

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA**

**PRÉ-AMORFIZAÇÃO DE SILÍCIO POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE
ESTANHO PARA FORMAÇÃO DE JUNÇÕES RASAS TIPO-P ***

Elza Miranda Scherer

Dissertação elaborada sob orientação do prof.
Dr. Henri Ivanov Boudinov apresentada ao
Instituto de Física da UFRGS como requisito
final à obtenção do título de Mestre em Física.



Porto Alegre
2007

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

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao Prof. Henri Boudinov pela excelente orientação, pelo incentivo ao meu retorno ao Laboratório de Microeletrônica e, principalmente, por acreditar na minha capacidade para concluir este trabalho.

Ao Prof. Israel Baumvol meu agradecimento pela orientação na fase inicial das pesquisas.

Ao Prof. Paulo Henrique Dionísio, pelo incentivo e pelas revisões do texto sobre CEMS, meu agradecimento especial.

Agradeço também ao Prof. Joel Pereira de Souza que, antes de seguir para os Estados Unidos, foi um dos primeiros a apoiar meu retorno ao laboratório.

Aos companheiros do grupo, inclusive os que já tomaram outros rumos, agradeço pelo apoio e amizade.

Agradeço também à equipe do Laboratório de Implantação Iônica, em especial ao Miro e ao Agostinho, que estiveram presentes nas diversas etapas deste trabalho.

A minha colega e amiga Mara Rizzatti, pelo incentivo e companheirismo.

Ao Regis Cruz, agradeço pelo apoio e incentivo.

Agradeço a minhas irmãs e irmão, cunhadas e cunhados pelo entusiasmo com minha retomada.

Ao Claudio, Nicole e Catarina, meu carinho e agradecimento pelo incentivo ao meu regresso e retomada da pesquisa, além do apoio técnico essencial.

Em memória, à Elisa.

RESUMO

Nesta dissertação estudamos a possibilidade de uso de implantação iônica de estanho para pré-amorfização do silício cristalino e sua aplicabilidade na tecnologia de fabricação de junções rasas.

Foi estudada a amorfização de Si em doses altas ($\sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) de implantação de Sn. Nas pesquisas foram empregadas as técnicas de espectroscopia Mössbauer e de Retroespalhamento de Rutherford Canalizado (RBS/C). Mesmo para estas doses muito altas, foi observado 93% de substitucionalidade de Sn na rede cristalina de Si, após tratamento térmico, o que corresponde a duas ordens de grandeza a mais que a máxima solubilidade sólida.

Doses médias ($1 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) de implantação de Sn foram usadas para encontrar a dose mínima de amorfização, que foi de $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, medida com RBS/C.

Amostras pré-amorfizadas com implantação iônica de Sn e energias 120 keV e 240 keV foram posteriormente implantadas com BF_2^+ de 50 keV e dose $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ para obtenção de junção rasa tipo p⁺-n. Diferentes regimes de recozimento térmico rápido foram utilizados. Técnicas de espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS) e medidas elétricas foram usadas para caracterização destas junções.

O melhor resultado foi com pré-amorfização de Sn de 240 keV e recozimento de 900 °C, 30s. A profundidade de junção foi de 115 nm e a resistência de folha de $\sim 175 \Omega/\square$.

ABSTRACT

The possibility of using ion implantation of tin to preamorphizing crystalline silicon and its applicability in the fabrication of shallow junctions is studied in this work.

Initially we performed the preamorphization with high dose of implanted tin ($\sim 1 \times 10^{16}$ cm⁻²). In the analysis of the implanted samples we used the techniques of Mössbauer Spectroscopy and Aligned Rutherford Backscattering (Channeling). Even for those high doses of implantation we observed 93% of substitutionality of tin in the crystalline lattice of silicon, after thermal annealing. This substitutionality is two orders of magnitude higher than the maximum solid solubility.

Medium value doses ($1 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14}$ cm⁻²) of implanted tin were used in order to find the minimum dose for amorphization, which we found to be 1×10^{14} cm⁻², measured with channeled RBS.

Samples preamorphized with tin implanted at different energies, 120 keV and 240 keV, have been afterwards implanted with BF₂⁺ of 50 keV and dose 5×10^{14} cm⁻² to obtain shallow junction of type p⁺-n. Different processes of rapid thermal annealing have been used. Secondary Ions Mass Spectroscopy (SIMS) and electric measurements were used to characterize these junctions.

The best result was obtained with preamorphization by tin at 240 keV and annealing at 900 °C, 30 s. The depth of the junction was 115 nm and sheet resistance of ~ 175 Ω/□.

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1-1. Lei de Moore: o número de transistores por chip dobra a cada 18 meses	9
Fig. 1-2. Regra de Escalabilidade “Scaling Law” e 2001 ITRS Roadmap	10
Fig. 1-3. Redução do comprimento de porta de MOSFET	11
Fig. 1-4. Comprimento efetivo de canal para MOSFET	11
Fig. 1-5. Siliceto	12
Fig. 1-6. Estrutura básica de MOSFET	13
Fig. 2-1. Definição de alcance e alcance projetado	16
Fig. 2-2. Quanto mais pesado o íon menor sua penetração no substrato para a mesma energia de incidência	17
Fig. 2-3. Freamento nuclear e eletrônico para variáveis normalizadas	18
Fig. 2-4. Cascata de colisões	22
Fig. 2-5. Estrutura cristalina do diamante	24
Fig. 2-6. Representação esquemática de defeitos puntiformes: (1) vacância, (2) auto-intersticial, (3) impureza intersticial, (4) e (5) impureza substitucional	26
Fig. 2-7. Representação esquemática de uma deslocação de cunha	27
Fig. 2-8. Discordância em parafuso	28
Fig. 3-1. Esquema típico de RBS.....	36
Fig. 3-2. Modelo de estrutura tipo diamante visto nas direções (a) aleatória, (b) planar e (c) axial	42
Fig. 3-3. Rede cristalina do Silício vista nas direções do eixo $\langle 110 \rangle$ e dos planos $\{110\}$ e $\{111\}$	43
Fig. 3-4. Uma partícula se desloca em trajetória espiral em uma direção axial da rede cristalina do silício	44
Fig. 3-5. (a) Trajetórias típicas em uma experiência de canalização e (b) espectro angular ...	45
Fig. 3-6. Espectros RBS aleatório e canalizado de um monocristal de silício	46
Fig. 3-7. Espectros angulares para diferentes posições da impureza no canal.....	47
Fig. 3-8: Espectros RBS/C de amostra de Si cristalino amorfizado por implantação com Si e recozido em temperatura de 823° K em tempos variados, $t = 30, 60, 90, 120$ e 150 minutos.	48
Fig. 3-9. Espectro Mössbauer para fonte e absorvedor em condições idênticas	50
Fig. 3-10. Probabilidade de emissão ou absorção de um fóton gama em função da energia da transição.....	51
Fig. 3-11. Decaimento de um núcleo de ^{119}Sn : Principais eventos	54
Fig. 3-12. Esquema das possíveis geometrias para análise Mössbauer: (1) Raios γ transmitidos, (2) elétrons espalhados e (3) fótons de raio γ e de raios X espalhados	55
Fig. 3-13. Diagrama de bloco para espectroscopia Mössbauer de transmissão	56

Fig. 3-14. Espectro Mössbauer de transmissão: número de contagens no detector x velocidade da fonte	57
Fig. 3-15. Espectro Mössbauer de espalhamento	57
Fig. 3-16. Interações Hiperfinas	59
Fig. 3-17. Níveis de energia	60
Fig. 3-18. Esquema SIMS	62
Fig. 3-19. Dados crus	65
Fig. 3-20. Dados transformados	65
Fig. 3-21. Esquema de condutor tridimensional.....	66
Fig. 3-22. Geometria para medida de quatro pontas.....	67
Fig. 4-1. Espectros RBS aleatório e canalizado: a) sem recozimento, b) RTA, c) forno convencional, d) forno convencional + RTA	69
Fig. 4-2. Espectros CEMS: a) sem recozimento, b) RTA, c) forno convencional, d) forno convencional + RTA.	71
Fig. 4-3. Espectros de varredura angular: a) recozimento em duas etapas, b) forno convencional.	73
Fig. 4-4. Espectros RBS de amostras de Si implantado com Sn, sem recozimento.	74
Fig. 4-5. Espectros RBS canalizados de amostras de Si implantado com Sn	76
Fig. 4-6. Espectros RBS canalizados na região do estanho, mostrando a substitucionalidade após o recozimento das amostras	77
Fig. 4-7. Cálculo de camada amorfa em amostras implantadas com Sn nas energias de 120 e 240 keV	79
Fig. 4-8. SIMS de Estanho	80
Fig. 4-9. SIMS de Flúor	81
Fig. 4-10a. SIMS de boro implantado em silício cristalino, após tratamentos térmicos	82
Fig. 4-10b. SIMS de boro implantado em silício pré-amorfizado com Sn de 120 keV, após tratamentos térmicos	82
Fig. 4-10c. SIMS de boro implantado em silício pré-amorfizado com Sn de 240 keV, após tratamentos térmicos	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1: Determinação das profundidades de junção.	84
Tabela 4-2: Determinação da dose retida.	85
Tabela 4-3: Resistência de folha.....	85

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	IMPLANTAÇÃO IÔNICA COMO PRINCIPAL TECNOLOGIA PARA FABRICAÇÃO DE JUNÇÕES RASAS	15
2.1	Implantação iônica em semicondutores.....	15
2.1.1	Perfil de alcance.....	15
2.1.2	Perda de Energia.....	17
2.1.3	Estimativa de alcance.....	17
2.1.4	Cascata de colisões	21
2.1.5	Cascata de íons pesados	23
2.1.6	Cascata de íons leves	23
2.2	Defeitos em cristais de silício, criados por implantação iônica	24
2.2.1	Tipos de defeitos no silício cristalino	25
2.2.2	Defeitos produzidos por implantação iônica.....	29
2.2.3	Recozimento de defeitos introduzidos por implantação iônica.....	30
3	MÉTODOS DE ANÁLISE UTILIZADOS.....	36
3.1	Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	36
3.1.1	Fator cinemático K	37
3.1.2	Profundidade versus Energia do canal.....	37
3.1.3	Perfil de concentração versus profundidade.....	40
3.2	Retroespalhamento Rutherford Canalizado (Channeling).....	42
3.2.1	Localização de defeitos na rede cristalina.....	47
3.2.2	Medida de espessura de camada amorfa em substrato cristalino.	48
3.3	Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão interna (CEMS).....	50
3.3.1	Efeito Mössbauer	50
3.3.2	Largura natural de linha	50
3.3.3	Energia de recuo	52
3.3.4	Fator f	52
3.3.5	Interação da radiação gama com o sólido.	53

3.3.6	O processo de conversão interna	54
3.3.7	Aspectos experimentais da análise Mössbauer	55
3.3.8	Geometria de transmissão	55
3.3.9	Geometria de espalhamento	57
3.3.10	Detectores.....	58
3.3.11	Interações Hiperfinas	59
3.3.12	Interação de monopolo elétrico ou Deslocamento Isomérico.....	60
3.4	Espectroscopia de Massa de Íons Secundários (SIMS).....	62
3.5	Medidas Elétricas	66
3.5.1	Resistência de folha	66
3.5.2	Medida de quatro pontas	67
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	68
4.1	Amorfização de silício com doses altas de Sn	68
4.2	Amorfização de silício com doses médias de Sn	74
4.3	Junção rasa p ⁺ -n criada por implantação de BF ₂ ⁺	79
4.3.1	Análise por SIMS.	80
4.3.2	Medidas de resistência de folha.....	85
5	CONCLUSÕES	87
	Referências	88

1 INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento da tecnologia de dispositivos eletrônicos com muito-alta escala de integração (VLSI) se deve principalmente a redução contínua do tamanho dos transistores. A força propulsora para isto tem sido a necessidade de circuitos de alta velocidade, baixa dissipação de potência, alta densidade de empacotamento e baixo custo para a produção de computadores e outros dispositivos de alta tecnologia.

Estes avanços implicam em melhorias na arquitetura e na fabricação dos circuitos integrados de silício. À medida que o tamanho dos transistores diminui, parâmetros elétricos críticos e exigências de desempenho também mudam. Exige-se, entre outras características, comprimento de canal mais curto, tensão reduzida, redução da espessura de óxido de porta e redução na profundidade das junções de fonte e dreno.

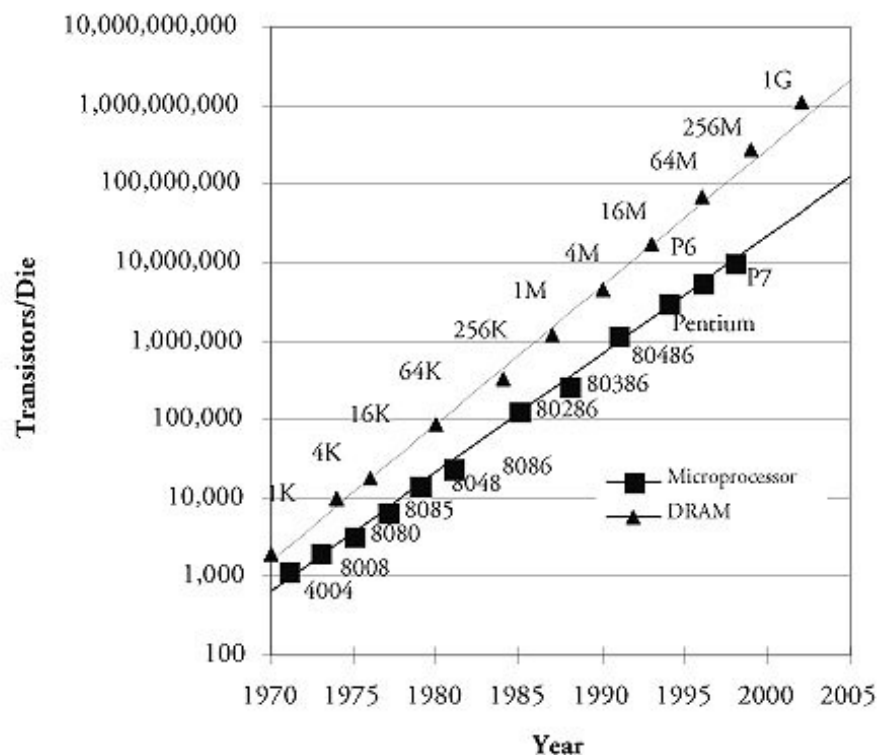


Fig. 1-1. Lei de Moore: o número de transistores por chip dobra a cada 18 meses.

Para produzir dispositivos com essas características, novos materiais e novos processos tecnológicos têm sido introduzidos na fabricação de circuitos integrados. Uma exigência deste processo de miniaturização é a construção de fonte e dreno que envolve formação de junções ultra-rasas, USJ, e perfis de dopantes abruptos. O processo de recozimento térmico rápido, RTA, é uma ferramenta usada para a ativação desses dopantes implantados.

Gordon Moore [1] em 1965 previu que a densidade de transistores nos circuitos integrados dobraria a cada 12 meses, durante os próximos 10 anos. Esta previsão foi revista em 1975, mudando este intervalo para 18 meses. Sua previsão ficou conhecida como “Lei de Moore”. A indústria de circuitos integrados de silício tem seguido esta lei desde então, conforme mostrado na figura 1-1 [2].

A tecnologia de fabricação de circuitos de ultra-alta escala de integração, ULSI, i.e., com um grande número de portas lógicas em um mesmo chip, requer a redução nas dimensões físicas dos dispositivos. Esta redução deve ser feita obedecendo a uma regra de escalabilidade, “Scaling Law” [3], onde as profundidades das junções variam de acordo com o tamanho da litografia. A figura 1-2 apresenta um gráfico do ITRS 2001.

