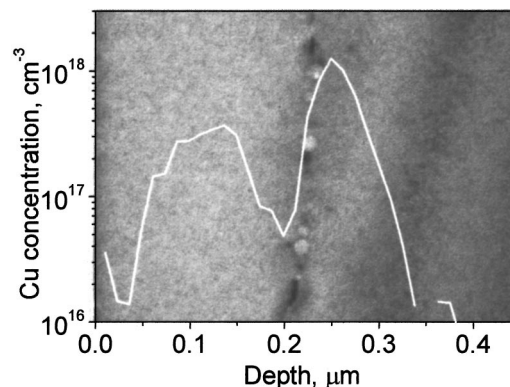


FIG. 9. SIMS Cu depth profile for the sample implanted at 20 keV, 8×10^{15} He⁺/cm², RT, random direction, contaminated by 1×10^{12} Cu⁺/cm² after 800 °C/10 min RTA. The SIMS profile is combined with a XTEM bright field micrograph of the same sample.

peaks. The first is located at 240 nm, that is in the R_p region, and the second at about 120 nm, which corresponds to the $R_p/2$ vicinity. The TEM micrograph shows the existence of dislocations and cavities around the R_p region but no indication of extended defects in the $R_p/2$ region as for all results discussed above. The use of lower energy is a particular experiment to clear of the influence of the proximity of the surface to the defects at $R_p/2$. Experimental observations on the point defect diffusion show that both interstitials and vacancies exhibit migration interrupted by trapping at impurities (C, O) and dopant atoms.²⁵ The above study presents results showing the interstitials being faster than the vacancies. It is estimated that the trap-limited diffusion length of the vacancies in the CZ material (with O concentration $\sim 3 \times 10^{18} \text{ C m}^{-2}$) is $\sim 0.1 \mu\text{m}$.²⁵ Hence it is expected that part of the excess vacancies in the $R_p/2$ region produced by the 20 keV implant could recombine either at the surface or with the excess interstitials in the R_p region (note that the distance between the $R_p/2$ gettering peak and the surface in Fig. 9 is $\sim 0.1 \mu\text{m}$). The well pronounced double peak structure in the SIMS Cu profile observed for the 20 keV implant is similar to the one measured for 40 keV implant [Fig. 2(a)]. It can be concluded that no remarkable defect recombination at the surface is observed. This means that the proximity of the surface does not play a significant role for the appearance of the $R_p/2$ gettering effect in the frame of the used implantation and annealing conditions.

E. Additional experimental findings

(a) The $R_p/2$ effect of Cu in 40 keV He^+ RT implanted Si samples has not been observed for long annealing times, i.e., 1 h at 800 °C. In this case Cu gettering was found only at the R_p region (not shown). This means that the defects acting as gettering sites at $R_p/2$ have been removed during the prolonged annealing cycle.

(b) The Cu gettering has been found to be independent of the way of introducing Cu, simultaneously or subsequently to the damage annealing.

In Table I we have summarized all the results of the present experiment. There are quoted for each implantation and annealing conditions the peak positions of the corresponding Cu depth profile as obtained from SIMS experiments. In addition, we also show the characteristics of the damage, the region where it is located, as well as the mean size of the He cavities.

IV. MODELING

In the following section we will discuss the possible reasons for the appearance of the $R_p/2$ effect generated by He implants.

The appearance of a Cu peak in the $R_p/2$ region can be taken as an indication of the existence of small defect complexes acting as gettering centers for Cu. It is possible that these complexes or their precursors are formed by the implantation and are not removed by the RTA thermal process. From this point of view, the present results are quite similar to the previous ones, which have shown the $R_p/2$ effect induced by MeV implants. We will compare the defect produc-

tion and recombination during ion implantation and subsequent annealing for the case of MeV implantation of heavier ions and for the case of keV implantation of He at random direction.

A. Predictions from ballistic models

For the MeV implantation of heavy ions, the $R_p/2$ gettering effect is attributed to the formation of excess vacancies at the $R_p/2$ region. According to binary collision calculations,^{5,6,26,27} excess vacancies are formed because of the spatial separation of point defects due to the nonzero momentum component of the displaced Si atoms into the beam direction. In fact, the assumption of a complete local vacancy-interstitial annihilation during annealing leads to: (i) the formation of a vacancy-rich layer from the surface nearly up to R_p and (ii) the formation of an interstitial-rich region slightly extended beyond the R_p depth (with the maximum concentration of excess interstitials at about $1.2 R_p$). In low-energy implants, these two regions are expected to react with each other to leave only excess interstitials but at higher energies, the effect of the vacancy-rich region is expected to be pronounced. One typical example for implantation conditions used in order to obtain $R_p/2$ effect in the high-energy implanted and annealed Si is 3.5 MeV self-ion implantation.^{7,10,11} We will compare the excess vacancy production for this well investigated case with the low-energy implantations reported in this work. For 3.5 MeV Si^+ random implant into Si, TRIM/98 calculations provide a ratio of 0.182 excess vacancies per implanted Si^+ ion located within the surface and the R_p depth. The same calculations performed for 40 keV He^+ implant into Si result in an amount of 0.015 excess vacancies per implanted He^+ ion. Hence, the excess vacancy generation per implanted He^+ ion at the $R_p/2$ region is more than ten times lower than for the MeV Si^+ implant. However, it is important to note that the vacancy-rich region produced by the 3.5 MeV Si^+ ions extends from the surface to the depth $x_{\text{Si}} \approx 2.25 \mu\text{m}$. In contrast, the corresponding region for the 40 keV He^+ random implant extends from the surface to the depth $x_{\text{He}} \approx 0.35 \mu\text{m}$. As a consequence, the average number of excess vacancies for the Si and He cases are $\alpha_{\text{Si}} = 8.1 \times 10^{-6}$ excess-vacancies/ion/Å and $\alpha_{\text{He}} = 4.3 \times 10^{-6}$ excess-vacancies/ion/Å, which renders a ratio $\alpha_{\text{He}}/\alpha_{\text{Si}} \approx 0.5$. In addition, the corresponding excess vacancy ratio for the channel He implants is $\alpha_{\text{He}}^c/\alpha_{\text{Si}} \approx 0.1$. Considering the typical implanted fluences of $\phi_{\text{Si}} \approx 0.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and $\phi_{\text{He}} \approx 0.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ one obtains a ratio for the effective excess vacancy concentration of $\alpha_{\text{He}}\phi_{\text{He}}/\alpha_{\text{Si}}\phi_{\text{Si}} \approx 0.8$ for the random implant case and of $\alpha_{\text{He}}^c\phi_{\text{He}}/\alpha_{\text{Si}}\phi_{\text{Si}} \approx 0.16$ for the channel one. However, for the fluence of $\phi_{\text{He}} \approx 0.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ where no $R_p/2$ gettering appears (see Sec. III C), the estimated ratio is $\alpha_{\text{He}}\phi_{\text{He}}/\alpha_{\text{Si}}\phi_{\text{Si}} \approx 0.5$, a value well within the range where the $R_p/2$ effect is predicted according to the above reasoning. Hence, we are forced to conclude that the above ballistic arguments cannot provide a complete consistent explanation for the present observations of the $R_p/2$ gettering effect in He implanted Si.

B. Processes which take place during annealing

Here is the point where one significant difference between the Si implant and the He implant must be taken into consideration: the defect structure in the R_p region after annealing. In the case of Si implantation the R_p region consists of extended defects (dislocation loops) with pure interstitial character. The excess silicon interstitials generated during the implantation process in this region plus the implanted ions themselves form these defects. Concerning the He implantation one has also to take into account the cavity formation and evolution. He atoms are known to be trapped by divacancies stabilizing them and favoring their evolution into more complex He–V clusters during annealing.^{24,28} This results in accumulation and stabilization of vacancies in the R_p region contrary to what happens in the case of the Si implant. The silicon atoms displaced during the implantation diffuse during the annealing. They are trapped in the radiation damage close to the cavities and at the silicon surface. Recent studies report on the measurable recombination of the Si atoms at the surface after annealing at temperatures between 200 and 1200 °C.^{24,29} The number of the silicon atoms trapped at the surface is slightly lower than the number of the vacancies trapped in the cavities.¹⁹ This missing silicon atoms are supposed to form the dislocations around the cavities at R_p . It cannot be excluded that a part of the missing silicon atoms also contribute to the Cu gettering at $R_p/2$. On the other hand, small vacancy clusters not visible by TEM could also be gettering sites at $R_p/2$. Such small vacancy clusters can be stabilized by the He and be present in the samples even after annealing to the temperature as high as 850 °C.³⁰ Recently gettering of Au was also detected in the $R_p/2$ region of He implanted Si wafers.³¹ This fact supports the idea of small vacancy clusters being the gettering sites at $R_p/2$.