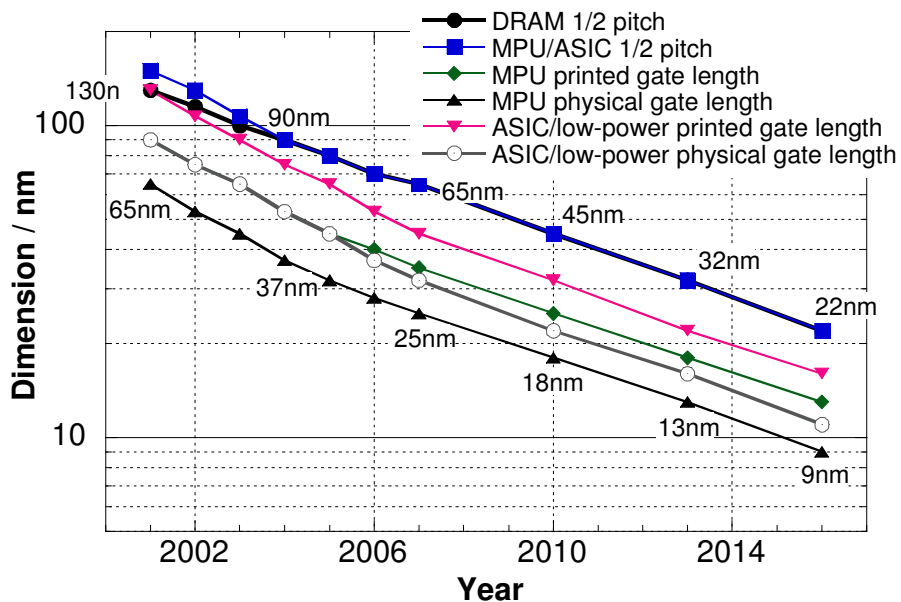


Fig. 1-2. Regra de Escalabilidade “Scaling Law” e 2001 ITRS Roadmap.

Uma idéia da evolução na fabricação de ICs é dada na figura 1-3.

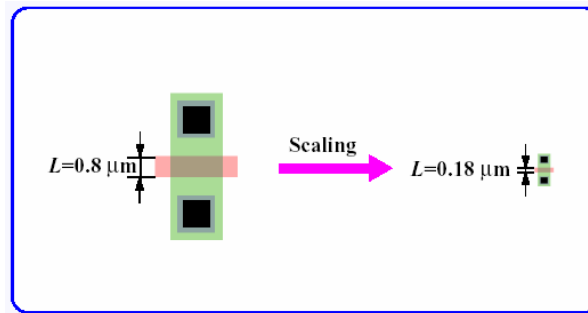


Fig. 1-3. Redução do comprimento de porta de MOSFET.

A redução nas dimensões dos dispositivos MOS foi feita continuamente desde 10 μm em 1970 até 1,5 μm em 1980 [4]. Ao se reduzir de 1,5 μm para 1,0 μm surgem problemas devido a campos elétricos intensos na região de dreno e fonte. Estes são resolvidos com a formação de uma região menos dopada, LDD, que atua como um atenuador de campo elétrico na porta. Ao se criar uma região intermediária menos dopada que o dreno, LDD, esta permite uma redução no potencial em uma distância maior, reduzindo assim a intensidade do campo elétrico na região da porta. Este conceito de LDD foi muito usado em tecnologia MOS de 0,5 até 0,35 μm . Ao se reduzir ainda mais o comprimento de canal, começa a ocorrer uma compensação da dopagem do canal pelo perfil da região N^- e o dispositivo perde a característica de chaveamento proposta.

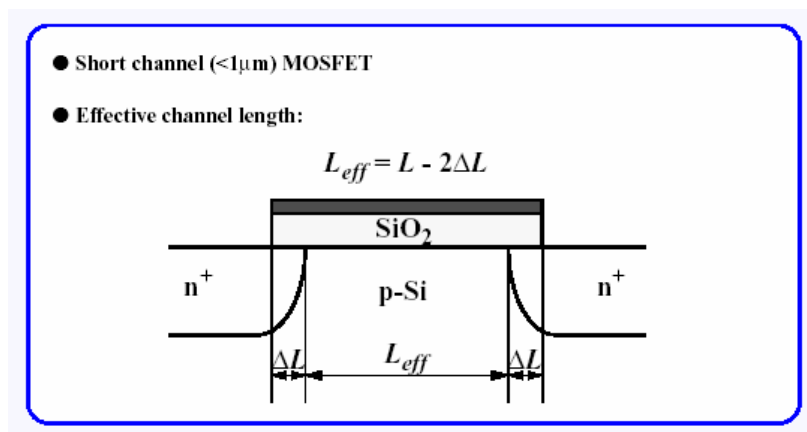


Fig. 1-4. Comprimento efetivo de canal para MOSFET.

Para se conseguir dispositivos com comprimento de canal muito reduzido, é necessário se obter junções de fonte e dreno muito rasas, menores que 100 nm (50-80 nm), altamente concentradas e com perfil abrupto. Além disso, a resistividade de folha na camada superficial destas junções deve ser mantida no mínimo valor possível para evitar uma redução na transcondutância do dispositivo. Para se obter contatos com baixa resistência de folha utiliza-se uma cobertura de siliceto metálico sobre uma região fortemente dopada, n^+ ou p^+ , conforme o dispositivo (veja Fig. 1-5).

Silicide Contacts

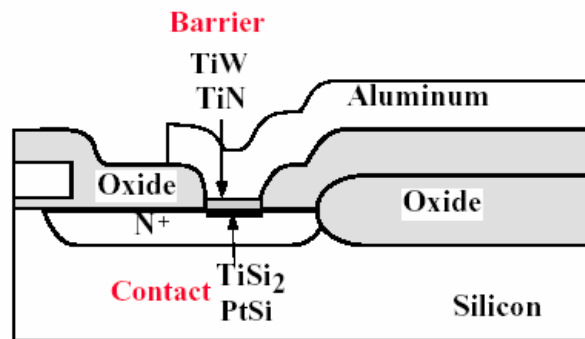


Fig. 1-5. Siliceto.

Para futuros dispositivos ULSI as dimensões caem para 0,065 μm ou menos, o que vai se refletir em junções de dreno e fonte ainda mais rasas (30-40 nm). Isto enfatiza a necessidade de uma tecnologia apropriada para formação de junções extremamente rasas.

O desempenho e velocidade de circuitos ULSI têm sido melhorados ao se reduzir as dimensões dos dispositivos. Para se obter alto desempenho, é necessária a formação de regiões muito rasas de fonte e dreno junto à porta, chamadas de extensão, e na sua continuação, de regiões mais profundas, fortemente dopadas, onde se formam os contatos. A figura 1-6 mostra as regiões descritas acima.

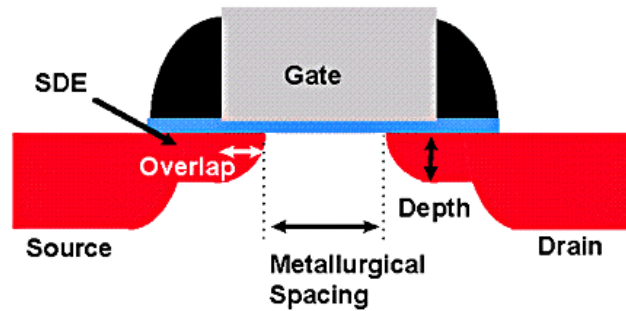


Fig. 1-6. Estrutura básica de MOSFET.

Camadas n^+ são facilmente obtidas por implantação do íon As^+ . Porém, perfis p^+ por implantação de B^+ somente são obtidos se não houver canalização dos íons de boro no silício cristalino. Ao sofrer o efeito de canalização, a distribuição final da dose implantada não tem mais um perfil gaussiano, apresentando uma profundidade muito maior que a esperada para formar uma junção abrupta.

Este problema pode ser resolvido se a implantação de boro for feita em silício pré-amorfidado. Procura-se implantar um elemento que não altere as características do semiconductor e que produza uma camada amorfa com interface amorfo-cristalina abrupta, a qual vai proporcionar uma recristalização com o mínimo de defeitos. Silício e germânio [5] têm sido usados como íon amorfizante.

Outro problema está relacionado com os danos causados pela implantação iônica. Durante o recozimento, a difusão transiente (TED) de boro [6] é aumentada pela interação com os auto-intersticiais de silício originados na implantação iônica, causando redistribuição do perfil implantado e conseqüente aumento na profundidade de junção.

Os defeitos de maior ocorrência numa implantação são os criados no final do percurso do íon implantado e são conhecidos como defeitos EOR (end of range). Eles se transformam durante o aquecimento, na maioria dos casos, em deslocamentos que precisam ser recozidas. Como a energia de ativação para eliminação deste tipo de defeito é grande, se usa temperatura relativamente alta no recozimento. Defeitos residuais na região de depleção estão diretamente relacionados com correntes de fuga em dreno e fonte e, portanto, prejudicam o funcionamento dos dispositivos. O tratamento térmico, com controle de temperatura e tempo, deve ser definido visando à ativação dos dopantes e à eliminação dos defeitos com o mínimo de redistribuição do perfil de dopantes.

Neste trabalho estudamos a possibilidade de uso de implantação iônica de estanho para pré-amorfização do silício [7] com o objetivo de fabricar junções rasas tipo p. O estanho que, pertencendo à coluna IV da tabela periódica, satisfaz as exigências de mesmas características elétricas, por ser mais pesado, gera uma interface ainda mais abrupta que a obtida por implantação de germânio. Além disso, a difusividade do estanho na matriz de silício é muito baixa [8].

A escolha do estanho deveu-se também à possibilidade de se observar as microestruturas em torno da impureza implantada, através da espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão interna, CEMS.

A dissertação está dividida em 5 capítulos. Após esta introdução, o segundo capítulo apresenta um resumo dos conhecimentos básicos necessários para a fabricação de junções rasas. No capítulo 3 é feita uma breve descrição de todas as técnicas experimentais utilizadas no trabalho. No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões. Finalmente o capítulo 5 apresenta as conclusões.

2 IMPLANTAÇÃO IÔNICA COMO PRINCIPAL TECNOLOGIA PARA FABRICAÇÃO DE JUNÇÕES RASAS

2.1 Implantação iônica em semicondutores

O processo de implantação iônica consiste na introdução de íons acelerados em um alvo de material sólido. Estes íons, ao penetrarem na matéria, perdem energia por interações com os elétrons e colisões com os núcleos do substrato, até chegarem ao repouso em algum ponto dentro deste.

A tecnologia de semicondutores exige que as características elétricas destes materiais sejam diferentes do comportamento intrínseco. Para isto é necessária a introdução de impurezas que alterem a condutividade dos semicondutores. A implantação iônica é a técnica mais apropriada para isto, pois além de permitir a introdução de praticamente qualquer elemento em qualquer alvo, propicia o melhor controle do perfil e da dose implantada.

Este assunto tem sido tratado em excelentes artigos de revisão [9,10] e em livros [11,12]. Sendo assim, apresentaremos aqui apenas os conceitos mais relevantes para o entendimento deste processo.

2.1.1 Perfil de alcance

A distância total percorrida por um íon dentro do material do alvo é chamada alcance, R , e sua projeção na direção de incidência do feixe, R_p , chama-se alcance projetado. Estes conceitos podem ser visualizados na figura 2-1. Ao longo de sua trajetória dentro do material, o íon interage com os átomos deste sendo espalhado em cada colisão, de maneira que sua posição final, assim como as distâncias R e R_p são também variáveis. Desta forma haverá uma distribuição na localização dos íons no material, ou seja, uma distribuição de alcance, que pode ser caracterizada pelo alcance médio, desvio padrão do alcance e por momentos de maior ordem (veja [13], Cap. IV) da função de distribuição [14,15,16].

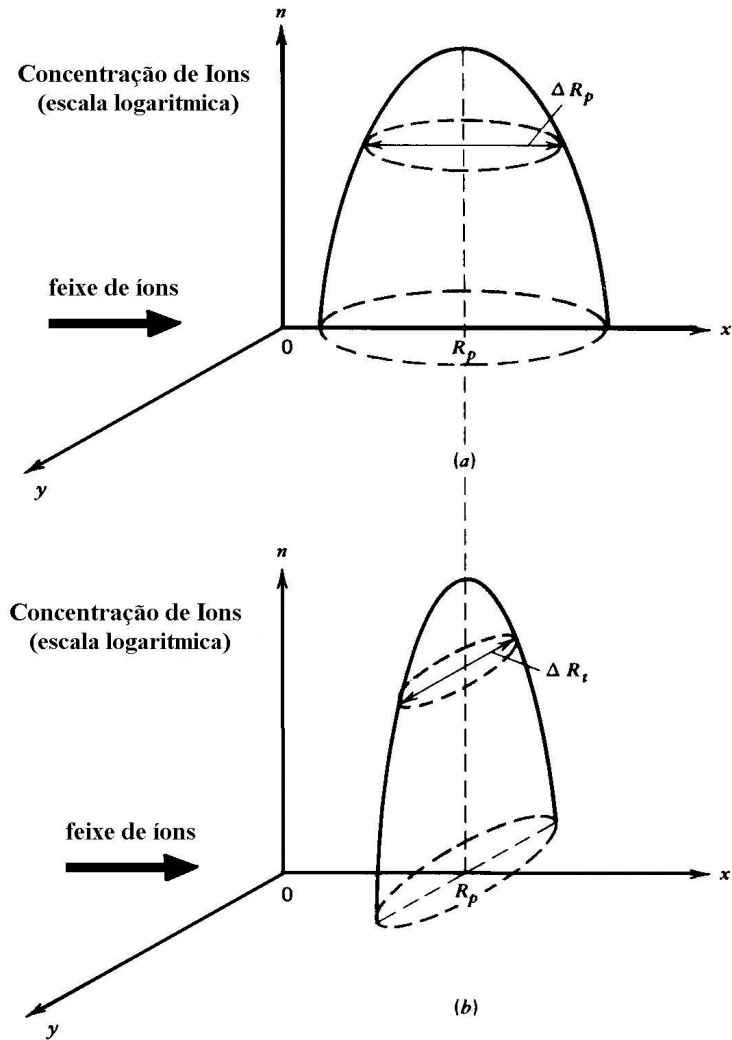


Fig. 2-1. Definição de alcance e alcance projetado.

A distribuição em profundidade dos íons no substrato depende da energia, massa e número atômico do íon incidente, da massa e número atômico dos átomos do alvo, da densidade do alvo, da sua temperatura durante a implantação, da dose total implantada e da densidade de corrente do feixe de íons. Se o alvo for cristalino, o alcance vai depender sensivelmente da orientação do cristal em relação ao feixe de íons.

A figura 2-2 exemplifica a distribuição em profundidade para íons de boro, fósforo e arsênio, em substrato amorfo, com a mesma energia de incidência. Vemos que os íons mais leves têm maior penetração que aqueles mais pesados.

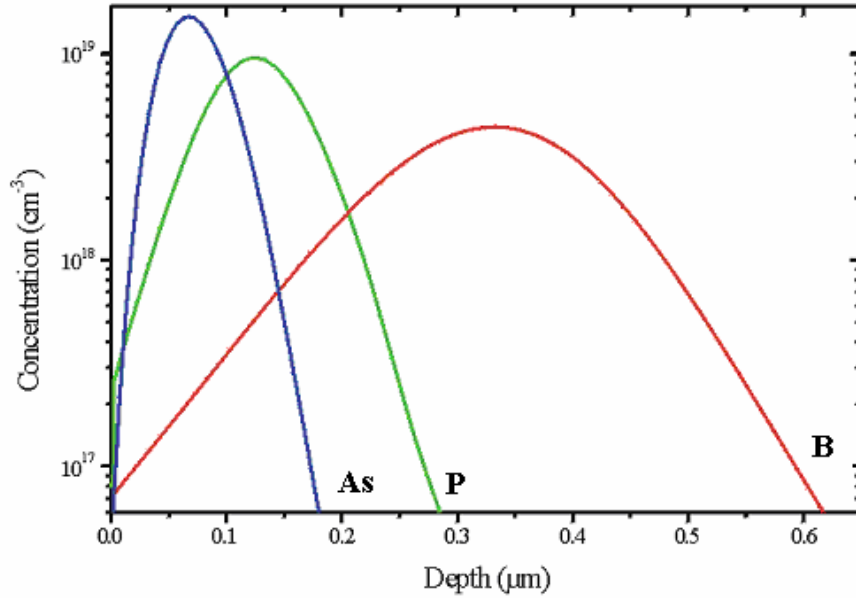


Fig. 2-2. Quanto mais pesado o íon menor sua penetração no substrato para a mesma energia de incidência.

2.1.2 Perda de Energia

As duas formas principais de perda de energia do íon em sua trajetória no alvo são:

- interação inelástica do íon com os elétrons do alvo;
- colisões elásticas do íon com os núcleos do alvo, por interação Coulombiana.

É usual se admitir a aproximação que trata estas duas formas de perda de energia como independentes, o que significa, que a razão da variação da energia com a distância percorrida pode ser escrita como uma soma,

$$-\frac{dE}{dx} = N[S_n(E) + S_e(E)] , \quad (2.1)$$

onde E representa a energia do íon na posição x , medida ao longo de sua trajetória projetada e N é o número de átomos do alvo por unidade de volume. As quantidades $S_n(E)$ e $S_e(E)$ são chamadas “secção de choque de freamento” nuclear e eletrônico, respectivamente.

2.1.3 Estimativa de alcance

Como uma primeira aproximação, se supõe $S_n(E)$ independente da energia do projétil. Pode-se escrever, então:

$$S_n^0 = cte \frac{Z_1 Z_2}{(Z)^{\frac{1}{2}}} \frac{M_1}{M_1 + M_2} \quad (2.2)$$

onde

$$Z^{\frac{1}{3}} = \left(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

Z_1 , M_1 , Z_2 , M_2 são número e massa atômica do íon incidente e dos átomos do alvo, respectivamente.

Para se obter uma aproximação para $S_e(E)$ pode-se imaginar os elétrons no sólido formando um gás de elétrons livres. Segundo trabalho de Lindhard e Winther [17] que mostra que $S_e(E)$ é proporcional à velocidade do íon, v_1 , desde que esta não ultrapasse a velocidade dos elétrons no nível de Fermi dos átomos-alvo, obtém-se a relação:

$$S_e(E) = cv_1 = kE^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

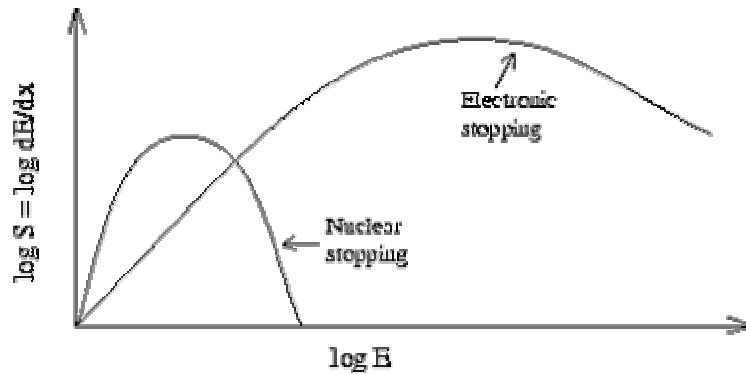


Fig. 2-3. Freamento nuclear e eletrônico para variáveis normalizadas.

Os valores de k dependem do tipo de íon e de substrato em questão. Para materiais amorfos k é praticamente constante.

Podemos então, com estes valores de S_n e S_e observar o seguinte:

1) como S_e aumenta com E enquanto S_n^0 permanece constante, deverá haver uma energia crítica E_c na qual S_n^0 e S_e são iguais. Esta pode ser calculada da relação:

$$(E_c)^{\frac{1}{2}} = \frac{S_n^0}{k} \quad (2.5)$$

2) quando a energia inicial do íon é bastante menor que E_c , S_n é dominante na perda de energia. Neste caso tem-se a seguinte aproximação:

$$\frac{dE}{dx} \cong NS_n^0 \quad (2.6)$$

3) quando a energia é muito maior que E_c , S_e é predominante até quase o final da trajetória. Neste caso o alcance, para substrato de silício é, aproximadamente:

$$R \cong 20(E_0)^{\frac{1}{2}} \text{ \AA} \quad (2.7)$$

onde E_0 é a energia de incidência, expressa em eV.

A equação 2.7 representa uma boa aproximação para o alcance máximo de íons muito energéticos em silício. Uma estimativa melhor, válida para qualquer valor de energia inicial é obtida resolvendo-se a equação diferencial, equação 2.1, que pode ser escrita na forma integral:

$$R = \int_0^R dx = \frac{1}{N} \int_0^{E_0} \frac{dE}{[S_n(E) + S_e(E)]} \quad (2.8)$$

Teorias para o cálculo de S_n e S_e , assim como tabelas numéricas de seus valores para diversos materiais podem ser encontradas na literatura [18]. Em particular, na aproximação de alta energia de incidência, pondo $S_n = 0$ e $S_e = kE^{\frac{1}{2}}$, a equação 2.8 resulta na equação 2.7, com $kN = 0,1$. Conhecendo-se S_n e S_e , a equação 2.8 pode ser resolvida. Porém, as quantidades de maior interesse experimental são o alcance projetado médio, $\overline{R_p}$, e seu desvio padrão,

$$\overline{\Delta R_p} = \left(\overline{\Delta R_p^2} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Equações diferenciais para cálculo destes foram derivadas por J. Lindhard, M. Scharff, H. Schiott [16], na teoria LSS. Quando a energia inicial E_0 for muito maior que a energia de ligação, E_{lig} , dos átomos na rede, o íon sofrerá muitas colisões até parar, o que significa que a

energia T transferida em cada colisão é muito menor que E_0 . Neste caso a teoria LSS dá para o valor médio de R_p a seguinte expressão:

$$\overline{R_p} = \int_0^E \frac{dE'}{\beta_1(E')} \exp \left[\int_E^{E'} \frac{\alpha_1(x) dx}{\beta_1(x)} \right] \quad (2.9)$$

onde α_1 e β_1 são definidos em termos de S_n e S_e :

$$\alpha_1(E) = \frac{\mu}{2} N \frac{S_n(E)}{E} \quad (2.10)$$

$$\beta_1(E) = N \left[S_n(E) + S_e(E) - \frac{\mu}{2} \frac{\Omega_n^2(E)}{E} \right] \quad (2.11)$$

$$\mu = \frac{M_2}{M_1} \quad (2.12)$$

$$\Omega_n^2(E) = \int_0^\infty T^2(p, E) 2\pi p dp \quad (2.13)$$

A energia transferida T pode ser obtida por mecânica clássica para colisões elásticas em função do parâmetro de impacto p e da energia incidente E_0 , dependendo evidentemente da forma do potencial de interação.

Para energias incidentes não muito altas a função distribuição do alcance projetado, R_p , ou seja, a distribuição em profundidade da concentração de íons implantados, pode ser aproximada por uma gaussiana.

$$f(R_p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta R_p^2}} \exp \left[\frac{-(R_p - \overline{R_p})^2}{2\Delta R_p^2} \right], \quad (2.14)$$

como na figura 2-1.

Uma explicação elementar e não rigorosa do porque a distribuição gaussiana pode representar uma boa aproximação para o caso de baixa energia incidente pode ser dada nos seguintes termos. Suponhamos que o freamento ocorre predominantemente por colisões nucleares. Até parar, o íon sofre um número N , bastante grande de colisões. Chamando de X_i a projeção na direção de incidência do caminho percorrido entre as colisões de número $i-1$ e i , podemos escrever:

$$R_p = \sum_{i=1}^n X_i \quad (2.15)$$

Supondo que os X_i são variáveis aleatórias independentes com média \bar{X} e variância σ^2 , o teorema central de limite da teoria de probabilidade (veja referência [13], cap.IV) nos diz que, no limite de N suficientemente grande, a distribuição de sua soma R_p , é Gaussiana, equação 2.14, onde

$$\overline{R_p} = N\bar{X} \quad (2.16)$$

e

$$\overline{\Delta R_p^2} = N\sigma^2 \quad (2.17)$$

Experimentalmente verificam-se desvios da forma gaussiana que podem ser bastante significativos. Isto se entende, evidentemente pelo fato de que nenhuma das hipóteses mencionadas acima é rigorosamente satisfeita, além de que o número N de colisões varia de íon para íon.

Além disso, a existência de difusão de íons para dentro do substrato e o efeito de canalização no caso de substrato cristalino podem explicar um prolongamento (cauda) do perfil de implantação que se verifica em muitos casos.

2.1.4 Cascata de colisões

Um íon em alta velocidade dentro de um material pode, devido a colisões inelásticas, transferir energia suficiente a um átomo do sólido para este ser arrancado de sua posição, gerando um defeito. Quando o alvo é cristalino, seus átomos ocupam posições na rede com energias de ligação bem definidas. Para haver produção de defeito é necessário que a energia transferida pelo íon ao átomo-alvo seja maior que a energia mínima para arrancá-lo de seu sítio, E_d , característica do material alvo. No caso da rede cristalina do silício esta energia varia entre 13 e 15 eV.

Se a energia transferida na colisão exceder a energia de deslocamento, ou seja, $E' > E_d$, então o átomo deslocado passa a atuar como um projétil secundário que sofrerá colisões elásticas e inelásticas até parar em algum ponto do material. Dependendo da sua energia inicial poderá deslocar novos átomos em sua trajetória criando novas gerações de projéteis. Assim, uma região rica em defeitos é criada em torno da trajetória do íon incidente. Esta região é denominada cascata de colisões e sua forma e tamanho dependem da massa e energia do íon incidente, da massa do íon espalhado e da temperatura do alvo. Uma ilustração deste

processo pode ser vista na figura 2-4. Como este é um processo estatístico, dois íons idênticos muito provavelmente produzirão cascatas diferentes.

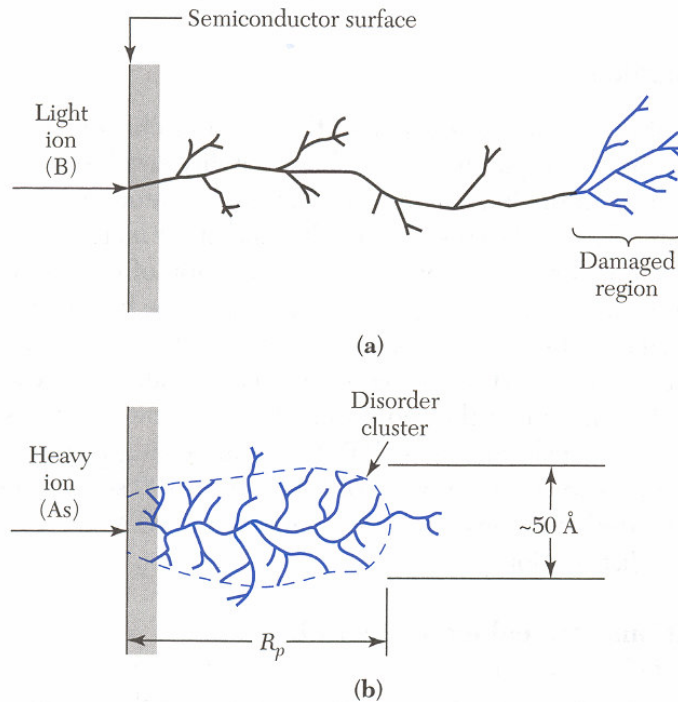


Fig. 2-4. Cascata de colisões.

A transferência de energia é máxima para colisões frontais e seu valor pode ser estimado por:

$$T_{\max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \quad (2.18)$$

onde M_1 e M_2 representam as massas dos íons incidentes e do átomo-alvo, respectivamente e E é a energia do íon antes da colisão.

A forma da cascata de colisões depende da relação entre as massas do íon e dos átomos do substrato, podendo se identificar dois casos característicos.

- cascata formada pela implantação de íons pesados
- cascata formada por íons leves

Para implantação em silício, exemplos típicos de íons pesados são índio, antimônio, estanho e de íons leves são boro e oxigênio.

2.1.5 Cascata de íons pesados

Se considerarmos uma colisão frontal, a energia transferida para um átomo de silício por um íon de estanho, por ex., é de cerca de 61% da energia que o íon tinha no momento do choque. Sendo assim, para energias de implantação de 200 keV poderão ocorrer projeteis secundários de até 120 keV que irão gerar novos projeteis. À medida que a energia do íon incidente diminui aumenta o impulso transferido aos átomos próximos à sua trajetória, aumentando, portanto, o número de átomos arrancados de seus sítios, que se constituem em novos projéteis. Ao final da trajetória, a energia já não será suficiente para produzir novos projéteis. A forma aproximada para o envoltório desta região de defeitos, é de um elipsóide de revolução com seu eixo maior na direção de incidência do íon. O centro do elipsóide terá uma maior densidade de defeitos pontuais devido aos deslocamentos dos átomos de silício, enquanto na periferia haverá maior formação de pares de Frenkel.

Os tipos de defeitos causados por implantação serão tratados com mais detalhe no parágrafo 2.2.

2.1.6 Cascata de íons leves

Para íons leves como boro, com energia incidente de 200 keV, o freamento eletrônico é predominante até praticamente o final da trajetória quando então a secção de choque para colisões nucleares se torna importante. Como o íon perde energia pelo processo eletrônico, ionização e excitação eletrônica, no início da trajetória não ocorrerão muitos danos. O alcance de íons leves é muito maior que o tamanho das cascatas produzidas pelos projeteis secundários. Logo, apenas no final da trajetória haverá uma região de defeitos considerável.

2.2 Defeitos em cristais de silício, criados por implantação iônica

O silício é encontrado na natureza na forma de silicatos. Os cristais de silício são obtidos artificialmente por processos de puxamento. São eles [19]:

- Czochralski – emprega cadinho de sílica (SiO_2). Uma semente cristalina é puxada, após interagir com o silício fundido, através de um gradiente de temperatura. A qualidade do cristal depende fortemente da velocidade de puxamento.

- Zona flutuante (Float Zone) – sem cadinho. Quando se necessita de silício de alta pureza o método de crescimento é por refinamento de zona flutuante. Neste processo um tarugo de silício policristalino de alta pureza é percorrido por um sinal de RF de alta frequência, que leva instantaneamente a região percorrida à fusão.

O material básico é o silício policristalino de alta pureza, que é obtido por refinamento de quartzo (SiO_2).

A estrutura cristalina do silício é do tipo do diamante, como mostrado na figura 2-5 [20], ou seja, é composta por duas estruturas cúbicas de face centrada (fcc) interpenetrantes, deslocadas entre si de $\frac{1}{4}$ do comprimento da diagonal do cubo e na direção desta.

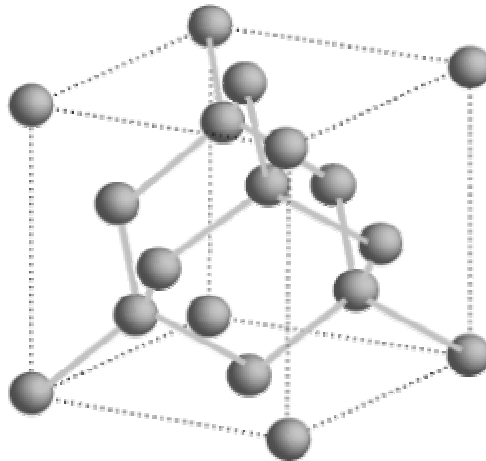


Fig. 2-5. Estrutura cristalina do diamante.