The excess vacancy model discussed above predicts $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ excess vacancies in the $R_p/2$ region for the case of He implant to the fluence of $0.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Using the TEM analyses we estimate that in this case the number of vacancies trapped in the cavities at R_p is $\approx 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, a number which is one order of magnitude higher than the number of the calculated excess vacancies. Hence the equal number of displaced Si atoms was generated and not recombined with vacancies during the annealing. This means that local defect recombination is incomplete under our annealing conditions. Therefore, both types of small defect clusters, interstitial and vacancy type, potentially may exist at $R_p/2$ and are potential gettering centers for Cu. Further analyses will reveal which type of defects dominates the metal gettering.

The absence of Cu gettering at $R_p/2$ for the HT implantation is ascribed to the damage annealing that occurs during the implantation process. The high temperature enhances the local point defect recombination during implantation. From the plan view TEM analyses we have estimated the total cavity volume in terms of Si atoms displaced in order to open space for the cavity formation. We have estimated an amount of $\approx 4 \times 10^{14} \text{ at./cm}^2$ for the case of 40 keV HT implant to the fluence of $1 \times 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ [see Fig. 2(b)]. This

value is five times lower than the one calculated for the corresponding RT implant [see Fig. 2(a)] for which the total cavity volume is $\approx 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (discussed above). This confirms the enhanced point defect recombination during implantation in the case of the HT implant which results in less nonrecombined vacancies trapped in the cavities and less nonrecombined interstitials may be present in the HT implanted samples compared with the RT implanted ones.

V. SUMMARY

In the present work we have shown that low-energy He implants in Si are able to induce Cu gettering at both the R_p and $R_p/2$ region during annealing at relatively high temperatures. The $R_p/2$ effect was found to be independent of the implantation conditions: random or $\langle 100 \rangle$ channeled one, but it strongly depends on the implantation temperature. Whenever He was implanted at RT, the $R_p/2$ effect was observed. However, HT implants led to the disappearance of the Cu peak in the $R_p/2$ region. This feature is attributed to damage recombination in the $R_p/2$ region during the implantation.

It was also found that a threshold He fluence ($0.6 \times 10^{16} < \phi \leq 0.8 \times 10^{16} \text{ at./cm}^2$) is necessary for the appearance of a gettering layer at $R_p/2$. On the other hand, we have shown that the proximity of the surface does not play a significant role in the appearance of the $R_p/2$ gettering.

The He implantation induced $R_p/2$ effect was discussed on the basis of the radiation-induced defects, or in connection with the point defect fluxes associated with the formation of the He cavities. It was shown that the ballistic considerations alone cannot provide consistent predictions for the $R_p/2$ gettering effect at variance with the results obtained for medium-light ions ($6 \leq Z_1 \leq 32$) MeV implanted into Si. In the present case, He leads to a different defect evolution during annealing compared to the case of MeV implantation of heavier ions. The appearance of the $R_p/2$ effect seems to depend either on the formation of He cavities, which trigger the absorption of vacancies and/or the emission of self-interstitial atoms from the R_p region, or on the stabilization of vacancy clusters at the $R_p/2$ region by the He atoms released from the cavities during the annealing processes. This assumption is also confirmed by the fact that RT channel or random implantation led to the $R_p/2$ effect irrespective of the different amount of damage that they cause at the $R_p/2$ region.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to acknowledge the financial support from the CAPES-DAAD (Brazilian-German) International Cooperation Program (PROBRAL). One of the authors, P. F. P. F., also acknowledges the support from the Alexander von Humboldt Foundation (Germany).

¹T. E. Seidel, in *Materials Issues in Silicon Integrated Circuit Processing*, edited by M. Wittmer, J. Stimmell, and M. Strathman (Mater. Research Society Pittsburgh, 1986), p. 3.

²H. Wong, N. W. Cheung, P. K. Chu, J. Liu, and J. W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1023 (1988).

³J. L. Benton, P. A. Stolk, D. J. Eaglesham, D. C. Jacobson, J. Y. Chang, J.

- M. Poate, N. T. Há, T. E. Haynes, and S. M. Myers, *J. Appl. Phys.* **80**, 3275 (1996).
- ⁴M. Tamura, T. Ando, and K. Ohya, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **59/60**, 572 (1991).
- ⁵V. C. Venezia, D. J. Englesham, T. E. Haynes, A. Agarwal, D. C. Jacobson, H.-J. Gossmann, and F. H. Baumann, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2980 (1998).
- ⁶S. V. Kovesnikov and G. A. Rozgonyi, *J. Appl. Phys.* **84**, 3078 (1998).
- ⁷R. Koegler, D. Panknin, W. Skorupa, P. Werner, and A. B. Danilin, *Conference Proceedings of XI International Conference on Ion Implantation and Technology-96* (IEEE, Piscataway, NJ, 1996).
- ⁸D. J. Eaglesham, T. E. Haynes, H.-J. Gossmann, D. C. Jacobson, P. A. Stolk, and J. M. Poate, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3281 (1997).
- ⁹R. A. Brown, O. Kononchuk, A. Rozgonyi, S. Kovesnikov, A. P. Knights, P. J. Simpson, and F. Gonzalez, *J. Appl. Phys.* **84**, 2459 (1998).
- ¹⁰R. Kögler, A. Peeva, W. Anwand, G. Brauer, and W. Skorupa, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1279 (1999).
- ¹¹R. Krause-Rehberg, F. Börner, and F. Redmann, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3932 (2000); S. M. Myers, H. J. Stein, and D. M. Follstaedt, *Phys. Rev. B* **51**, 9742 (1995).
- ¹²M. Myers, H. J. Stein, and D. M. Follstaedt, *Phys. Rev. B* **51**, 9742 (1995).
- ¹³S. M. Myers and D. M. Follstaedt, *J. Appl. Phys.* **79**, 1337 (1996).
- ¹⁴V. Raineri, *Solid State Phenom.* **57,58**, 43 (1997).
- ¹⁵J. Wong-Leung, C. E. Ascheron, M. Petracic, R. G. Elliman, and J. S. Williams, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1231 (1995).
- ¹⁶*The National Roadmap for Semiconductors* (Semiconductor Industry Association, San Jose, CA, 1997).
- ¹⁷P. F. P. Fichtner, M. Behar, J. R. Kaschny, A. Peeva, R. Koegler, and W. Skorupa, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 972 (2000).
- ¹⁸M. T. Robinson, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **48**, 408 (1990).
- ¹⁹S. M. Myers, D. M. Bishop, D. M. Follstaedt, H. J. Stein, and W. R. Wampler, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **283**, 549 (1993).
- ²⁰P. F. P. Fichtner, A. Peeva, M. Behar, G. de M. Azevedo, R. L. Maltez, R. Koegler, and W. Skorupa, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **161–163**, 1038 (2000).
- ²¹J. B. Biersack and L. G. Haggmark, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **174**, 257 (1980).
- ²²J. R. Kaschny, P. F. P. Fichtner, A. Muecklich, U. Kreissig, R. A. Yankov, R. Koegler, A. B. Danilin, and W. Skorupa, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **469**, 451 (1997).
- ²³V. Raineri, P. G. Fallica, G. Percolla, A. Battaglia, M. Barbagallo, and S. U. Campisano, *J. Appl. Phys.* **78**, 3727 (1995).
- ²⁴V. Raineri, M. Saggion, and E. Rimini, *J. Mater. Res.* **15**, 1449 (2000).
- ²⁵E. Rimini, S. Coffa, S. Libertino, G. Mannino, F. Priolo, and V. Privitera, *Defect Diffus. Forum* **153–155**, 137 (1998).
- ²⁶K.-H. Heinig and H.-U. Jaeger, *Proceedings of the 1st ENDEASD Workshop, Santorini/Greece, April, 1999*, p. 297 (unpublished).
- ²⁷O. W. Holland, L. Xie, B. Nielsen, and D. S. Zhou, *J. Electron. Mater.* **25**, 99 (1996).
- ²⁸S. Estreicher, J. Weber, A. Derecskei-Kovacs, and D. Marynick, *Phys. Rev. B* **55**, 5037 (1997).
- ²⁹W. Fukarek and J. Kaschny, *J. Appl. Phys.* **86**, 4160 (1999).
- ³⁰R. Brusa, G. Karwasz, N. Tiengo, A. Zecca, F. Corni, R. Tonini, and G. Ottaviani, *Phys. Rev. B* **61**, 10154 (2000).
- ³¹R. Kalyanaraman (private communications).



ELSEVIER

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 190 (2002) 756–760

NIM B
Beam Interactions
with Materials & Atoms

www.elsevier.com/locate/nimb

Implantation temperature dependence of He bubble formation in Si

D.L. da Silva ^a, P.F.P. Fichtner ^{a,b,*}, M. Behar ^a, A. Peeva ^c, R. Koegler ^c,
W. Skorupa ^c

^a Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, P.O. Box 15051, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

^b Dep. de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, P.O. Box 15051, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

^c Research Center Rossendorf, Dresden, Germany

Abstract

We report experimental results on the formation of He bubbles in Cz grown (1 0 0) Si crystals implanted with 40 keV He⁺ ions to a fluence of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ at distinct implantation temperatures within the $373 \leq T_i \leq 573 \text{ K}$ range, and upon 600 s post-implantation thermal annealings at temperatures from 673 to 1073 K. The samples were analyzed by Rutherford backscattering/channeling spectrometry, elastic recoil detection analysis and transmission electron microscopy. The results obtained show that the microstructure characteristics of the bubble systems, as well as their thermal evolution behavior, depend significantly on the implantation temperature. A correlation between the dynamic annealing behavior and the bubble formation process is proposed. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 61.72.C; 61.72.Q; 61.72.T; 61.72.V

Keywords: Defects; Voids; Bubbles; Ion implantation; Radiation effects; Helium; Silicon

1. Introduction

The implantation of He in semiconductors or in insulators can be considered as a tool to tailor specific microstructure developments of potential application to improve micro or optoelectronic materials. This applies, e.g. to wafer cutting [1], proximity gettering [2] and strain relaxation [3] techniques or to waveguide [4] developments. The

formation of He bubbles in crystalline Si (c-Si) is a complex phenomenon depending, e.g. on the implanted fluence and energy [5], implantation temperature [6–8] and post implantation thermal treatments [9–11]. Up to the present, major emphasis has been placed on the study of systems obtained by high fluence implantations ($\phi \geq 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) at low temperatures ($T_i \leq 300 \text{ K}$) within the energy range from 20 to 150 keV, followed by thermal annealings at higher temperatures [9,10]. From these studies, it has been concluded that, upon high temperature annealings, the characteristics of He bubbles in c-Si are independent of the implantation temperature for $T_i \leq 300 \text{ K}$. It was also considered that He implantations to fluences

* Corresponding author. Address: Instituto de Física, Univ. Federal do Rio Grande do Sul, P.O. Box 15051, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil. Tel.: +55-51-316-6551/+55-51-331-66558; fax: +55-51-319-1762/+55-51-331-67286.

E-mail address: fichtner@if.ufrgs.br (P.F.P. Fichtner).

$\phi < 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ do not lead to the development of thermally stable He-induced cavity systems [10]. In addition, the authors of [6] report the observation of He-induced cavities in samples implanted at distinct T_i ($E = 80 \text{ keV}$, $\phi = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), submitted to furnace annealing at 1173 K during 55 min under N_2 flow, except for the cases of implantation temperatures within the $300 < T_i < 370 \text{ K}$ or $T_i > 423 \text{ K}$ ranges.

However, the formation of stable He-induced cavities within the so called critical fluence values $5 \times 10^{15} \leq \phi < 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ has been demonstrated [5,12] and their characteristics were shown to be strongly dependent of the implantation temperature for $T_i \leq 300 \text{ K}$ [7]. It was also demonstrated that stable He-induced cavities can be produced upon 40 keV He implantations at $T_i = 623 \text{ K}$ to a fluence $\phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ [8]. In the present contribution, we report on new experimental results obtained for implantation temperatures in the $300 \leq T_i \leq 573 \text{ K}$ range. We show that He bubbles are formed during the implantations at $T_i > 300 \text{ K}$ and, in some cases, are dissolved upon thermal annealing at higher temperatures. These results are also at variance with generally accepted concepts [6,13] and may provide a further insight for the understanding of the He behavior in c-Si.

2. Experimental

CZ-Si $\langle 100 \rangle$ n-type wafers with a resistivity of 3–5 $\Omega \text{ cm}$ were implanted with 40 keV He^+ ions to a fluence of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ using a beam current of $\approx 1 \mu\text{A cm}^{-2}$. The implantations were done with the sample tilted 7° off-axis in targets kept at different temperatures from $T_i = 300$ to 573 K. Pieces of these samples were analyzed by Rutherford backscattering spectrometry under channeling conditions (RBS/C), elastic recoil detection analysis (ERDA) and transmission electron microscopy (TEM). A second set of samples was submitted to a rapid thermal annealing (RTA) treatment at 1073 K for 600 s, under N_2 atmosphere and using a heating ramp of 25 K s^{-1} . Pieces from the samples implanted at $T_i = 423, 473$ and 523 K were furnace annealed for 600 s at distinct temperatures

from $T_a = 673$ to 973 K, and then investigated by RBS/C and ERDA. The RBS/C measurements were performed using a 1.2 MeV α -particle beam aligned along the $\langle 100 \rangle$ axis of the crystal. The backscattered particles were detected at an angle of 170° with respect to the incoming beam using a surface barrier Si detector, with the overall energy resolution of the measurement better than 12 keV. The ERDA measurements were performed using a 10 MeV C^{4+} beam impinging on the samples at an angle of 75° with respect to the normal. The recoiled He atoms were detected using a surface barrier Si detector protected with a 13 μm Mylar foil and placed at an angle of 25° with respect to the beam direction. The TEM observations were performed either at 200 or at 300 kV in cross-section specimens prepared by ion milling.

3. Results and discussions

Fig. 1 shows the RBS/C spectra of the as-implanted samples expressed in terms of the ratio between the aligned to the random backscattered yields χ_{100} as a function of depth, for various implantation temperatures T_i . Up to a depth around 300 nm, the χ_{100} values are similar to the one of an unimplanted sample. For larger depths, χ_{100} increases with T_i to a maximum of about 30% located at a depth around 500 nm. The increase of χ_{100} takes place at the depth layer where the formation of He bubbles and extended defects can be

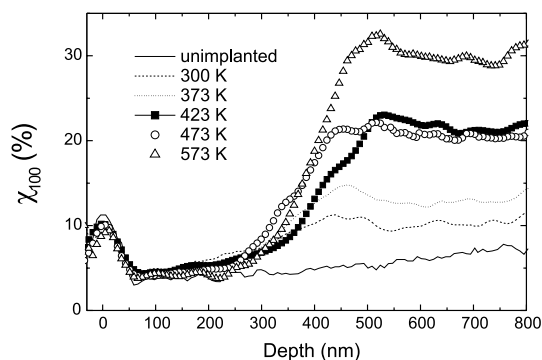


Fig. 1. RBS/C measurements expressed in terms of χ_{100} versus depth for samples implanted at distinct temperatures T_i (see text).

observed by TEM. This feature is illustrated in Fig. 2. The micrographs show underfocused bright field TEM images, where the He bubbles appear as white disks surrounded by a faint dark fringe. The corresponding mean radius and standard deviation from the distinct bubble ensembles, as well as their He content detected by ERDA, are listed in Table 1. In comparison with the room temperature implantation case ($T_i = 300$ K), the total He content decreases slightly by about 10% at $T_i = 373$ K to 25% at $T_i = 623$ K.

The results obtained for 600 s post-implantation RTA treatments at 1073 K are also summarized in Table 1. The formation of the large bubbles observed for implantations at $T_i \leq 300$ K or at $T_i = 623$ K have been discussed previously [5,7,8]. The interesting feature presented here is that, for $373 \leq T_i \leq 473$ K, arrays of small and spherical-like bubbles are formed in the as implanted state, but the remaining cavities are not observed after the 600 s 1073 K RTA treatment. On the contrary, for $T_i \geq 523$ K larger bubbles are observed in the as implanted state and also after the 1073 K thermal annealing. In what follows, we are going to discuss the results relating the thermal stability of the bubbles to lattice defects and bubble dimensions.

At this point it seems interesting to remark that the He content in the samples implanted at $T_i > 300$ K do not differ by more than 15% (see Table 1). To a first approximation, we may assume that the role of the implantation temperature is to change the recombination rate of self-interstitial and vacancies produced in the collision cascades, thus reducing the implantation damage (dynamic annealing). Fig. 1 shows a reverse effect,

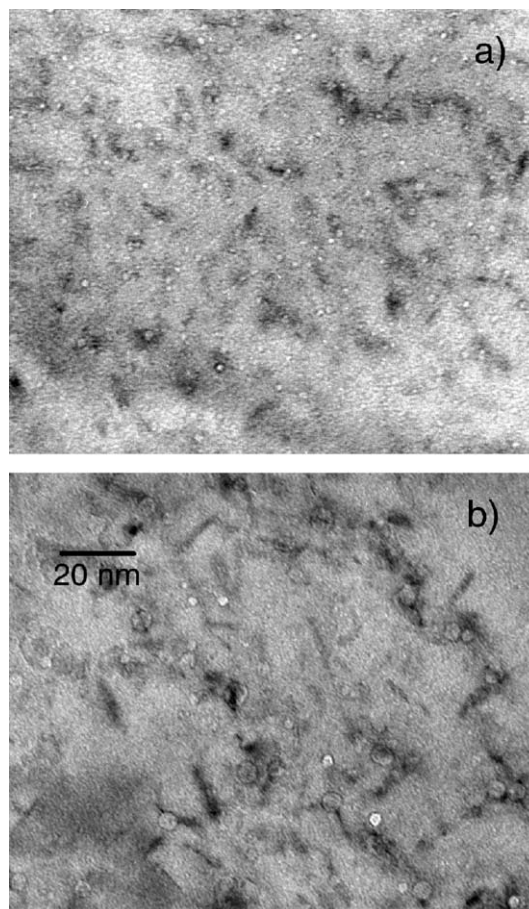


Fig. 2. TEM micrographs showing He bubbles as white disks surrounded by a faint dark fringe. (a) $T_i = 423$ K and (b) $T_i = 523$ K. Kinematic bright field imaging conditions, under-focus.