O parâmetro de rede “a” mede $5,43 \text{ \AA}$ e a densidade atômica é de $5 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3$. Cada átomo forma quatro ligações covalentes com quatro outros átomos adjacentes, formando um tetraedro. O plano de maior densidade atômica é o plano (111), que na realidade é formado por

dois planos muito próximos, distantes de $\frac{a\sqrt{3}}{12}$ entre eles. A ligação entre planos (111) dista de $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ e é feita com apenas uma ligação covalente. É cortando estas ligações que ocorre a clivagem normalmente feita no silício.

2.2.1 Tipos de defeitos no silício cristalino

As lâminas de silício são cortadas de monocristais produzidos com alta perfeição. Entretanto ocorrem defeitos ou imperfeições durante o processamento dos dispositivos eletrônicos. Estes defeitos podem ser intrínsecos ou extrínsecos e são introduzidos por agentes externos como oxidação, esforços mecânicos, irradiação com partículas energéticas, etc.

Os defeitos ou imperfeições podem ser divididos em quatro diferentes tipos, dependendo de sua dimensionalidade. Defeitos puntiformes não se estendem em qualquer direção. Defeitos lineares se estendem em uma direção através do cristal. Defeitos planares e volumétricos são formados em duas e três dimensões, respectivamente.

Um dos defeitos puntiformes mais comuns é a ausência de um átomo numa posição da rede cristalina. Este é chamado de vacância. Quando um átomo fica localizado fora de uma posição na rede, ou seja, entre sítios cristalinos, é chamado de intersticial. Se este átomo é um dos componentes do cristal, então é denominado auto-intersticial.

Vacâncias e auto-intersticiais são defeitos intrínsecos. Eles podem estar presentes em cristais, mesmo perfeitos, devido à agitação térmica. Na rede do silício a formação de auto-intersticiais é favorecida pelo baixo fator de empacotamento de sua estrutura, que propicia muitos espaços vazios. Os auto-intersticiais introduzem esforço compressivo na rede em sua vizinhança.

A figura 2-6 exemplifica alguns tipos de defeitos.

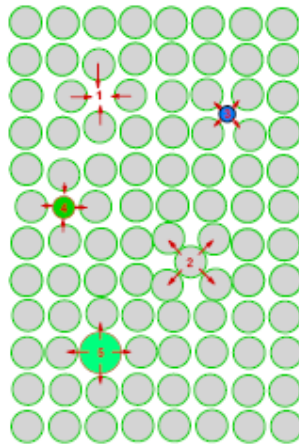


Fig. 2-6. Representação esquemática de defeitos pontiformes: (1) vacância, (2) auto-intersticial, (3) impureza intersticial, (4) e (5) impureza substitucional.

Os defeitos pontiformes intrínsecos são extremamente importantes para a ocorrência de fenômenos como a difusão de elementos com forte interação química com o silício [21], formação e aniquilação de defeitos extensos, precipitação de soluções supersaturadas, etc.

Em 1968 Seeger e Chik [22] sugeriram que além das vacâncias também os auto-intersticiais têm papel importante nos processos de difusão em silício. Dados experimentais como o de crescimento de falhas de empilhamento por processos de oxidação (OSF - Oxidation Stacking Faults), assim como aumento da difusividade de boro e fósforo sob condições de oxidação da superfície, levaram Hu [23] a sugerir que estes dopantes difundem parcialmente auxiliados por vacâncias, parcialmente por auto-intersticiais.

Geralmente, durante o processo de implantação iônica, ocorre formação de vacâncias e intersticiais em igual número. O par vacância-intersticial, assim associado, é designado “par de Frenkel” ou “defeito de Frenkel”.

Tanto as vacâncias como os intersticiais podem migrar durante o processamento devido às altas temperaturas. Assim como são criados, estes defeitos podem ser aniquilados. Atuam como sumidouros a superfície e também os defeitos estendidos.

2.2.1.1 Defeitos extrínsecos

Os defeitos extrínsecos são átomos de impurezas introduzidos no cristal na sua preparação (oxigênio, carbono, ferro, etc.) ou em etapas de fabricação de circuitos intencionalmente para agirem como dopantes (B, P, As, etc.) ou não intencionalmente como contaminações indesejáveis (Au, Ni, Fe, etc.).

Quando esta impureza assume uma posição da rede cristalina é chamada substitucional. Os átomos usados para modular a condutância de um semiconductor devem estar em posições substitucionais da rede. Já, outros átomos que estiverem em interstícios poderão agir como centros de recombinação de elétrons e buracos, causando fuga em diodos p-n.

2.2.1.2 Defeitos lineares

O mais comum é a deslocação ou discordância. Neste tipo de defeito, ocorre um deslocamento de uma região do cristal em relação à outra. Os dois tipos principais de deslocação, de borda ou cunha (edge) e de parafuso (screw) são mostrados nas figuras.

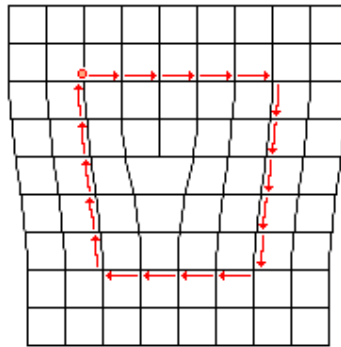


Fig. 2-7. Representação esquemática de uma deslocação de cunha.

A deslocação de borda corresponde à inserção de um semiplano extra entre planos normais da rede [24]. A borda do semiplano extra é chamada de linha de deslocação. Este semiplano extra introduz esforço compressivo nas suas imediações.

A discordância em parafuso (fig. 2-8) corresponde ao deslocamento de uma parte do cristal em relação à outra, na direção da linha de deslocação. A deformação plástica dos cristais é viabilizada pela movimentação das deslocações.

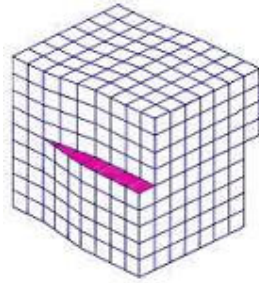


Fig. 2-8. Discordância em parafuso.

As discordâncias são introduzidas em lâminas de silício por diversos fatores, como:

- tensões mecânicas aplicadas externamente,
- tensões decorrentes de gradientes de temperatura em processos de aquecimento e resfriamento,
- esforços trativos ou compressivos exercidos por filmes depositados (SiO_2 , Si_3N_4 , polisilício, silicetos, metais, etc.),
- dopagem em alta concentração (“misfit dislocation”),
- precipitação de dopantes (P, As, B, etc.),
- reações entre falhas de empilhamento (SF) e deslocações parciais (unfaulting reaction).

2.2.1.3 Defeitos planares - Falhas de empilhamento (*Stacking Faults*)

As falhas de empilhamento ou erro na seqüência de empilhamento são defeitos extensos formados por segmentos extras de planos (111) (falha extrínseca) entre planos (111) ou falta de um segmento de plano num plano (111) normal da rede (falha intrínseca). Apesar de existirem estas duas possibilidades, somente as falhas extrínsecas são observadas no cristal de silício.

2.2.1.4 Defeitos volumétricos – precipitados

Estes defeitos são formados pela aglomeração de defeitos puntiformes extrínsecos (contaminantes) ou intrínsecos (vacâncias e auto-intersticiais), além de estruturas complexas formadas pelos anteriores. Precipitação ocorre quando houver solução supersaturada. São de dois tipos:

- i) precipitação homogênea: há contínua nucleação com o decorrer do processo térmico,

ii) precipitação heterogênea: ocorre em núcleos previamente existentes, como defeitos puntiformes e precipitados de impurezas.

Em cristais de Silício crescido pela técnica Czochralski (CZ), uma precipitação importante pode ocorrer com o Oxigênio formando SiO_x e emitindo discordâncias e Si_i .

Precipitações de contaminantes metálicos são favorecidas pela supersaturação e alta difusividade.

2.2.2 Defeitos produzidos por implantação iônica

Por ser um processo de introdução de átomos através de separação isotópica, a implantação iônica não gera contaminação indesejada, além de se ter muito preciso o controle sobre a dose implantada e o perfil de concentração das impurezas em profundidade.

Os íons ao penetrarem no sólido sofrem colisões, nas quais transferem energia para átomos da rede sendo freados continuamente até parar completamente. Neste processo poderá ocorrer:

- formação de defeitos cristalinos puntiformes como vacâncias, intersticiais, clusters de vacâncias, etc.
- criação de zonas locais amorfas dentro da região cristalina,
- formação de camada amorfa contínua, à medida que as regiões amorfas discretas crescem e se aglomeram.

Os dois primeiros tipos são chamados defeitos cristalinos primários. A recuperação da estrutura cristalina original requer tratamento térmico adequado, o qual se denomina recozimento (annealing).

Íons pesados criam aglomerados de danos em doses baixas (As^+ em Si na ordem de 10^{13} cm^{-2}) numa distribuição gaussiana dentro do material. Estes aglomerados podem ser anéis de deslocamentos ou regiões amorfas ou ricas em defeitos puntiformes. A superposição de regiões amorfas resulta em completa amorfização da superfície do substrato. A dose mínima para amorfizar o substrato é chamada dose crítica (Φ_c). Para íons pesados, em temperatura ambiente, $\Phi_c \sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Para íons leves é necessária dose muito maior ($\Phi_c \sim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), sendo que em alguns casos não se consegue amorfização completa do silício em temperatura ambiente.

O pico da distribuição de defeitos, R_d , é tipicamente mais raso que o pico da distribuição de íons, R_p , e a relação entre eles depende da massa do íon [25]. R_d varia de $0,7R_p$ para As^+ a $0,9 R_p$ para B^+ em Si.

A interface entre a camada amorfa superficial e o substrato monocristalino abaixo desta apresenta rugosidade devido à característica do processo de deposição de energia e a temperatura do substrato durante a implantação. A rugosidade da interface α -c decresce com o aumento da massa do projétil, com o aumento da dose implantada e com a diminuição da temperatura do substrato.

Os defeitos residuais em silício implantado, após tratamento térmico, têm sua estrutura e densidade relacionadas a fatores como:

- existência de camada superficial amorfa,
- dose e energia de implantação,
- espécie química implantada,
- rugosidade da interface α -c quando houver amorfização,
- temperatura e tempo de recozimento,
- atmosfera onde se realiza o recozimento.

2.2.3 Recozimento de defeitos introduzidos por implantação iônica

Pretende-se com o processo de recozimento, remover ou reduzir suficientemente os defeitos introduzidos pela implantação além de ativar as impurezas para que sua influência sobre a condutividade elétrica supere os efeitos dos danos de radiação. Geralmente o melhor resultado é obtido quando as impurezas assumem posições substitucionais na rede cristalina do substrato. Além disso, o processo deve inibir uma redistribuição do perfil implantado, pois é este controle do perfil de impurezas uma das grandes vantagens da implantação iônica na dopagem de semicondutores.

A eficiência do processo de recozimento depende de vários fatores, inerentes ou não à técnica utilizada. Entre eles podemos citar:

- tempo e temperatura de recozimento,
- espécie química implantada,
- dose de implantação,
- orientação cristalina do substrato.

O tipo de dano resultante da implantação iônica é que determina o processo e o tempo de recozimento necessário para retornar o cristal a um estado de monocristal.

Formação da junção rasa:

A formação da junção rasa inclui o processo de introdução do dopante, sua ativação e difusão. Por ativação entende-se a fração de átomos dopantes em posições substitucionais na rede cristalina do silício que, portanto, contribuem para a condutividade do material. Existe um compromisso entre máxima ativação e mínima difusão. Uma alta ativação é importante na redução da resistência de série da junção.

Os defeitos de maior ocorrência numa implantação são os criados no final do percurso do íon implantado e são conhecidos como defeitos EOR (end of range). Eles se transformam, na maioria dos casos, em deslocamentos estendidos que precisam ser recozidos. Como a energia de ativação para eliminação deste tipo de defeito é grande, se usa temperatura relativamente alta no recozimento. Defeitos residuais na região de depleção estão diretamente relacionados com correntes de fuga em dreno e fonte e, portanto, prejudicam o funcionamento dos dispositivos. O tratamento térmico, com controle de temperatura e tempo, deve ser realizado visando à ativação dos dopantes e à eliminação dos defeitos com o mínimo de redistribuição do perfil de dopantes.

A difusão transiente dos dopantes está relacionada com o recozimento de aglomerados de defeitos estendidos localizados no final do percurso do íon que criam fluxo de intersticiais para dentro do cristal [26].

Em todas as técnicas de recozimento até hoje desenvolvidas existe um ponto comum: fornecer energia ao material implantado para que ocorra migração dos átomos até posições de mínima energia potencial, que geralmente são posições substitucionais na rede cristalina do substrato. Variam, porém os tempos e temperaturas de processamento. Vamos aqui descrever algumas das técnicas mais usuais.

2.2.3.1 Recozimento isotérmico prolongado

A mais convencional das técnicas é a que utiliza fornos metalúrgicos nos quais as amostras são mantidas por tempos que variam de minutos a horas em temperaturas de até 1000° C. Esta técnica é bastante empregada em escala industrial, pois utiliza equipamento de baixo custo com eficiente controle de temperatura, que permite reprodutibilidade do processo.

Outra vantagem é a alta taxa de ativação dos dopantes. Conforme Gibbons [10], para elementos de baixa solubilidade sólida em silício, como Sb, Bi, Al, Ga, os recozimentos em temperaturas próximas à 600° C fornecem a máxima fração de atividade elétrica dos dopantes. Além disso, oferece eficiente remoção dos danos. Porém esta técnica tem o inconveniente de utilizar tempos muito grandes que resultam numa redistribuição do perfil de implantação, propiciando também contaminação do material e mesmo perdas de dopantes por difusão para o ambiente. Para minimizar estes problemas, pode-se fazer uma conjugação com outra técnica de recozimento, rápida, ou mesmo utilizar apenas esta última.

São diversas as técnicas alternativas de recozimento. Pode-se contar com o uso de feixe de elétrons, laser pulsado ou contínuo, pulsos de luz incoerente, radiação térmica de resistência de grafite, forno solar, etc. Nestas os tempos variam de nanosegundos até dezenas de segundos, dependendo do equipamento utilizado.

Recozimento por Laser:

Dois tipos de laser são usados nos processos de recozimento: laser de onda contínua (CW laser) e laser pulsado.

Laser contínuo:

Por este processo a amostra é irradiada continuamente em tempos da ordem de ms, elevando-se a temperatura da amostra apenas na região mais superficial. A energia fornecida pelo laser contínuo não é suficiente para fundir a camada irradiada e a recristalização se dá por epitaxia de fase sólida (SPE). É neste processo que ocorre a menor redistribuição do perfil de impurezas implantadas, obtendo-se elevada ativação dos dopantes (de até 100%). Porém não é muito eficiente na remoção de discordâncias em anel que se localizem na região da interface amorfo-cristalino.

Laser pulsado:

Acredita-se que por este processo a recristalização ocorra por epitaxia de fase líquida (LPE). Uma região bem limitada recebe um pulso térmico muito intenso num período de tempo extremamente curto, tipicamente alguns nanosegundos, tendo assim uma energia instantânea suficiente para promover uma mudança de fase naquela camada. Se a fusão atingir toda a região amorfizada, incluindo a interface a-c e a região cristalina danificada adjacente, então se obtém a melhor recristalização com total remoção dos anéis de discordância e de

precipitados. Além disso, a ativação elétrica dos dopantes é da ordem de 100%. Porém pode ocorrer a formação de defeitos residuais do tipo puntiformes em alta concentração.

Os recozimentos por laser oferecem como vantagens:

-são extremamente localizados, de modo que apenas a região implantada tem sua temperatura elevada consideravelmente,

-podem ser realizados em atmosfera ambiente pois os tempos de processamento são suficientemente curtos para não haver contaminação durante o resfriamento.

E como desvantagens podemos citar:

- dificuldade no ajuste do equipamento,

- refletividade pela superfície da amostra diminui a eficiência do processo,

- dificuldade de se obter um laser com potencia correta para o recozimento planejado,

- custo do equipamento,

- redistribuição do perfil no laser pulsado.

Atualmente existem outras técnicas com equipamentos de custo inferior que oferecem mais vantagens e menos desvantagens que o de laser, como os fornos de lâmpadas halógenas (veja abaixo).

Recozimento por Feixe de elétrons:

Neste processo a camada implantada é irradiada por um feixe de elétrons com energia entre 10 e 50 keV num pulso de duração de alguns nanosegundos. A energia absorvida pela amostra promove a fusão da região amorfa durante o pulso, ocorrendo então a recristalização de fase líquida num tempo da ordem de 10 microssegundos. Como no laser pulsado, os defeitos residuais após o recozimento são puntiformes, eletricamente ativos.

2.2.3.2 Recozimento Isotérmico Rápido (RTA)

Resistência de grafite:

No processo de recozimento isotérmico rápido (RTA) utiliza-se uma fonte de calor intensa e extensa. As dimensões da resistência devem ser muito maiores que as da amostra, de modo que esta receba uma radiação homogênea sem influencia dos efeitos de extremidades. Como fonte de calor usa-se uma resistência de grafite e se controla sua temperatura com a intensidade da corrente elétrica que por ela passa. A amostra fica exposta a esta fonte térmica

durante o tempo necessário para ocorrer a recristalização por SPE. As temperaturas típicas são da ordem de 1000° C e os tempos de até dezenas de segundos.

Por esta técnica se consegue uma recristalização com boa remoção de danos e pouca redistribuição do perfil implantado, além de alta taxa de ativação elétrica dos dopantes. Porém, apresenta a desvantagem da contaminação por impurezas provenientes principalmente da resistência de grafite, além das paredes da campânula. Por isso deve ser feito nas melhores condições de vácuo e após o crescimento de uma camada protetora de óxido, que é retirada quimicamente após o recozimento.

Um equipamento para este processo foi projetado e construído no Instituto de Física da UFRGS, porém atualmente se encontra desativado.

Lâmpada Halógena:

É um processo extremamente limpo que pode ser realizado em vácuo como também em atmosfera de gás inerte. A lâmpada não oferece contaminação, pois fica encapsulada em quartzo. Como a resposta em temperatura de uma lâmpada halógena é muito rápida é possível se fazer um recozimento em múltiplas temperaturas sem necessidade de retirar a amostra do forno. Além disso, todo o controle de tempo, temperatura, fluxo de gás ou vácuo pode ser feito por um microcomputador, oferecendo, portanto rapidez de processamento e alta reprodutibilidade.

Como a eficiência da lâmpada varia com o desgaste, isto era visto como uma desvantagem em seu uso. Porém, com o uso do computador para controlar o processo, não há mais esta preocupação, pois basta controlar adequadamente a intensidade de corrente sobre a lâmpada para se obter a temperatura desejada. Nos sistemas de recozimento de uso industrial, a temperatura da amostra é medida constantemente por um pirômetro ótico e esta informação realimenta o computador, de modo que o programa estabelecido é eficientemente obedecido.

2.2.3.3 Recristalização da estrutura danificada

A implantação iônica de íons pesados em doses apreciáveis pode produzir uma camada amorfizada na superfície do silício. Apesar do silício amorfo ser instável termodinamicamente em presença do silício cristalino, não há uma recristalização espontânea em temperatura ambiente.

Existem dois processos básicos para se obter a recristalização da camada implantada: por epitaxia de fase sólida ou por epitaxia de fase líquida. No primeiro caso a energia

fornecida à amostra é apenas suficiente para ativar a migração dos átomos, permanecendo em fase sólida, enquanto no segundo a camada irradiada sofre mudança para a fase líquida. Temperaturas típicas para ocorrer SPE em silício estão entre 550° e 600° C enquanto para LPE são da ordem do ponto de fusão do silício, aproximadamente 1400° C.

Em ambos os casos o substrato cristalino funciona como semente para a recristalização.

O crescimento epitaxial ocorre por camadas. Os átomos da fase amorfa se ajustam de modo a assumir as posições da rede cristalina adjacente, criando assim um movimento da interface a-c. Se a velocidade em que isto ocorre for superior a de difusão das impurezas para fora da interface, estas ficarão aprisionadas no lugar em que se encontrarem. Deste modo o efeito de supersaturação de impurezas depende da velocidade de deslocamento da interface amorfo-cristalino.

3 MÉTODOS DE ANÁLISE UTILIZADOS

3.1 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Esta técnica de análise é baseada no fenômeno de espalhamento de Rutherford, que foi primeiramente observado por Ernest Rutherford em 1911.

O objetivo da análise por RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) é extrair informações quantitativas sobre a composição da amostra a partir de um espectro de energia de partículas retroespalhadas.

Basicamente ocorre o seguinte: a amostra é bombardeada por um feixe monoenergético e colimado de partículas leves, tipicamente H^+ ou He^{++} , com energia de incidência E_0 , variando entre 0,5 e 2 MeV, determinada pela capacidade do equipamento. As partículas incidentes sofrem colisões com os átomos do alvo. Uma pequena fração destas é espalhada para fora da amostra e apenas aquelas que penetram no ângulo sólido do detector são contadas. A figura 3.1 mostra um espectro Rutherford de partículas retroespalhadas em função da energia com que chegam ao detector.

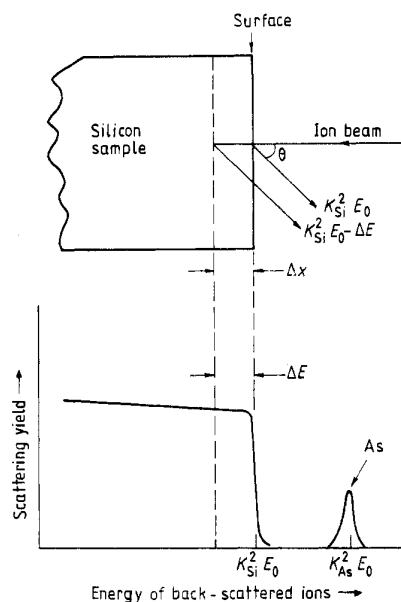


Fig. 3-1. Esquema típico de RBS.

3.1.1 Fator cinemático K

As partículas retroespalhadas na superfície perderão energia apenas na colisão elástica sendo detectadas com energia

$$KE_0 = E_0 - \Delta E_{choque} \quad (3.1)$$

A constante K , também chamada fator cinemático, é assim definida pela razão entre a energia da partícula após sofrer o choque e a energia da mesma partícula imediatamente antes do choque elástico e é função da massa do projétil, da massa do alvo e do ângulo de espalhamento.

No sistema de coordenadas “centro de massa” a conservação de energia e momentum no choque elástico fornece a seguinte expressão para K em função das massas M_1 e M_2 das partículas (projétil e alvo) e do ângulo de espalhamento:

$$K = 1 - \left[\frac{2M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \right] (1 - \cos \theta_c) \quad (3.2)$$

Em particular, se $\theta_c = 180^\circ$, ou seja, no caso de retroespalhamento, temos:

$$K = \left[\frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (3.3)$$

De forma geral:

$$\theta_c = 180^\circ - (\theta_1 + \theta_2) \quad (3.4)$$

onde θ_1 e θ_2 são os ângulos entre as direções de incidência e de espalhamento, respectivamente, em relação à normal à superfície da amostra.

3.1.2 Profundidade versus Energia do canal

As partículas que penetram no alvo e sofrem um único espalhamento a uma distância X da superfície, têm uma variação em sua energia que pode ser equacionada como:

$$\Delta E_{total} = \Delta E_{ida} + \Delta E_{choque} + \Delta E_{volta} \quad (3.5)$$

onde ΔE_{ida} e ΔE_{volta} são as energias perdidas pelo projétil em interações inelásticas eletrônicas no percurso anterior e posterior ao choque, respectivamente, e ΔE_{choque} é a energia transferida ao átomo do alvo na colisão elástica.

A energia perdida por unidade de caminho percorrido no interior do alvo, dE/dx , é determinada pelo poder de freamento (stopping power) eletrônico, S , característico do material do alvo em relação ao íon incidente. A variação da energia por unidade de caminho percorrido é equacionada como função da energia da partícula na relação

$$\frac{dE}{dx} = -S(E) \quad (3.6)$$

Os valores de $S(E)$ são obtidos a partir de valores tabelados [27] para a secção de choque de freamento ε , característica do material do alvo e do projétil, sendo função da energia deste. Para uma amostra constituída de um único elemento químico a relação entre a secção de choque de freamento ε e a perda de energia por unidade de distância percorrida, dE/dx é

$$\frac{dE}{dx} = \varepsilon N \quad (3.7)$$

onde N é o número de átomos frenadores por unidade de volume. No caso de a amostra ser composta de vários tipos de átomos, A, B, C, ..., a equação 3.7 pode ainda ser usada desde que ε seja interpretada como a média ponderada das diversas ε_j , conhecida como “regra de Bragg”,

$$\varepsilon = C_A \varepsilon_A + C_B \varepsilon_B + C_C \varepsilon_C + \dots \quad (3.8)$$

onde C_A e C_B são as concentrações de A, B, Neste caso N , em (3.7), é o número total de átomos (de todos os tipos), por unidade de volume.

Se ocorrer uma colisão na posição x teremos, por integração da equação 3.6, respectivamente para o percurso de comprimento x' na entrada, no choque e para o percurso de comprimento x'' na saída, as seguintes relações:

$$-\int_{E_0}^{E_{in}(x)} \frac{dE}{S(E)} = x' \quad (3.9)$$

$$E_{out}(x) = KE_{in}(x) \quad (3.10)$$

$$-\int_{E_{out}(x)}^{E_j} \frac{dE}{S(E)} = x'' \quad (3.11)$$

onde $E_{in}(x)$ e $E_{out}(x)$ representam as energias imediatamente antes e após o choque, e E_j a energia com que a partícula chega ao detector.

Como as distâncias x' e x'' percorridas pela partícula na entrada e na saída têm idêntica projeção sobre a normal à superfície,

$$x' \cos \theta_1 = x'' \cos \theta_2 = x \quad (3.12)$$

teremos, a partir das equações (3.9), (3.10), e (3.11):

$$\cos \theta_1 \int_{E_0}^{E_{in}(x)} \frac{dE'}{S(E')} = \cos \theta_2 \int_{KE_{in}(x)}^{E_j} \frac{dE'}{S(E')} \quad (3.13)$$

Nossa intenção aqui é obter x em função de E_0 e E_j . A equação 3.13 possui uma única incógnita $E_{in}(x)$ e pode ser resolvida. Existem três maneiras de se resolver esta equação:

- 1) usar valores tabelados de $S(E)$ e integrar numericamente, por computador;
- 2) fazer algum tipo de aproximação em que $S(E)$ seja constante, com isto obtendo-se um valor para $E_{in}(x)$ e conseqüentemente para x ;
- 3) supor uma dependência funcional de $S(E)$ e resolver analiticamente.

Para exemplificar o caso 3 podemos, a partir de valores tabelados de $S(E)$, construir um polinômio de interpolação para $S(E)^{-1}$ e a integração fica trivial, resultando numa equação algébrica para a incógnita $E_{in}(x)$. O método 2 acima é um caso particular deste.

Para exemplificar o caso 2, vamos usar a chamada aproximação de superfície, na qual se supõe que $S(E)$ seja constante em todo o percurso:

$$S(E) = S(E_0) \equiv S_0 \quad (3.14)$$

Usando (3.14) em (3.13) e ainda considerando o caso $\theta_c = 180^\circ$, segue:

$$E_{in}(x) = \frac{E_j + E_0}{1 + K} \quad (3.15)$$

Obtém-se a partir da equação 3.15 o valor de x , ou seja, a profundidade x_j em que ocorreu a colisão cuja partícula retroespalhada foi detectada com energia E_j

$$x_j = \frac{KE_0 - E_j}{S_0(1 + K)} \quad (3.16)$$

Deste modo pode-se transformar um espectro de contagens em função de energia de detecção, que se obtém no laboratório, em um gráfico de contagens em função da profundidade do átomo espalhador.

Para transformar este gráfico em concentração versus profundidade precisamos aprender como relacionar número de contagens por canal com a concentração, o que passaremos a considerar a seguir.

3.1.3 Perfil de concentração versus profundidade

A secção de choque de espalhamento no sistema centro de massa das duas partículas envolvidas é [referência]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{CM} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_c \text{sen}^2(\theta_c/2)} \right]^2 \quad (3.17)$$

onde:

$d\Omega$ é o ângulo sólido de detecção;

Z_1 e Z_2 os números atômicos do projétil e alvo, respectivamente;

E_c e θ_c a energia de incidência e o ângulo de espalhamento no sistema CM .

Como as grandezas envolvidas são conhecidas no Sistema Laboratório, a fórmula acima deve ser modificada para:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E}\right)^2 \frac{4}{\text{sen}^4\theta} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \text{sen}\theta\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \cos\theta \right\}^2}{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \text{sen}\theta\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (3.18)$$

onde θ é o ângulo de espalhamento no laboratório.

Usualmente a massa do alvo, M_2 , é muito maior que a massa do projétil, além de o ângulo de espalhamento ser próximo de 180° , o que nos permite usar a equação 3.17 sem fazer distinção entre sistema CM e sistema Laboratório, como uma aproximação razoável.

O número de partículas espalhadas por um dado tipo de átomo numa dada posição e detectadas num determinado canal depende, além da secção de choque do feixe incidente, do ângulo sólido de detecção e da dose aplicada. Para se obter as concentrações o que importa são as razões entre contagens de espalhamentos ocorridos em diversas profundidades e pelos diferentes tipos de átomos. Portanto todas as grandezas comuns a todos os espalhamentos observados como e^2 , Ω , Z_1 , dose e $\text{sen}\theta$, podem ser absorvidos em uma única constante de normalização e podemos escrever para o número de contagens $H_A(x)$, correspondentes a átomos do tipo A na posição x , a seguinte equação:

$$H_A(x) = cte \frac{Z_A^2}{[E_{A_n}(x)]^2} C_A \quad (3.19)$$

Invertendo a equação 3.19 obtém-se a concentração de átomos A em função do número de contagens H_A . Usando a aproximação de superfície, conforme a equação 3.15, se obtém:

$$C_A(x) = cte \frac{H_A(x)}{Z_A^2} \left(\frac{E_j + E_0}{1 + K_A} \right)^2 \quad (3.20)$$

onde a relação entre x e o número j do canal já foi definida na equação 3.16.

A constante que entra na relação 3.20 deve ser normalizada de maneira que a soma das concentrações dos diversos elementos seja igual a 1. Além destas informações, concentração versus profundidade para os elementos que compõem a amostra, também se pode identificar outros elementos (impurezas) que ocorram na superfície.

A partir de um espectro de RBS podemos, usualmente, identificar os canais correspondentes a espalhamentos ocorridos na superfície da amostra, para os diferentes tipos de átomos. Temos então, a partir da definição do fator cinemático K a relação:

$$E_s(M) = K(M)E_0 \quad (3.21)$$

onde $E_s(M)$ é a energia das partículas espalhadas pelos átomos que estão na superfície e possuem massa M . Como conhecemos E_0 e observamos $E_s(M)$, obtemos $K(M)$ e da equação 3.2 obtemos M .