i.e. the accumulated damage increases with T_i . However, this behavior can be understood in

Table 1

Mean radius r_m , standard deviation σ and He fraction for bubble systems implanted at distinct temperatures T_i

T_i (K)	r_m (nm) as imp.	σ (nm) as imp.	He fraction (%) as imp.	r_m (nm) 1073 K 600 s	σ (nm) 1073 K 600 s
300 ^a	—	—	100	57	9.5
373	0.7	0.2	91	Not observed	Not observed
423	0.8	0.2	92	Not observed	Not observed
473	1.3	0.3	83	Not observed	Not observed
523	1.9	0.5	75	1.1	0.3
573	2.5	0.6	77	1.6	0.4
623 ^a	3.5	0.7	75	3.6	0.9

The r_m and σ values after annealing at 1073 K for 600 s are also shown.

^aData from Refs. [5,8].

terms of the defects produced during the bubble formation [11]. Thus, assuming that the dynamic annealing becomes more efficient with increasing T_i , one expects that the effective number of vacancies or vacancy clusters V_n generated during the implantations will decrease with T_i . This line of reasoning can provide a speculative explanation for the present results. The V_n clusters produced during the implantations can be considered as nucleation centers for $\text{He}_m V_n$ complexes. These complexes may evolve into bubbles by incorporating more He atoms or by coalescing with other $\text{He}_m V_n$ complexes. Under insufficient vacancy supply, bubble growth occurs via the ejection of self-interstitial atoms, very probable by dislocation loop punching or gliding processes [14]. As a consequence, the increase of T_i should cause the nucleation of fewer bubbles, which must grow to larger sizes in order to accommodate the He content. This reasoning may explain why the bubble size increases with T_i as reported in Table 1. In addition, the formation of dislocation loops and/or the increase of strain around the larger bubbles may explain the increase of the χ_{100} values shown in Fig. 1.

Further RBS/C investigations on samples submitted to 600 s post implantation annealings at temperatures within $673 \leq T_a \leq 973$ K show interesting results. For the $T_i = 423$ K case (Fig. 3(a)), a reduction of about 40% of the as implanted damage is observed after the annealing at $T_a = 773$ K. In addition, nearly complete damage recovery (χ_{100} values a similar to those of the unimplanted reference sample) is obtained for $T_a = 873$ K. In contrast, for $T_i = 523$ K (Fig. 3(b)), a significant reduction of χ only occurs for $T_a = 973$ K. This distinct annealing behavior indicates that distinct lattice defects are present in each sample. For the first case ($T_i = 423$ K), considering that the smaller bubbles produce fewer self-interstitials, it is possible that the resulting dislocation loops may remain attached to the corresponding bubble. Such bubble-dislocation loop arrangement has been considered a metastable configuration structure preceding the dislocation loop-punching process [15]. Hence, during thermal annealing, as the He atoms are released from the bubbles, the self-interstitials from the dislocation loops can be ab-

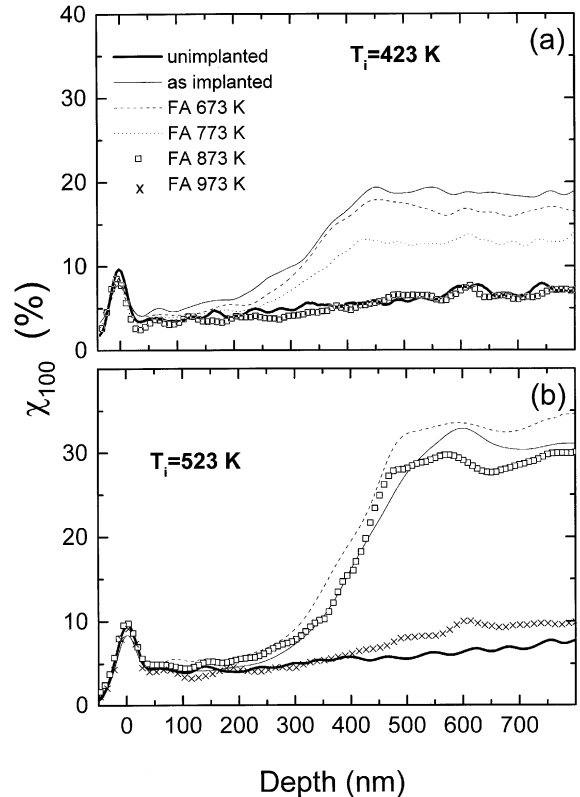


Fig. 3. RBS/C measurements expressed in terms of χ_{100} versus depth showing the decrease of the lattice damage with the increase of the post implantation annealing temperature T_a : (a) sample implanted at $T_i = 423$ K and (b) sample implanted at $T_i = 523$ K.

sorbed by the cavity thus annihilating both: the bubble and the dislocation loop.

In contrast, for $T_i = 523$ K, upon punching out dislocation loops, individual bubbles remain stable and the annealing behavior observed at $T_a = 873$ K for the $T_i = 423$ K sample is not sufficient to reduce the damage content which only occurs for a 100 K higher T_a (see Fig. 3(b)). We remark that the annealing temperature $T_a = 973$ K correlates with the temperature range where dislocation processes become effective in the c-Si matrix.

4. Conclusions

We have studied the formation of He bubbles in c-Si as a function of the implantation temperature

within the $373 \leq T_i \leq 623$ K interval for an implanted He fluence of 1×10^{16} cm⁻². For all cases, we observe the formation of bubbles in the as implanted samples. Upon thermal annealings within the $673 \leq T_a \leq 1073$ K temperature interval, there is an annihilation of the cavities observed in the samples implanted at $373 \leq T_i \leq 473$ K. In contrast, for $T_i < 373$ K or $T_i > 473$ K stable cavities can be observed even upon high temperature annealing for long time intervals. Our experimental results are at variance with the concepts of bubble formation considered in Refs. [9,13]. The thermal annihilation of cavities observed in the present work is assumed to be associated with the formation of a metastable bubble-dislocation loop complex that is equilibrated by the pressure of the gas phase and may collapse with the release of He atoms from the bubbles.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the support from the Brazilian–German “CAPES-DAAD” exchange program. We also thanks the help from the undergraduate student S. Reboh and the support from CNPq and FAPERGS. One of us, P.F.P.F., also thanks the support from the AvH Foundation, Germany.

References

- [1] M. Bruel, Nucl. Instr. and Meth. B 108 (1996) 313.
- [2] S.M. Myers, D.M. Bishop, D.M. Follstaedt, H.J. Stein, W.R. Wampler, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 283 (1993) 549.
- [3] B. Holländer, St. Lenk, S. Mantl, H. Trinkaus, D. Kirsh, M. Luysberg, H.J. Herzog, T. Hackbarth, P.F.P. Fichtner, Nucl. Instr. and Meth. B 175–177 (2001) 357.
- [4] G.L. Destefanis, P.D. Townsend, J.P. Gailliard, Appl. Phys. Lett. 32 (1978) 293.
- [5] P.F.P. Fichtner, J.R. Kaschny, R.A. Yancov, A. Mücklich, U. Kreibitz, W. Skorupa, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 732.
- [6] V. Raineri, M. Saggio, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1673.
- [7] D.L. da Silva, P.F.P. Fichtner, A. Peeva, M. Behar, R. Koegler, W. Skorupa, Nucl. Instr. and Meth. B 175–177 (2001) 335.
- [8] P.F.P. Fichtner, M. Behar, J.R. Kaschny, A. Peeva, R. Koegler, W. Skorupa, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 972.
- [9] V. Raineri, M. Saggio, E. Rimini, J. Mater. Res. 15 (2000) 1449.
- [10] G.F. Cerofolini, F. Corni, S. Frabboni, C. Nobili, G. Ottaviani, R. Tonini, Mater. Sci. Eng. 27 (2000) 1.
- [11] P.F.P. Fichtner, J.R. Kaschny, A. Kling, H. Trinkaus, R.A. Yancov, A. Mücklich, W. Skorupa, F.C. Zawislak, L. Amaral, M.F. da Silva, J.C. Soares, Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B 136–138 (1998) 460.
- [12] A. Peeva, P.F.P. Fichtner, M. Behar, R. Koegler, W. Skorupa, Nucl. Instr. and Meth. B 175–177 (2001) 176.
- [13] V. Raineri, S. Coffa, E. Szilágyi, J. Gyulai, E. Rimini, Phys. Rev. B. 61 (2000) 937.
- [14] H. Trinkaus, in: S.E. Donnelly, J.H. Evans (Eds.), Proceedings of NATO Adv. Res. Workshop on Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids, Plenum, NY, 1991, p. 369.
- [15] M. D’Olieslaeger, G. Knuyt, L. De Schepper, L.M. Stals, in: S.E. Donnelly, J.H. Evans (Eds.), Proceedings of NATO Adv. Res. Workshop on Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids, Plenum, NY, 1991, pp. 14 and 27.