3.2 Retroespalhamento Rutherford Canalizado (Channeling)

O efeito de canalização ocorre quando um feixe de partículas energéticas penetra num alvo cristalino numa direção axial ou planar de sua estrutura cristalina. Os íons assim incidentes sofrem colisões correlacionadas de pequenos ângulos com os átomos das colunas ou planos formados pela rede cristalina, sendo guiados através destes canais.

A figura 3-2 [27] apresenta uma estrutura tipo diamante vista em três diferentes ângulos.

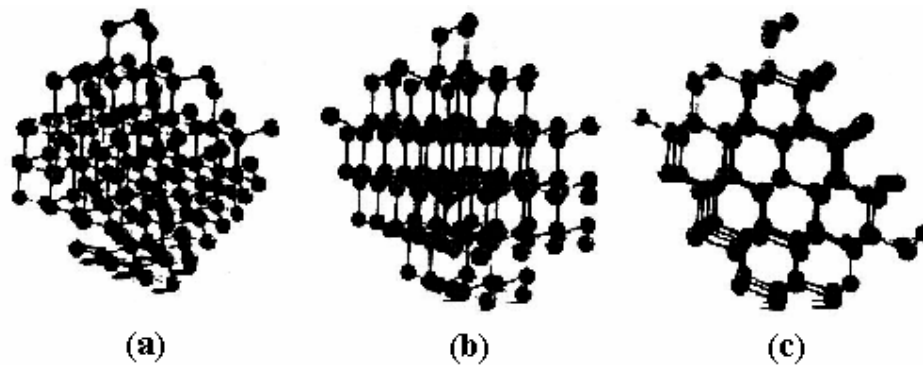


Fig. 3-2. Modelo de estrutura tipo diamante visto nas direções (a) aleatória, (b) planar e (c) axial.

Como aplicações da análise por canalização podemos citar:

- localização e quantificação da desordem na rede cristalina,
- localização de átomos de impureza dentro da célula unitária da rede cristalina,
- espessura de camadas amorfas.

A idéia da canalização de íons dentro de um alvo cristalino foi primeiramente proposta em 1912 pelo alemão Johannes Stark [28], que escreveu um trabalho sobre a interação de íons de hidrogênio acelerados em alvos sólidos. Levando em consideração a existência de canais abertos nos sólidos cristalinos, chegou à conclusão que íons incidindo nestes, em determinadas direções, deverão penetrar a distâncias bem maiores do que as distâncias típicas para materiais amorfos.

Na mesma época em que Stark divulgava suas idéias, surgia a técnica de análise por difração de Raios X, de Max Von Laue, de bem mais fácil realização. Assim, durante um longo período se esqueceu o trabalho de Stark. Com o advento de aceleradores de partículas e ainda com a técnica de simulação por computador, reacendeu-se o interesse pela canalização de partículas em cristais. A partir de 1963 este assunto tem merecido maior destaque.

A teoria sobre “channeling” desenvolvida por Jens Lindhard [16] e seu grupo de Aarhus, Dinamarca, afirma ser este um fenômeno geral e muitas experiências têm sido feitas para verificar as idéias aí propostas. Tais experiências apontam um grande número de promissoras aplicações para channeling.

Variando-se a inclinação do feixe em relação ao cristal pode-se determinar a orientação cristalográfica da amostra com bastante precisão. Por outro lado, toda vez que houver alguma imperfeição no canal, a probabilidade de espalhamento aumenta, aumentando com isto o número de partículas detectadas. Com base neste princípio, pode-se determinar a natureza e a distribuição em profundidade de impurezas não substitucionais.

Ao se observar a estrutura de um sólido cristalino, se nota que para determinadas direções ocorre uma superposição dos átomos de rede formando padrões simétricos de colunas de átomos alternadas com canais vazios. A figura 3-3 [11] esquematiza a direção axial $\langle 110 \rangle$ e os planos $\{110\}$ e $\{111\}$ de um cristal de silício.

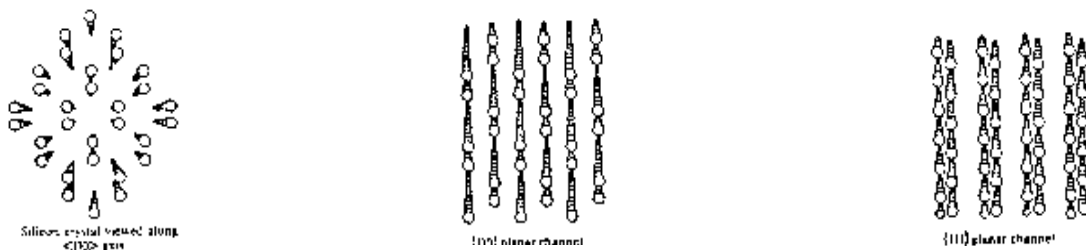


Fig. 3-3. Rede cristalina do Silício vista nas direções do eixo $\langle 110 \rangle$ e dos planos $\{110\}$ e $\{111\}$.

Para partículas leves com altas energias, tipicamente prótons ou partículas alfa, na região entre 10^6 e 10^7 eV, e para parâmetros de impacto onde a interação é devida a um potencial Coulombiano blindado, as deflexões individuais em cada colisão, entre o íon e o átomo-alvo são muito pequenas. Conseqüentemente, se tal partícula incidir numa direção paralela (ou quase) a um plano ou a um canal cristalino, ela sofrerá deflexões correlacionadas a pequenos ângulos, permanecendo na região entre as colunas ou planos de átomos, sendo guiada através do canal.

Para um ângulo de incidência pequeno em relação à direção axial, o íon deverá seguir uma trajetória espiral em torno do eixo de canal.

O artigo de Werner Brandt [29] da revista Scientific American, de março de 1968 traz uma figura, aqui reproduzida, Fig. 3-4, que dá uma visão tridimensional de uma partícula canalizada num cristal de Silício.

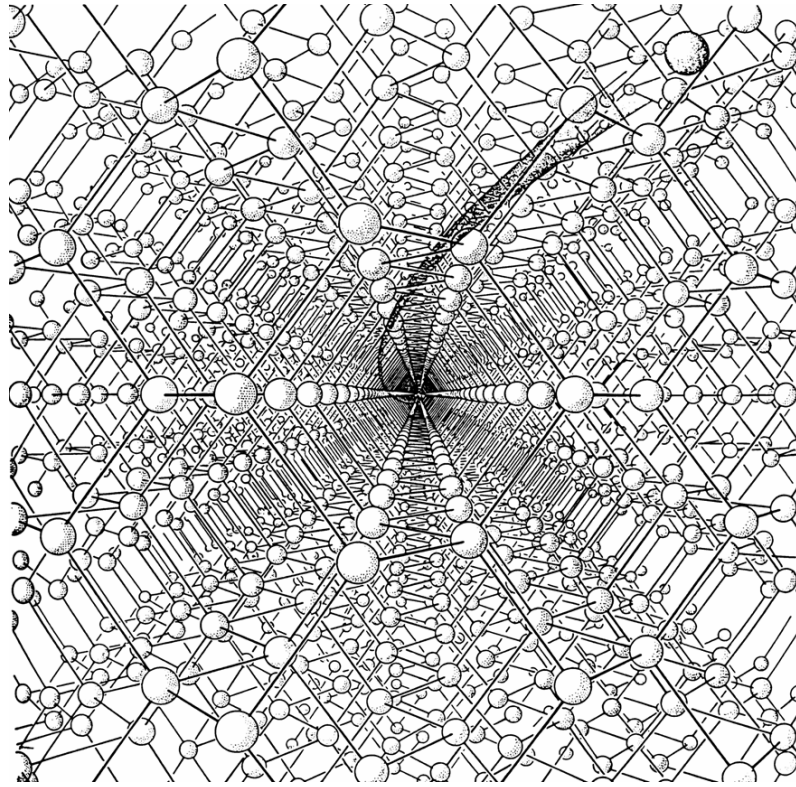


Fig. 3-4. Uma partícula se desloca em trajetória espiral em uma direção axial da rede cristalina do silício.

Existe uma relação entre o ângulo Ψ que a trajetória da partícula forma com o eixo do canal e o parâmetro de impacto da partícula em relação aos átomos das colunas. À medida que o parâmetro de impacto diminui, o ângulo Ψ aumenta, até o ponto em que ocorre a descanalização do feixe. O ângulo máximo para o qual ainda ocorre canalização é denominado ângulo crítico Ψ_c .

Só ocorrerá canalização se houver um balanço entre a energia cinética do íon incidente e a energia potencial coulombiana das colunas de átomos. Assim, numa aproximação para pequenos ângulos, temos:

$$E\Psi^2 = U(Y_0) \tag{3.22}$$

onde :

Ψ = ângulo de incidência

Y_0 = máxima amplitude de trajetória estável.

Como a energia potencial aumenta à medida que o íon se aproxima da coluna de átomos, existirá uma amplitude Y_0 máxima a partir da qual as oscilações serão muito grandes, as colisões muito violentas e a partícula não mais permanecerá dentro do canal.

Define-se, então, ρ_{crit} e Ψ_c como a distância de maior aproximação ou parâmetro de impacto crítico e o ângulo crítico, que produzem a trajetória canalizada estável de maior amplitude.

Os critérios para definição de trajetórias canalizadas estáveis e instáveis foram introduzidos por Lindhard [16].

O gráfico da figura 3-5 (a) apresenta os três tipos de trajetórias para um íon incidindo em um cristal com parâmetros de impacto e ângulos característicos [11].

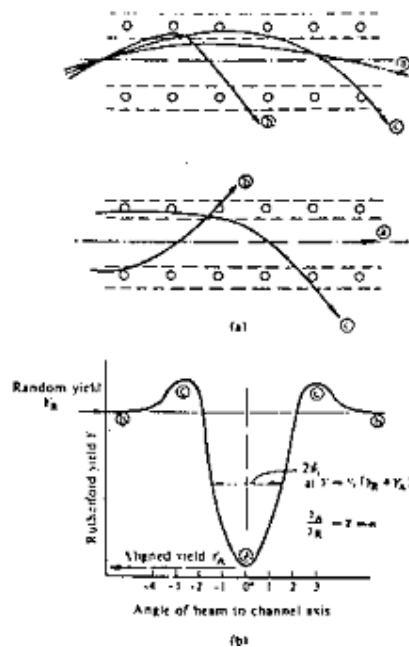


Fig. 3-5. (a) Trajetórias típicas em uma experiência de canalização e (b) espectro angular.

As trajetórias do tipo (a) ocorrem para ângulos menores que o ângulo crítico, $\Psi < \Psi_c$. As colisões sucessivas serão correlacionadas e o íon permanecerá essencialmente longe das colunas de átomos. O espectro angular da figura 3-5 (b) mostra um mínimo no número de contagens quando $\Psi=0$.

Para parâmetros de impacto menores que ρ_{crit} , ou seja, ângulos de incidência maiores que Ψ_c , as colisões sucessivas não mais serão correlacionadas e a simetria do cristal passa a ser irrelevante: o íon se comportará como se entrasse num material amorfo. A trajetória do

tipo (b) caracteriza este caso, onde o número de contagens do espectro angular permanece no patamar para incidência não orientada.

O caso intermediário, identificado pela trajetória tipo c, é para aqueles íons incidentes na região em torno de ρ_{crit} . Estes íons são ditos quase-canalizados e permanecem durante um curto período dentro do canal, tendo um movimento oscilatório instável. Enquanto estes íons quase-canalizados estão próximos às paredes do canal sofrem colisões correlacionadas e interagem com um número maior de átomos do que interagiriam num material amorfo de mesma densidade. Deste modo, haverá um aumento no número de contagens na região angular correspondente à trajetória (c) no espectro Rutherford da figura 3-5 (b).

O ângulo crítico Ψ_c pode ser determinado a partir do espectro RBS com feixe orientado variando-se o ângulo de incidência. A variação angular medida em torno de $\Psi = 0^\circ$, à meia altura entre o patamar aleatório Y_R e o mínimo Y_A é igual ao dobro do ângulo crítico Ψ_c .

$$\Delta\Psi = 2\Psi_c \quad \text{para } Y = \frac{1}{2} (Y_A + Y_R) \quad (3.23)$$

Ainda observando a figura 3-5, podemos obter um outro parâmetro importante para a análise de estruturas cristalinas. A relação entre o número mínimo de contagens (a) e o patamar de incidência não orientada (b) define χ_{min} .

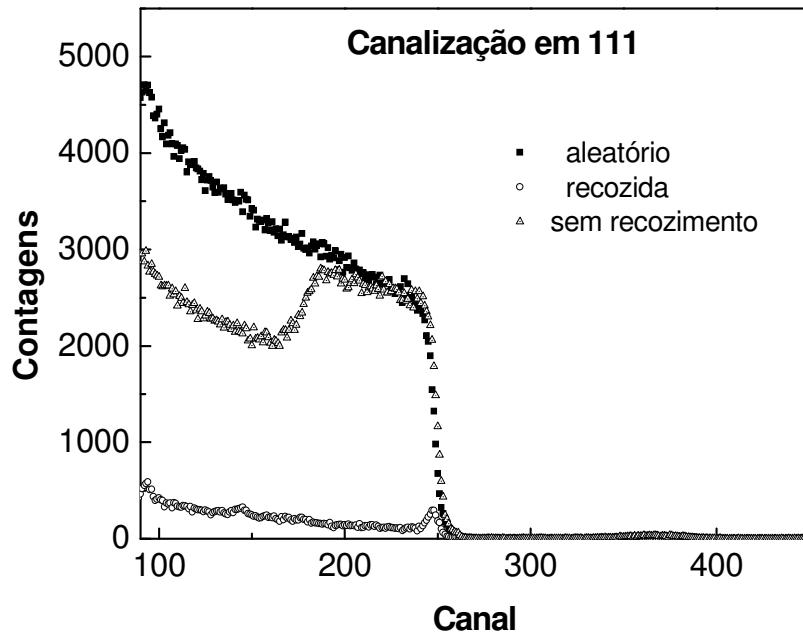


Fig. 3-6. Espectros RBS aleatório e canalizado de um monocristal de silício.

A figura 3.6 apresenta um espectro obtido com um feixe de partículas α de 760 KeV incidentes em um monocristal de silício de orientação $\langle 100 \rangle$ em temperatura ambiente. χ_{\min} aqui obtido é de 3 %.

3.2.1 Localização de defeitos na rede cristalina

Para se obter a localização de defeitos na rede cristalina faz-se uma varredura angular nos diversos canais da estrutura cristalina da amostra. O feixe canalizado age como uma sonda, detectando átomos, tanto do hospedeiro como da impureza, que estiverem deslocados dos sítios substitucionais em distâncias maiores que 0,1 ou 0,2 Å.

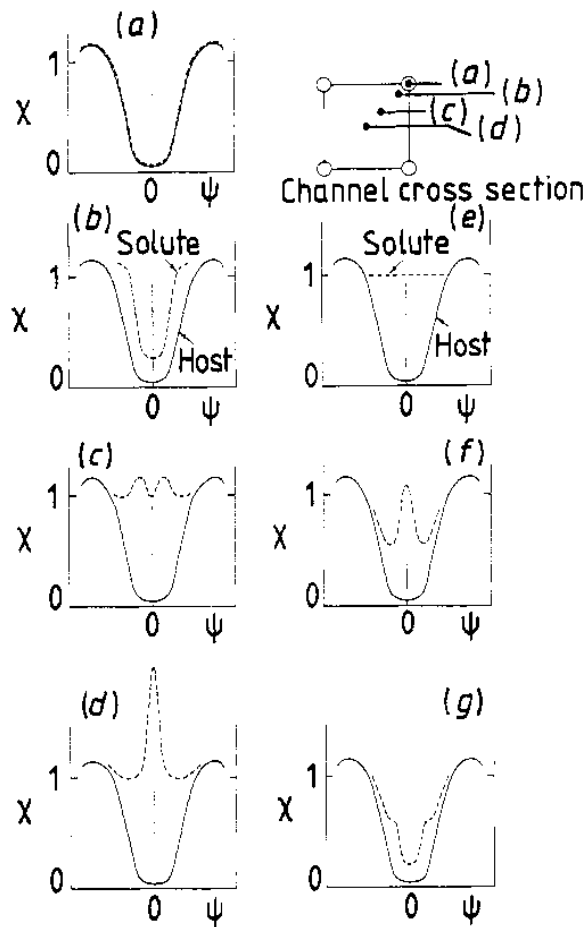


Fig. 3-7. Espectros angulares para diferentes posições da impureza no canal.

Os perfis angulares dos átomos solutos variam muito para as diferentes posições destes átomos dentro do canal analisado. A figura 3.7 [8] esquematiza os espectros angulares para diferentes posições da impureza na rede cristalina [30]. São eles:

- a) substitucional
- b) pequeno deslocamento do sitio
- c) grande deslocamento
- d) intersticial (centro do canal)
- e) aleatória
- f) substitucional + intersticial
- g) substitucional + pequeno deslocamento

3.2.2 Medida de espessura de camada amorfa em substrato cristalino.

Um feixe incidente orientado numa direção axial do cristal sofre descanalização quando há uma região superficial muito danificada. Os íons que atravessarem esta região podem ser canalizados no substrato cristalino.

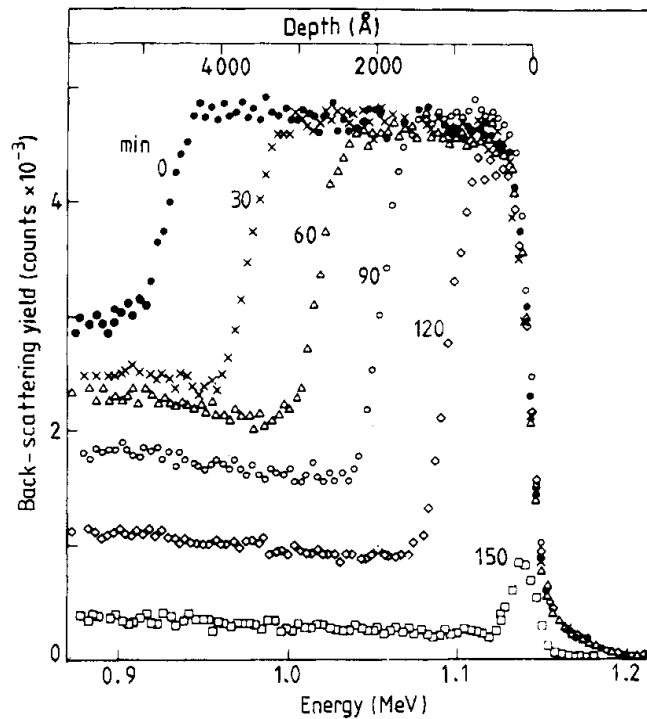


Fig. 3-8: Espectros RBS/C de amostra de Si cristalino amorfizado por implantação com Si e recozido em temperatura de 823° K em tempos variados, t = 30, 60, 90, 120 e 150 minutos.

O espectro da figura 3.8 [30] foi gerado por uma amostra de silício cristalino amorfizado por uma implantação com íons de Silício e recozido na temperatura de 823° K em tempos variados, $t = 30, 60, 90, 120$ e 150 minutos. Observa-se que para cada regime de recozimento ocorreram recristalizações parciais, sobrando uma camada amorfa superficial. Para se determinar a espessura da camada amorfa faz-se uma conversão de energia para distância percorrida pelo íon.

3.3 Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão interna (CEMS)

3.3.1 Efeito Mössbauer

O fenômeno de emissão e absorção nuclear sem recuo em sólidos é conhecido como Efeito Mössbauer. A possibilidade de ocorrer ressonância nuclear já era prevista desde 1929 [31], mas apenas em 1957 foi confirmada experimentalmente [32] por Rudolf Mössbauer em seu trabalho de doutorado na Universidade de Heidelberg. Esta descoberta lhe proporcionou o prêmio Nobel de 1961. A partir de então sua utilização como técnica de medida de interações hiperfinas se expandiu, sendo usada em diversas áreas da Física e da Química, assim como em Geologia e Biologia.

Um esquema básico para uma medida de ressonância nuclear é descrito na figura 3.9.

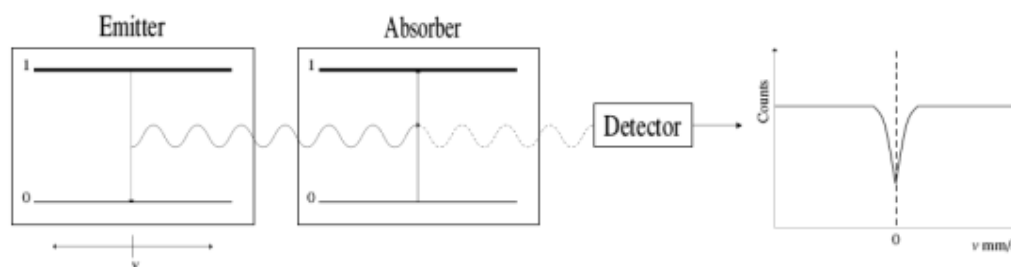


Fig. 3-9. Espectro Mössbauer para fonte e absorvedor em condições idênticas.

Revisão completa sobre o fenômeno e suas características pode ser encontrada em diversos livros [33,34,35,36], artigos [37,38,39,40] e teses [41,42,43]. Para nossa utilização neste trabalho, vamos resumir as características gerais das transições nucleares com ênfase para o núcleo de ^{119}Sn .

3.3.2 Largura natural de linha

No processo de absorção ressonante de um fóton γ , um núcleo só pode passar do estado fundamental para um estado excitado quando a energia do fóton for igual à diferença das energias entre os dois estados.

A medida da imprecisão na definição da energia de transição é denominada largura natural de linha. Da Mecânica Quântica sabemos que um nível energético meta-estável, cuja vida média é τ , tem uma indefinição Γ em energia tal que

$$\Gamma\tau = h \quad (3.24)$$

A probabilidade $W(E)$ de decaimento (ou de excitação) de um nível em função da energia do fóton emitido (absorvido) é dada, conforme a figura 3-10, por uma Lorentziana centrada na energia de ressonância E_0 (relação de Breit-Wigner):

$$W(E) = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} W(E_0) \quad (3.25)$$

Para

$$E = E_0 \pm \frac{\Gamma}{2} \quad (3.26)$$

teremos

$$W(E) = \frac{1}{2} W(E_0) \quad (3.27)$$

conseqüentemente, a quantidade Γ , chamada largura natural de linha, é igual a largura de linha à meia altura.

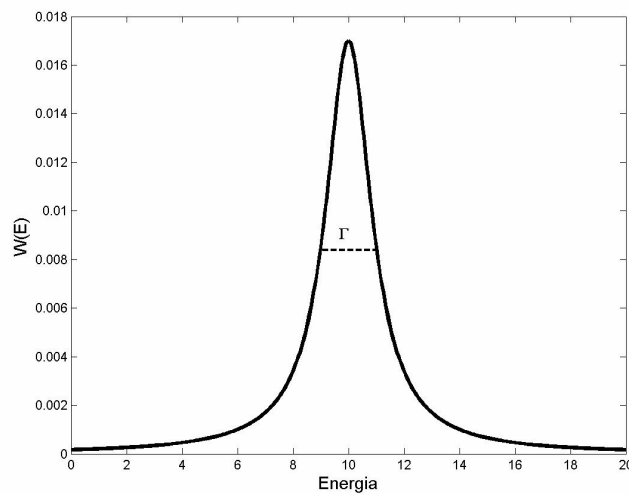


Fig. 3-10. Probabilidade de emissão ou absorção de um fóton gama em função da energia da transição.

3.3.3 Energia de recuo

Para átomos livres, a energia de recuo E_r na emissão ou na absorção de um fóton gama por um núcleo é calculada usando conservação de energia e momentum. Obtém-se [35] a equação:

$$E_r = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (3.28)$$

onde

E_γ = energia do fóton

M = massa do átomo

c = velocidade da luz

Assim, quando um núcleo emite um fóton gama, a diferença ΔE entre a energia E_γ do fóton e a energia de transição E_0 é igual à energia de recuo E_r .

A energia de recuo, apesar de pequena em comparação com a energia dos raios gama, ainda é muito maior que a largura de linha deste. Portanto, havendo recuo, na emissão ou na absorção de um fóton gama, não é possível a absorção ressonante. Quando, porém, o núcleo emissor e o absorvedor pertencerem a um sólido, não é apenas um átomo que recua, mas todo o sólido, de massa M_s . A energia de recuo será então:

$$E_r = \frac{p^2}{2M_s} \approx 0 \quad (3.29)$$

onde p é o momentum do fóton. Então a energia de recuo fica reduzida pela massa do sólido.

3.3.4 Fator f

A energia de recuo associada ao fóton gama, conforme a equação 5, determina o que ocorre com o núcleo quando este absorver ou emitir esta radiação. Se a energia E_r de recuo for maior que a energia E_{lig} de ligação, o átomo será deslocado de seu sitio na rede cristalina, enquanto que se esta energia E_r estiver no intervalo entre a energia de vibração, E_{vib} , e a de ligação, ocorrerá um aquecimento da rede por criação de fônons, permanecendo, porém, o átomo em seu sitio.

No caso da energia de recuo ser menor que a mínima energia de vibração (um fônon) não poderá haver criação de fônons. A emissão ou absorção do fóton gama pode ainda ocorrer sem interação com fônons. Esta fração de fótons gama absorvidos ou emitidos sem recuo é representada pelo fator f , também denominado fator Debye-Waller ou fator Lamb-Mössbauer.

Uma expressão para f [35],

$$f = \exp\left[-\frac{4\pi^2\langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right] \quad (3.30)$$

relaciona o comprimento de onda λ da radiação gama com a componente de vibração do núcleo na direção de incidência do fóton. Para se obter um valor de f mais próximo de 1, é necessário que o deslocamento do núcleo seja muito pequeno em comparação com o comprimento de onda da radiação gama. Daí se conclui que quanto mais forte o potencial de ligação do átomo na rede cristalina, tanto menor será o valor de $\langle x^2 \rangle$ a uma dada temperatura e, portanto maior será o fator f .

As fontes Mössbauer de radiação gama são preparadas em matrizes cristalinas, em condições tais que o fator f seja grande e a radiação emitida seja monocromática, com o mínimo de alargamento de linha. Na amostra (absorvedor) somente a fração f de átomos capazes de absorver os fótons sem recuo contribuirá para o efeito Mössbauer, da mesma forma que somente a fração f de átomos da fonte emitidos sem recuo poderá ser absorvida ressonantemente.

3.3.5 Interação da radiação gama com o sólido.

Numa experiência de efeito Mössbauer a amostra a ser analisada é atingida por um feixe de raios gama, monocromático e colimado. Podemos considerar quatro processos básicos de interação da radiação gama no absorvedor. São estes:

- espalhamento elástico
- efeito Compton
- efeito foto-elétrico
- absorção ressonante

Os três primeiros contribuem para o ruído de fundo. Apenas a absorção ressonante interessa para o efeito Mössbauer. Então, aqueles núcleos que absorverem o fóton gama incidente ficarão em um estado excitado durante um tempo determinado pela vida media deste estado e, em seguida decairão para o estado fundamental. Este decaimento se dá por dois

processos competitivos, a conversão interna e a re-emissão de um fóton gama idêntico ao absorvido.

3.3.6 O processo de conversão interna

A energia de transição E_0 , resultante do decaimento do núcleo excitado é entregue a um elétron s das camadas mais internas que é ejetado do átomo. Este é chamado elétron de conversão interna. Subseqüentemente, ocorre um rearranjo do átomo, onde elétrons de níveis mais externos passam a ocupar os níveis internos desocupados. Novamente dois processos competitivos podem ocorrer: emissão de raios X característicos ou de elétrons Auger.

Tomemos como exemplo o decaimento de um núcleo de ^{119}Sn do estado excitado de spin $I = \frac{3}{2} \hbar$ para o estado fundamental $I = \frac{1}{2} \hbar$. De acordo com a figura 3-11, em média, para cada 100 fótons gama absorvidos, 17 raios gama serão reemitidos enquanto 83 elétrons de conversão interna são ejetados para fora do átomo. Além disso, na cascata subsequente à saída do elétron, serão emitidos 9 Raios X característicos e 74 elétrons Auger.

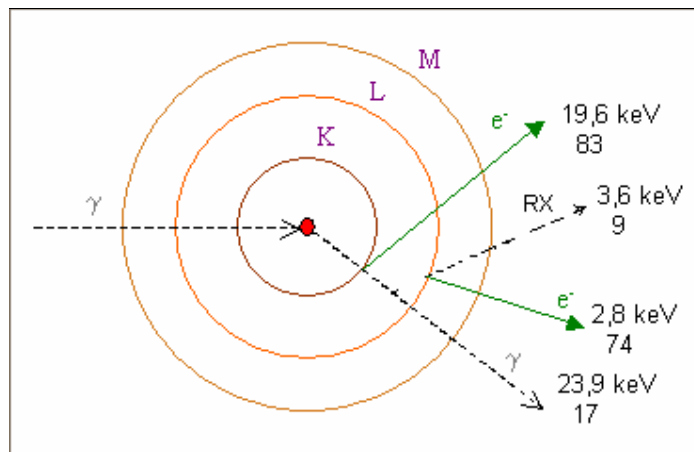


Fig. 3-11. Decaimento de um núcleo de ^{119}Sn : Principais eventos.

Para análise Mössbauer de transmissão serão detectados os fótons gama que passam através da amostra enquanto nas análises de espalhamento todos os produtos do decaimento do núcleo podem ser detectados, sendo os elétrons Auger somados aos elétrons de conversão interna.

3.3.7 Aspectos experimentais da análise Mössbauer

A composição que se faz com fonte, absorvedor e detector depende do tipo de amostra que se quer analisar. Um esquema de composição é descrito na figura 3-12. Na geometria de transmissão (1) apenas fótons serão detectados, enquanto na geometria de espalhamento tanto elétrons (2) como fótons (3) poderão ser contados.

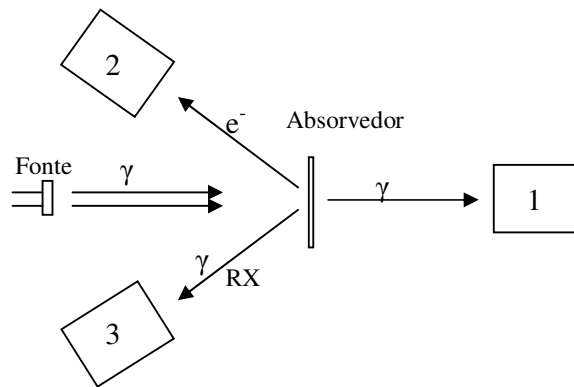


Fig. 3-12. Esquema das possíveis geometrias para análise Mössbauer: (1) Raios γ transmitidos, (2) elétrons espalhados e (3) fótons de raio γ e de raios X espalhados.

3.3.8 Geometria de transmissão

A composição mais usual é a de transmissão, onde o absorvedor é interposto entre a fonte e o detector. Neste caso o absorvedor é necessariamente de pequena espessura, podendo estar na forma de pó compactado ou em lâmina delgada.