Formation of bubbles and extended defects in He implanted (1 0 0) Si at elevated temperatures

Douglas L. da Silva ^a, Marcio J. Mörschbacher ^a, Paulo F.P. Fichtner ^{b,*},
Erwan Oliviero ^a, Moni Behar ^a

^a Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

^b Dep. de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

Abstract

The formation and thermal evolution of He bubbles and extended defects in Si are studied as a function of the implantation (T_i) and annealing (T_a) temperatures. (1 0 0) Si wafers were implanted with 40 keV He⁺ ions to a fluence of 1×10^{16} cm⁻² at temperatures T_i from 300 to 623 K. After the implantations the samples were submitted to thermal treatments for 600 s at temperatures T_a from 673 to 1073 K. The samples were analyzed using transmission electron microscopy (TEM), Rutherford backscattering/channeling (RBS/C) and elastic recoil detection (ERD) techniques. The results obtained show that the microstructure characteristics of the bubble and the extended defect systems, as well as their thermal evolution behavior, depend significantly on the implantation temperature. A correlation between the dynamic annealing behavior and the bubble and defect formation process is proposed.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: He retention; Bubble nucleation; Extended defects; Silicon

1. Introduction

The damage produced by ion implantation in crystalline silicon can be significantly reduced when the substrate temperature increases above ≈ 150 K. This is caused by the increase of the self-interstitial and the vacancy mobility with the temperature, thus favoring their in situ recombination (dynamic annealing). In the case of He

implantation, however, the situation can be quite different. He atoms have an extremely low solid solubility and therefore tend to form He-vacancy complexes. For temperatures higher than 300 K, this behavior may prevent or even reverse the dynamic annealing process, causing the agglomeration of interstitials in terms of extended defects as vacancies are consumed during the formation of nanobubbles (i.e. gas filled nanosized cavities) either in situ or during subsequent thermal annealings [1–3].

The effects of the dynamic annealing on the formation of He bubbles in Si have been demonstrated recently in terms of the characteristics of the bubble system in the as-implanted condition and after thermal annealings at 973 K [4]. In this

* Corresponding author. Present address: Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, P.O. Box 15051, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil. Tel.: +55-51-3316-6558; fax: +55-51-3316-6510.

E-mail address: fichtner@if.ufrgs.br (P.F.P. Fichtner).

contribution we have expanded the previous work in order to obtain a more general and systematic understanding of the phenomena. The present study is performed considering implantations at an energy of 40 keV, a fluence $\phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and implantation temperatures ranging from 373 to 623 K. The samples are also studied as a function of post-implantation thermal annealings at temperatures from 673 to 1073 K. The results obtained show new aspects of extended defect formation in Si, including the formation and dissolution of a high density of small $\{311\}$ and other rod or ribbon-like defects at temperatures of 423 and 973 K, respectively, which are ≈ 100 to 200 K lower to what is reported in the literature [5]. In addition, we also demonstrate that the bubbles and extended defects can form an interacting system which may follow distinct microstructure evolution routes depending on the implantation temperature. As a consequence, the results provide new guide lines for the formation of thermally stable cavity systems. This is of particular interest to the development of proximity gettering layers for ULSI or VLSI integrated devices [6], in which the minimization of the implanted fluence and applied thermal budget is desired, and deleterious effects such as the explosive formation of rolls of dislocation loops [7] or the impurity trapping at unwanted depth locations ($R_p/2$ gettering effect) [8] should be avoided.

2. Experimental

CZ-Si $\langle 100 \rangle$ n-type wafers with a resistivity of 3–5 $\Omega \text{ cm}$ were implanted with 40 keV He^+ ions to a fluence of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ using a beam current of $\approx 1 \mu\text{A cm}^{-2}$. The implantations were done with the samples tilted 7° off-axis in targets kept at different temperatures (T_i) from 373 to 623 K. Pieces of these samples were analyzed by Rutherford backscattering spectrometry under channeling conditions (RBS/C), elastic recoil detection analysis (ERD) and transmission electron microscopy (TEM). Following the implantations, pieces of each sample were furnace annealed at distinct temperatures (T_a) from 673 to 1073 K for 600 s, and then also investigated by RBS/C, ERD and

TEM. The RBS/C measurements were performed using a 1.2 MeV α -particle beam aligned along the $\langle 100 \rangle$ axis of the crystal. The backscattered particles were detected at an angle of 170° with respect to the incoming beam using a surface barrier Si detector, with the overall energy resolution of the measurement better than 12 keV. The ERDA measurements were performed using a 10 MeV C^{4+} beam impinging on the samples at an angle of 73.5° with respect to the normal. The recoiled He atoms were detected using a surface barrier Si detector protected with a 13 μm Mylar foil and placed at an angle of 30° with respect to the beam direction. The TEM observations were performed at 200 kV in cross-section and plan-view specimens prepared by ion milling.

3. Results and discussion

Fig. 1 summarizes the results of the RBS/C measurements as a function of the implantation (T_i) and annealing (T_a) temperatures. The results are expressed in terms of the maximum dechanneling yield along the $\langle 100 \rangle$ axis (χ_{100}) normalized with respect to a spectra taken at an off-axis (random) orientation. Hence, the χ_{100} values give a quantitative idea of the relative amount of lattice damage in each sample. The continuous line guide the eyes through the as-implanted points, while the

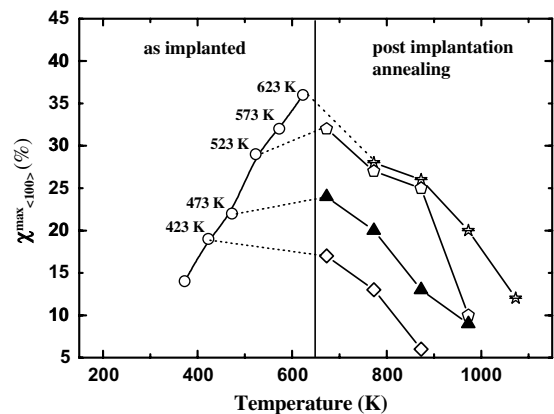


Fig. 1. RBS/C measurements expressed in terms of the maximum backscattering yield χ_{100} as a function of the implantation (T_i) and annealing (T_a) temperatures.

dashed or dotted lines connect the χ_{100} values obtained for each T_i case as a function of T_a . It is clear that χ_{100} increases with T_i and tend to decrease with T_a as the annealing temperature exceeds 673 K. We notice that each T_i case seems to follow a distinct thermal evolution route. It is also remarkable that, for $T_i \leq 423$ K, the lattice damage is nearly fully recovered ($\chi_{100} \approx 5\%$) at $T_a = 873$ K whilst, for the larger T_i values, significant damage reduction (to a $\chi_{100} \approx 10\%$ level) occurs only at 100 or 200 K higher temperatures (T_a values from 973 or 1073 K).

Fig. 2 shows the results of the ERD measurements also as a function of T_i and T_a in terms of the retained He fraction as compared to a sample implanted at room temperature (considered as 100% of retention). The retained He fractions decrease with both, T_i and T_a . However, with the increase of T_a , the He losses seems to be more pronounced for the lower T_i cases (373 – not shown, and 423 K) than for the higher one (623 K). Finally, Fig. 3(a) summarizes the TEM results with respect to the mean radius r_m taken from cavity-size distributions considering evaluated from ensembles of at least 300 particles (see Fig. 3(b)–(d)). In addition, the amplitude of error bars correspond the standard deviation of the cavity-size distributions. We also note that, due to the limited resolution of the TEM images, cavities

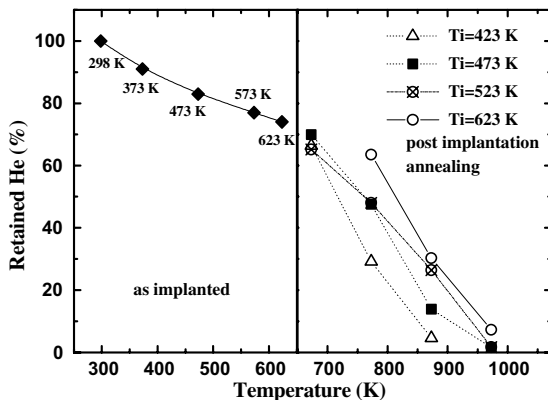


Fig. 2. ERD measurements expressed in terms of the retained He fraction as a function of the implantation (T_i) and annealing (T_a) temperatures.

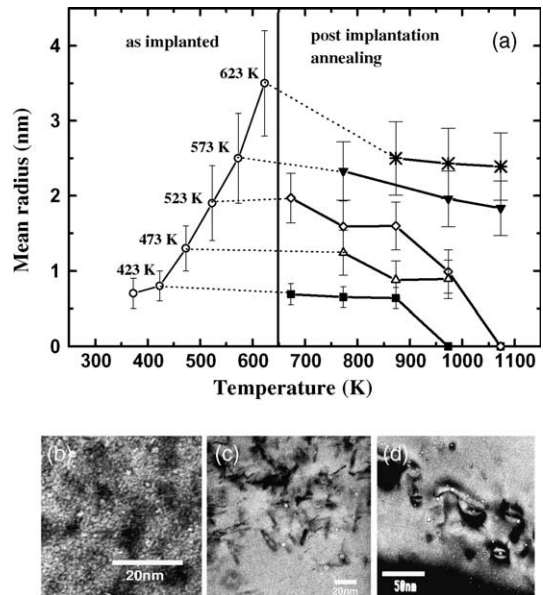


Fig. 3. Mean radius r_m of the bubble systems determined by TEM, as a function of the implantation (T_i) and annealing (T_a) temperatures, (a). TEM micrographs showing the cavity system of samples implanted at $T_i = 423$ K (b), $T_i = 623$ K (c) and $T_i = 623$ K after annealing at 1073 K for 600 s (d).

with radius smaller than ≈ 0.5 nm cannot be clearly observed. This means that the quoted $r_m \leq 1$ nm values may rather represent a superior limit of the actual mean size. As for Fig. 1, the continuous line guide the eyes through the as-implanted points while the dashed and dotted lines interconnect the points showing how each T_i case evolves as a function of T_a . It is clear that r_m increases with T_i and tend to decrease with T_a . However, it is remarkable that, for $T_i \geq 573$ K, the resulting r_m values first decrease slightly and then become rather independent of T_a while, for $T_i \leq 523$, the cavity system seems to shrink continuously until disappearing at higher T_a values.

In order to discuss the present results we will not distinguish the fine structure of the data points shown in Fig. 2. Hence, we will consider that, for all T_i cases, the He losses follow a rather common behavior given by the average value of the data points at a given T_a . In addition, we will concentrate the discussion on the two extreme T_i cases, i.e. $T_i \leq 423$ and 623 K.

For $T_i \leq 423$ K, the accumulation of lattice damage ($\chi_{100} \approx 18\%$) during the implantation occurs concomitantly with the formation of a high density of small bubbles ($r_m \approx 0.8$ nm) while the retained He fraction is slightly larger than 80%. A careful TEM investigation of the lattice damage indicates the presence of a high quantity of $\{311\}$ defects with an average length between 8 and 10 nm. According to [9], such a defect incorporates about 5×10^{14} Si cm⁻², which renders about 10^2 interstitial atoms per defect. On the other hand, the total quantity of atoms displaced from the lattice in order to provide the volume for a cavity with $r_m \approx 0.8$ nm also corresponds to $\approx 10^2$. These numbers are in remarkable good agreement and indicate that the number interstitial atoms created during the formation of the cavities is equivalent to those accumulated in the extended defects. Furthermore, the TEM observation also reveals that the defects are located in the same depth layer containing the bubbles. Hence, we may conclude that, with the increase of T_a , as the He atoms are released from the bubbles according to the behavior shown in Fig. 2, the $\{311\}$ defects start to dissolve, providing interstitial atoms to re-occupy the cavity volume, thus annihilating both, the defects and the cavities. The continuous decrease of the damage level in Fig. 1 can be understood as a consequence of the fact that the RBS/C measurement is sensitive to any kind of lattice damage, including the strain fields generated by the bubbles and the defects. In contrast, the rather constant r_m values observed up to 773 K may be explained considering that the TEM observations only discriminates the larger cavities.

On the other hand, for $T_i = 623$ K, the accumulation of lattice damage ($\chi_{100} \approx 37\%$) during the implantation occurs concomitantly with the formation of smaller quantity of larger bubbles ($r_m \approx 3.6$ nm), while the retained He fraction is kept at $\approx 80\%$. In comparison with the previous case ($T_i \leq 423$ K), the damage level has increased by a factor of 2, indicating that the number of interstitial atoms has also increased by a factor of 2. The average number of Si atoms displaced to provide the volume of a cavity with $r \approx 3.6$ nm amounts 10^3 interstitials, which would correspond to a $\{311\}$ defect of ≈ 1 μ m or a larger number of

smaller ones. Instead, the TEM observations reveals the formation of a ≈ 30 nm long $\{311\}$ defect attached to each bubble. In addition, a network of larger dislocations as well as a large number of small interstitial clusters or dislocation loops can be observed. Upon annealing at 1073 K, as the He atoms are released from the bubbles, the damage level decreases up to about 10% and the mean cavity size is reduced to $r_m \approx 2.8$ nm. In this situation, TEM observations reveals that only the network of large dislocations are still present. Therefore we may conclude that a fraction of interstitial atoms have been transported to the sample surface, whilst the other fraction is re-incorporated into the cavities.

Finally, we may assume that the behavior observed by the intermediate T_i cases can be understood in terms of distinct combinations of the two extreme cases. In addition, it seems also worth to remark that the presence of $\{311\}$ defects attached to the bubbles can be consistently understood upon assuming the nucleation of overpressurized bubble structures. These structures may relax their internal gas pressure upon a volume increase by the ejection of self-interstitial atoms, thus leading to the formation of the $\{311\}$ defect. As a consequence, we conclude that the bubble nucleation must take place under a limited vacancy supply. Hence, the bubble nucleation behavior seems to be controlled by the dynamic annealing in terms of the implantation temperature parameter.

4. Conclusions

In summary, we studied the formation of He bubbles in Si(100) samples as a function of the implantation temperature. It is shown that implantation temperatures from 373 to 623 K can significantly affect the bubble nucleation process, which determines the subsequent thermal evolution of the bubble system at higher annealing temperatures. At low implantation temperatures ($T_i \leq 523$ K), the formed bubbles and $\{311\}$ defects are coupled and, as the He atoms are released, the coupled system can fully recombine. At higher implantation temperatures ($T_i \geq 573$ K),

the bubbles are larger and the amount of interstitial-type extended defects increases. Upon subsequent thermal annealings, the bubbles initially shrink and part of the extended defects disappear. These results clearly show that bubbles and extended defects can interact. The strength of these interactions depend on the nucleation conditions determined by the dynamic annealing process.

References

- [1] P.F.P. Fichtner, J.R. Kaschny, A. Kling, H. Trinkaus, R.A. Yankov, A. Mücklich, W. Skorupa, F.C. Zawislak, L. Amaral, M.F. da Silva, J.C. Soares, Nucl. Instr. and Meth. B 136–138 (1998) 460.
- [2] D.L. da Silva, P.F.P. Fichtner, A. Peeva, M. Behar, R. Koegler, W. Skorupa, Nucl. Instr. and Meth. B 175–177 (2001) 335.
- [3] P.F.P. Fichtner, M. Behar, J.R. Kaschny, A. Peeva, R. Koegler, W. Skorupa, Appl. Phys. Lett. 77 (7) (2000) 972.
- [4] D.L. da Silva, P.F.P. Fichtner, M. Behar, A. Peeva, R. Koegler, W. Skorupa, Nucl. Instr. and Meth. B 190 (2002) 756.
- [5] J.L. Benton, S. Libertino, P. Kringhøj, D.J. Eaglesham, J.M. Poate, S. Coffa, J. Appl. Phys. 82 (1) (1997) 120.
- [6] J.L. Benton, P.A. Stolke, D.J. Eaglesham, D.C. Jacobson, J.Y. Chang, J.M. Poate, N.T. Ha, T.E. Haynes, S.M. Myers, J. Appl. Phys. 80 (1996) 3275.
- [7] E. Oliviero, M.F. Beaufort, J.F. Barbot, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5332.
- [8] A. Peeva, P.F.P. Fichtner, D.L. da Silva, M. Behar, R. Koegler, W. Skorupa, J. Appl. Phys. 91 (2002) 69.
- [9] S. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L639.



Microstructure evolution effects of helium redistribution in as-implanted silicon and Si_{0.8}Ge_{0.2}/Si heterostructures

M.J. Mörschbacher^a, D.L. da Silva^a, P.F.P. Fichtner^{a,b,*},
E. Oliviero^a, M. Behar^a, F.C. Zawislak^a, B. Holländer^c,
M. Luysberg^d, S. Mantl^c, R. Loo^e, M. Caymax^e

^a Instituto de Física, UFRGS, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

^b Departamento de Metalurgia, UFRGS, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

^c Institut für Schichten und Grenzflächen, Fz-Jülich, D-52425 Jülich, Germany

^d Institut für Festkörperforschung, Fz-Jülich, D-52425 Jülich, Germany

^e IMEC, B-3001 Heverlee, Belgium

Abstract

Elastic recoil detection (ERD), Rutherford backscattering/channeling spectrometry (RBS/C) and transmission electron microscopy (TEM) techniques are applied to study the retention of ion implanted He atoms in Cz (1 0 0) Si wafers. The implantations were performed at room temperature using energies from 5 to 60 keV and fluences within 1 to $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. The retained fraction of He decreases from 100% at 60 keV to $\approx 5\%$ at 15 keV. The retained He fraction is independent of the implanted fluence, of the accumulated lattice damage, and/or of the presence of TEM observable bubbles. Pure thermal diffusion cannot explain the present results which are applied to improve the strain relaxation of pseudomorphic SiGe/Si (1 0 0) ultra thin buffer layers with low threading dislocation densities.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: He retention; Bubble formation; Silicon; Strain relaxation; Ultra thin SiGe layers

1. Introduction

Nano sized bubbles can be readily formed in Si(1 0 0) substrates by implanting He at sufficiently high fluences. Bubble formation may take place either in situ or during post implantation thermal annealings, triggering multiple applications in the

fabrication of electronic and photonic devices including metallic impurity gettering [1] and wafer cleavage [2]. More recently, the formation of He induced cavities was also applied to assist the strain relaxation of ≈ 100 nm thick pseudomorphic grown Si_{1-x}Ge_x/Si ($x \geq 0.2$) heterostructures, thus providing rather defect-free virtual substrates for Si quantum wells used in high-mobility field effect transistors [3].

According to Trinkaus et al. [4], the cavity-assisted-relaxation (CAR) process is started when dislocation loops emitted from the bubbles arrive at the fully strained interface region. This requires

* Corresponding author. Address: Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, P.O. Box 15051, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil. Tel.: +55-51-3316-6558; fax: +55-51-3316-6510.

E-mail address: fichtner@if.ufrgs.br (P.F.P. Fichtner).

the formation of a dense array of bubbles capable to act as dislocation loop sources and may be accomplished, in principle, by the optimization of both, implantation parameters and post implantation annealing conditions. Our empirical experience with fully strained ≈ 100 nm thick $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ films containing Ge concentrations of 20% (present work) and also of 30% [5] have demonstrated that the implantation parameters are the most sensitive ones. Good results were obtained only within a rather narrow interval of He implantation energies from 18 to 25 keV and fluences from 1 to 2×10^{16} cm^{-2} . Slight departures from these optimum conditions can affect the obtained degree of strain relaxation in about 70%, or modify the threading dislocation density by a factor of $\approx 10^4$.

The above limitations in implantation energy and fluence parameters indicates that there is little room for further improvements of the CAR process in its present conditions. Hence, to modify this situation, it is worthwhile to look for a more basic understanding of why the CAR process depend so critically on the above implantation parameters. Therefore, in this work, we have investigated the conditions for He bubbles formation in both, $\text{Si}(100)$ and $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(100)$ heterostructures. The samples were implanted at room temperature, in the energy range from 5 to 60 keV and fluences from 1 to 4×10^{16} cm^{-2} . Special emphasis was given to the retained He fraction in the as implanted samples. The obtained results demonstrate that the implanted He atoms are not readily trapped in vacancy clusters, being relatively free to migrate through the matrix and eventually leave the sample even during the implantations at room temperature. Since the observed He migration phenomenon may not be restricted to the present implantation conditions, our findings may also contribute to a more general understanding of the He behavior in silicon.

2. Experimental

CZ-Si $\langle 100 \rangle$ n-type wafers with a resistivity of 3–5 Ωcm and epitaxial pseudomorphic 80 nm thick $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}/\text{Si}(100)$ heterostructures grown by CVD, were implanted with He^+ ions at distinct energies

ranging from 5 to 60 keV and fluences from 1 to 4×10^{16} cm^{-2} . The implantations were done using a beam current density smaller than $0.8 \mu\text{A cm}^{-2}$ with the samples tilted 7° off-axis in targets kept at room temperature. Pieces of these samples were analyzed by Rutherford backscattering spectrometry under channeling conditions (RBS/C), elastic recoil detection analysis (ERDA) and transmission electron microscopy (TEM). Following the implantations, a set of the $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}/\text{Si}(100)$ heterostructures were furnace annealed at 850°C for 1200 s and then investigated by TEM. The RBS/C measurements were performed using a 900 KeV α -particle beam aligned along the $\langle 100 \rangle$ and the $\langle 110 \rangle$ axes of the crystal in order to evaluate the relaxation degree of the $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ film. The backscattered particles were detected at an angle of 170° with respect to the incoming beam using a surface barrier Si detector, with an overall energy resolution of the detecting system better than 12 keV. The ERD measurements were performed using a 10 MeV C^{4+} beam impinging on the samples at an angle of 73.5° with respect to the normal. The recoiled He atoms were detected using a surface barrier Si detector protected with a 13 μm Mylar foil and placed at an angle of 30° with respect to the beam direction. The TEM observations were performed at 200 kV in cross-section and plan-view specimens prepared by ion milling.

3. Results and discussions

Fig. 1 shows a cross-section TEM micrograph of a $\text{Si}(100)$ sample implanted at room temperature with 15 keV He^+ ions to a fluence of 4×10^{16} cm^{-2} . A high density array of small cavities (diameters of ≈ 1.5 nm) distributed over a depth layer extending from a depth of ≈ 30 to 200 nm below the sample surface is observed to form during the implantation. The figure also shows the He (solid line) and of the vacancy (dashed line) concentration-depth profiles as predicted considering the simulation provided by the SRIM code [6]. Since bubbles have been formed, one may expect that most of the implanted atoms are trapped in the bubbles or in small He-vacancy complexes underneath the bubble layer.

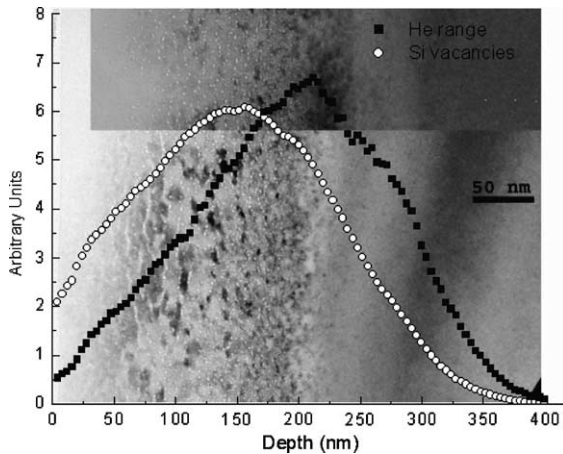


Fig. 1. Cross-section TEM micrograph showing the depth distribution of He bubbles (white disks). The combined curves represent the He and vacancy depth-concentration profiles as predicted by the SRIM code [6].

However, ERD measurements as reported in Fig. 2 show a rather distinct situation. The inset shows the He signal of the ERD spectra from Si(100) samples implanted at 15, 20 and 40 keV and a fluence of $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. The area under the He signals decreases significantly as the implantation energy diminishes, which means that the He content is not preserved. In the case of 15 keV, for example, the retained fraction of He in the as implanted sample was estimated to be about 20% of

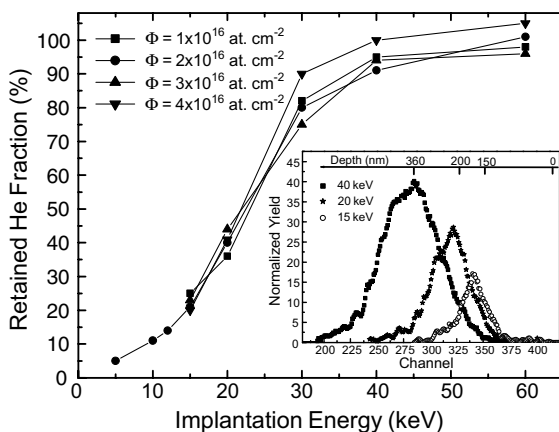


Fig. 2. ERD results showing the retained He fraction as a function of the implantation energy. The inset shows the ERD spectra for samples implanted at 15, 20 and 40 keV with a fluence of $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

the implanted fluence. We remark that the measured He losses are much larger than the losses expected to occur via (single or multiple) He backscattering events taking place during the implantation. The ERD spectra of Fig. 2 were measured a few hours after being implanted at room temperature. These samples were remeasured after one month of rest at room temperature and the results, when compared with those from a new and fresh set of implanted samples, did not show any change in the He content. We have also evaluated the retained He fraction for a larger set of samples implanted at different energies E and fluences ϕ . The results are also displayed in Fig. 2 in terms of the retained fraction versus implanted energy in keV. The remarkable points are: (i) for $E > 40 \text{ keV}$, about 100% of the irradiated fluence is retained in the sample; (ii) the retained He fraction seems to be rather independent of the implanted fluence (being therefore independent to the presence of bubbles); (iii) at low energies, the retained He fraction can be as low as $\approx 5\%$ as observed for the 5 keV $\phi = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ case; (iv) the retained He fraction changes very rapidly with the energy in the range from 15 to 30 keV, which corresponds to the energy interval mostly used in the CAR process and (v) retention experiments performed in a 80 nm thick $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}/\text{Si}$ heterostructure for cases of 15, 20 and 30 keV, $\phi = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, provide very similar He retention results as compared to the pure Si samples.

After the implantations, the samples of $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}/\text{Si}$ were furnace annealed in high vacuum at 850 °C for 1200 s. Fig. 3 shows the cross-section TEM micrographs of 15, 25 and 30 keV samples illustrating the morphology, size and depth distributions of the developed cavity systems. The results of the CAR process are also shown in terms of the obtained relaxation degree (RD) and the threading dislocation densities (TD). The high relaxation degree obtained in the 15 keV case is consistent with the high density of threading dislocations. On the other hand, for the 30 keV case, neither the thermal energy from the annealing nor the formation of bubbles could activate the relaxation process. Hence, the $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ film remained pseudomorphically deformed without

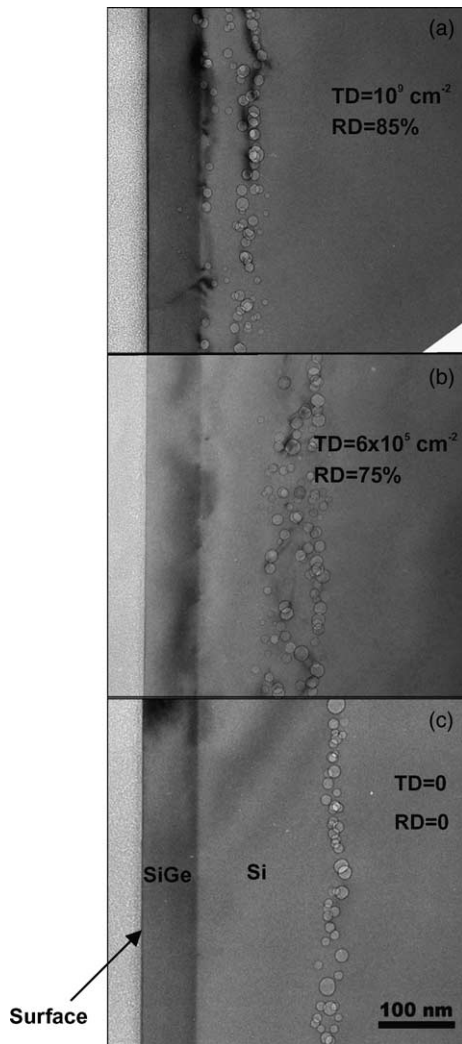


Fig. 3. Cross-section TEM micrographs for $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}/\text{Si}(100)$ heterostructures implanted at (a) 15, (b) 25 and (c) 30 keV with a fluence of $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and annealed at 850 °C for 1200 s. The corresponding threading dislocation densities (TD) and the degree of relaxation (RD) are also indicated in the figure.

threading dislocations. In contrast, for the 25 keV case, a degree of relaxation of about 75% and a remarkable low density of threading dislocations of about $6 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ were achieved.

In what follows, we will first discuss the He loss behavior and then comment about its consequences on the CAR process. Since no He losses from the samples were observed during one month

annealing time at room temperature, we may assume that the observed losses took place during the implantation process. To a first approach, it seems reasonable to consider that significant release of He atoms can occur only if their diffusion length reaches a value close to the projected range R_p . This condition can be expressed as $R_p \approx (D_{\text{He}}\Delta t)^{1/2}$, where D_{He} is the effective He diffusion coefficient and Δt the implantation time. For the case of a 20 keV implant to a fluence of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, for example, the $R_p \approx 250 \text{ nm}$ and $\Delta t \approx 2 \text{ h}$ values render $D_{\text{He}} \approx 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Thus, using the thermal diffusion coefficient parameters for He in Si ($D_0 = 7.6 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and activation energy $E_a = 0.80 \text{ eV}$) reported in [7], the obtained D_{He} value can be correlated to a temperature of 370 K. This temperature is not significantly higher than the nominal room temperature condition (300 K) of the implantations, especially if it is considered that the implantations were performed with a beam current density of $\approx 0.5 \mu\text{A cm}^{-2}$ which may cause a small increase in the target temperature. However, the He atoms are expected to be trapped in small He-vacancy complexes or even bubbles, which should reduce significantly their effective diffusivity [7], in agreement with the experimental observation that no He losses occurs at room temperature after the implantation. Hence, the present results suggest that the He losses are connected with a radiation or beam enhanced diffusion process. We also remark that our results are at variance from those of [8], where 100% of retention is reported.

Finally, the results summarized in Fig. 2 show that the He content in a 25 keV implanted sample is about 20% smaller than in a sample implanted with 30 keV. This means that, in this latter case, more He is available to form bubbles, thus implying the formation either of more cavities or of larger ones. From this point of view the 30 keV implants should provide more efficiency to the CAR process, in complete disagreement to what was observed (see Fig. 3(c)). One possible explanation for this situation could be that, due to the larger distance between the bubble layer and the film-matrix interface, the dislocation loops generated by the bubbles were not attracted by the strain field of the interface.

However, on the basis of the present results, we cannot exclude the possibility that alternative triggering mechanisms may also contribute to the CAR process. As observed in Fig. 1, during the implantation, small bubble embryos may form within a rather extensive depth layer extending from R_p to near the surface. The formation and dissolution of such small bubble embryos have been already reported [9]. On this basis, we may consider here that, if a sufficiently large number of He atoms are trapped in such bubble embryos, the increase of their internal pressure may cause the ejection of small interstitial clusters starting the relaxation process. When the relaxation process starts, the transport of Si and Ge atoms towards the surface must occur in order to relieve the lateral strain caused by the expansion of the in-plane lattice parameter of the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ film [4]. Under these conditions, the embryos may dissolve by releasing the He and absorbing Si or Ge atoms in the same way as it is reported in [9]. Hence, if a large number of embryos form around the film-matrix interface, some larger and stable cavities can develop as shown in Fig. 3(a). In contrast, for larger implantation energies, the quantity of embryos at the interface region becomes smaller and may not influence the relaxation process, as in the case of Fig. 3(c). Thus, a successful CAR process may eventually develop for intermediate energy and fluence cases as shown in Fig. 3(b).

4. Conclusion

In summary, we have shown that He atoms implanted at room temperature into crystalline Si

can be significantly mobile to eventually leave the sample, thus reducing its He content. This migration behavior should occur in a rather general way independently of the implantation energy. However, the phenomena is more sensitively detected for low energy implantations, because it affects the retained He fraction which can be directly quantified. Presently, we do not have a clear explanation for this behavior, but it is clear that it happens only during the implantation process. However, on the basis of the present results, we were able to get new insights in order to further extend the cavity-assisted relaxation process for the production of ultra-thin $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ heterostructures for high speed electronic devices.

References

- [1] S.M. Myers, M. Seibt, W. Schöter, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 3795.
- [2] M. Bruel, *Mater. Res. Innovat.* 3 (1999) 9.
- [3] H.-J. Herzog, T. Hackbarth, G. Höck, M. Zeuner, U. Koenig, *Thin Solid Films* 36 (2000) 380.
- [4] H. Trinkaus, B. Holländer, St. Rongen, S. Mantl, H.-J. Herzog, J. Kuchenbecker, T. Hackbarth, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3552.
- [5] M. Luysberg, D. Kirch, H. Trinkaus, B. Holländer, St. Lenk, S. Mantl, H.-J. Herzog, T. Hackbarth, P.F.P. Fichtner, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 4290.
- [6] J.P. Biersack, L.G. Haggmark, *Nucl. Instr. and Meth.* 174 (1980) 257.
- [7] P. Jung, *Nucl. Instr. and Meth. B* 91 (1994) 362.
- [8] C.C. Griffioen, J.H. Evans, P.C. de Jong, A. van Veen, *Nucl. Instr. and Meth. B* 27 (1987) 417.
- [9] D.L. da Silva, P.F.P. Fichtner, M. Behar, A. Peeva, R. Koegler, W. Skorupa, *Nucl. Instr. and Meth. B* 190 (2002) 756.