Nesta geometria, a maior parte dos fótons emitidos pela fonte atravessa o absorvedor sem sofrer qualquer tipo de interação, sendo uma fração deles retirada do feixe por um dos quatro processos antes assinalados. Para colocar em evidência a ocorrência de absorção ressonante é necessário que fótons de várias energias atinjam o absorvedor, de modo que se observe, na energia de ressonância, uma redução nas contagens do detector.

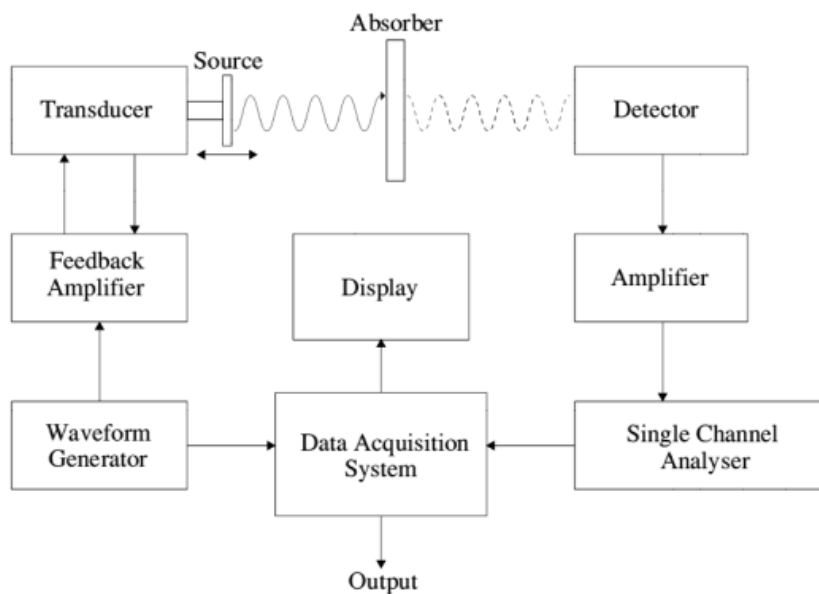


Fig. 3-13. Diagrama de bloco para espectroscopia Mössbauer de transmissão.

O artifício que se usa consiste em fazer com que a fonte descreva um movimento oscilatório, de modo que, sendo v_m a máxima velocidade que atinge, devido ao efeito Doppler, a energia dos fótons que emite (sem recuo dos átomos) varia no intervalo $[E_\gamma(1-v_m/c), E_\gamma(1+v_m/c)]$.

Assim, cada vez que a fonte passar pela velocidade zero, haverá condição de absorção ressonante no absorvedor, ocorrendo então uma redução nas contagens, o que resulta num espectro como o da figura 3-14.

Quando a fonte e o detector estiverem em matrizes cristalinas de substâncias diferentes, ocorrerá um deslocamento da linha de absorção. Dependendo, ainda, das interações entre o núcleo Mössbauer e sua vizinhança, haverá um desdobramento em duas ou mais linhas no espectro.

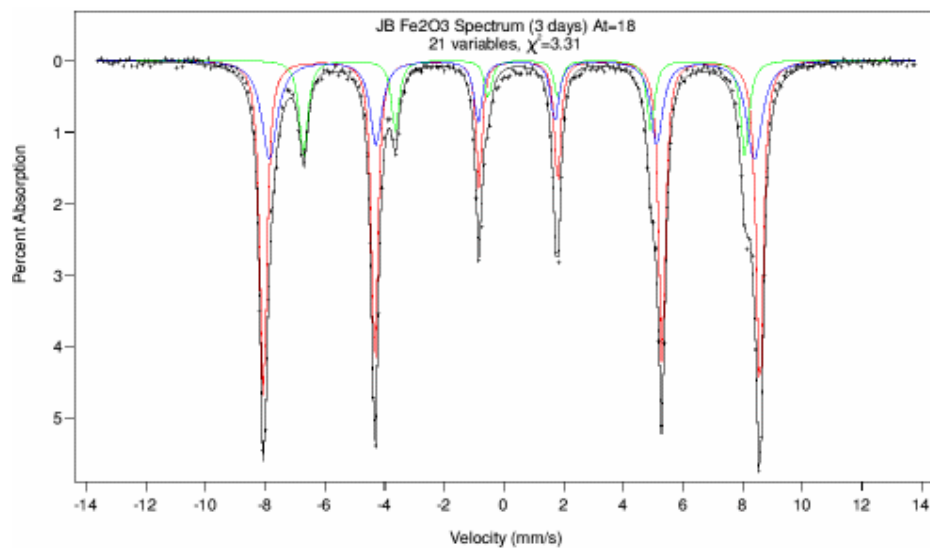


Fig. 3-14. Espectro Mössbauer de transmissão: número de contagens no detector x velocidade da fonte.

3.3.9 Geometria de espalhamento

Um exemplo de espectro Mössbauer de espalhamento é visto na figura 3-15.

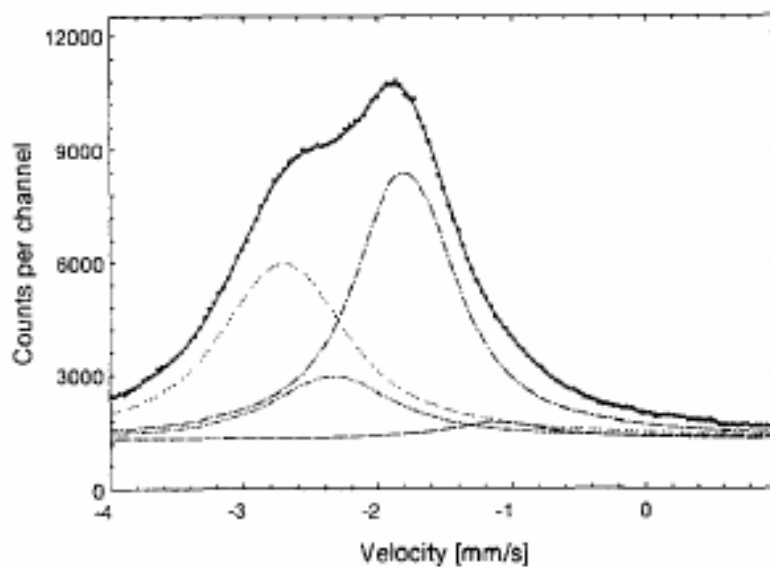


Fig. 3-15. Espectro Mössbauer de espalhamento.

Na geometria de espalhamento o que se observa são elétrons ou fótons emergentes da superfície atingida pelo feixe de raios gama.

Estes fótons e elétrons são, em grande parte, gerados pelo processo de conversão interna decorrente da absorção ressonante. Como a absorção ressonante ocorre numa grande extensão da amostra, aqueles fótons e elétrons que emergirem na superfície terão perdido parte de sua energia inicial por colisões dentro do material. Deste modo, existe uma profundidade limite de análise, que varia dependendo do material, e que para fótons é da ordem de 10^7 Å enquanto para os elétrons de conversão do Sn chega no máximo a 10^4 Å. Sendo assim, a geometria de espalhamento é muito apropriada para análise de superfície, tendo a vantagem de detectar camadas bastante finas que não seriam percebidas pelo método de transmissão. Além disso, é uma técnica de análise não destrutiva, pois não há, usualmente, delimitação de tamanho ou forma da amostra.

Para se obter um espectro Mössbauer de espalhamento também é necessário se fazer variar a velocidade da fonte (ou do absorvedor, conforme for mais adequado).

3.3.10 Detectores

O tipo de detector usado numa experiência Mössbauer depende da geometria e do tipo e energia do elemento detectado. No modo de transmissão, os raios gama são usualmente detectados por foto-multiplicadoras ou por detectores proporcionais lacrados a base de Xenônio ou Kriptônio. Na geometria de espalhamento, quando se faz análise diferencial de energia ou DSCEMS (depth selective conversion electron Mössbauer spectroscopy), os elétrons passam por um separador magnético e são coletados numa foto-multiplicadora aberta tipo “channeltron”. Já no modo integral CEMS, usa-se uma câmara proporcional com fluxo de gás He onde são detectados os elétrons de conversão e elétrons Auger sem discriminação de energia. A mesma câmara é usada para detecção de fótons de raios X, CXMS (Conversion X-Ray Mössbauer Spectroscopy) alterando apenas o tipo de gás. O gás Argônio tem maior eficiência para detecção de raios X enquanto o gás Hélio atua melhor para elétrons.

Na geometria de espalhamento, pode ocorrer, além da ionização, excitação de níveis eletrônicos no gás do detector. Os fótons emitidos produzirão elétrons, via efeito fotoelétrico, contribuindo para o ruído de fundo. Pode ocorrer emissão secundária quando um íon excitado interagir com as paredes do detector, o que também aumenta o ruído.

Tanto o efeito fotoelétrico como a emissão secundária, podem ser sensivelmente reduzidos com o uso de um gás poliatômico, tipo CH_4 . As moléculas de CH_4 absorvem fóton

ultravioleta na faixa entre 850-1450 Å. Um dos processos mais prováveis de desexcitação do metano (CH₄) é por foto-decomposição. Como este processo degrada o gás, este precisa ser constantemente renovado, o que é feito nestes detectores proporcionais.

3.3.11 Interações Hiperfinas

Ao considerarmos o núcleo Mössbauer como parte de uma rede cristalina, temos que levar em conta o efeito de campos elétricos e magnéticos gerados por cargas ao seu redor. Têm-se então as chamadas interações hiperfinas elétricas e magnéticas. Na figura 3-16 apresentamos um esquema dos espectros moldados pelas possíveis interações hiperfinas.

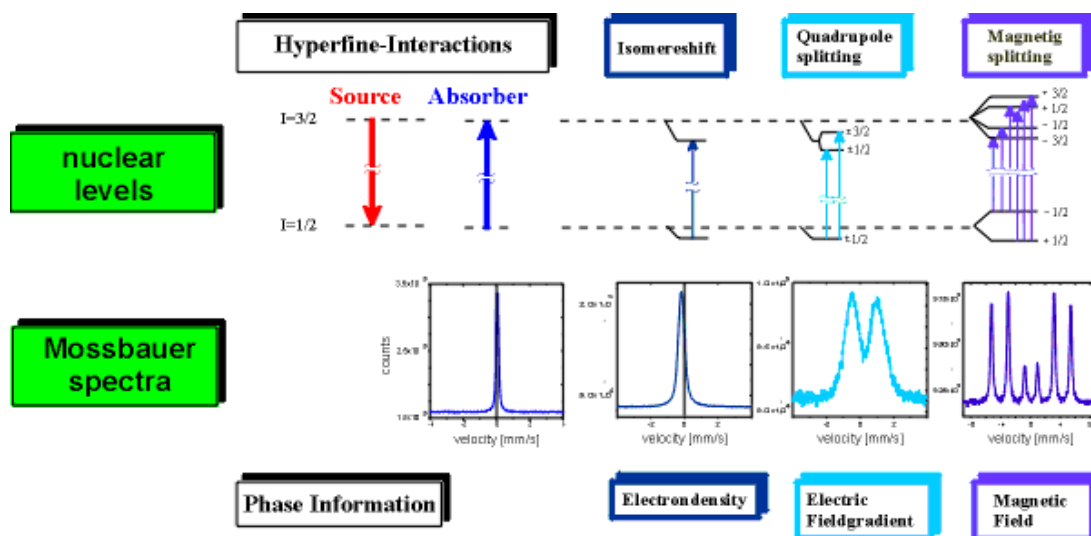


Fig. 3-16. Interações Hiperfinas.

As interações hiperfinas elétricas podem ser devidas a monopolo elétrico, ou seja, geradas pelas cargas eletrônicas, ou de quadrupolo elétrico, decorrente de uma assimetria da vizinhança do núcleo.

Para a interação hiperfina magnética dois efeitos são importantes: o efeito de dipolo magnético e a interação de “contacto de Fermi”.

Como neste trabalho será apenas tratado o efeito de interação monopolar elétrica, que causa o fenômeno denominado deslocamento isomérico, faremos uma explicação um pouco mais detalhada deste tópico, no próximo parágrafo.

3.3.12 Interação de monopolo elétrico ou Deslocamento Isomérico.

A interação eletrostática entre a carga nuclear e a carga eletrônica existente no núcleo, devida essencialmente aos elétrons s, resulta num deslocamento dos níveis energéticos dos estados nucleares fundamental e excitado, efeito que pode ser diferente na fonte e no absorvedor.

O fenômeno está ilustrado na figura 3-17.

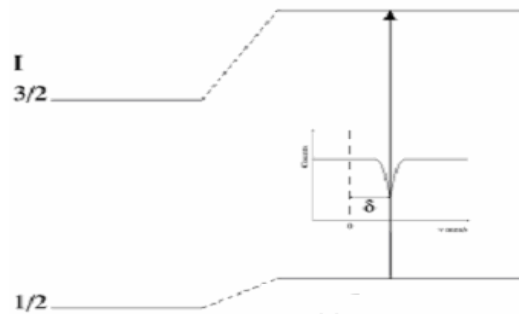


Fig. 3-17. Níveis de energia.

A energia de transição na fonte é dada por

$$E_f = E_0 + \Delta E_f \quad (3.31)$$

enquanto no absorvedor por

$$E_a = E_0 + \Delta E_a \quad (3.32)$$

A diferença entre estas energias,

$$\Delta = E_a - E_f = \Delta E_a - \Delta E_f \quad (3.33)$$

é denominada deslocamento isomérico.

Usando um desenvolvimento teórico apresentado em diversos trabalhos se obtém a expressão:

$$\Delta = \frac{2}{3} \pi Z e^2 \{ |\Psi_s(0)_A|^2 - |\Psi_s(0)_F|^2 \} \{ \langle R_e^2 \rangle - \langle R_f^2 \rangle \} \quad (3.34)$$

onde:

$Z e^2$ = carga nuclear,

$|\Psi_s(0)_A|^2$ = densidade de elétrons s no núcleo absorvedor,

$|\Psi_s(0)_F|^2$ = densidade de elétrons s no núcleo fonte,

R_e = raio do núcleo no estado excitado,

R_f = raio do núcleo no estado fundamental.

A parte nuclear envolvida é dada pela carga e pela diferença dos raios no estado isomérico e fundamental. Para um dado nuclídeo e determinada transição estes parâmetros são, em geral, conhecidos. A variável relevante então será a diferença entre densidades eletrônicas nos núcleos de fonte e absorvedor.

Esta densidade é fortemente dependente do envoltório, ou seja, da microrregião em torno do núcleo sonda e de como são as ligações químicas.

Um exemplo típico [35] é a variação do deslocamento isomérico para sais de ferro iônicos com valência II e III. A falta de um elétron d ($3d^5$) na camada mais externa de um íon trivalente em relação ao íon divalente ($3d^6$) altera a densidade de elétrons s no núcleo. A presença de mais um elétron 3d aumenta a blindagem do núcleo causando uma expansão na função de onda dos elétrons 3s, reduzindo, portanto a probabilidade de encontrar os elétrons 3s no núcleo. Em resumo, o deslocamento isomérico depende da interação dos elétrons s com o núcleo e com o envoltório e, portanto pode ser usado para se obter informação a respeito do meio físico e químico onde o átomo se encontra.

No capítulo de análise dos resultados teremos oportunidade de ver explicitamente o uso deste efeito para o caso de ^{119}Sn .

3.4 Espectroscopia de Massa de Íons Secundários (SIMS)

SIMS é um método de análise usado para determinar a composição de uma amostra até uma profundidade de alguns microns. Um feixe de íons acelerados (1-30 keV) incide sobre a superfície arrancando partículas da amostra. Parte destas fica ionizada positiva ou negativamente, formando íons secundários. Estes íons são coletados num analisador de massa dando informação sobre a composição da amostra. Contando o número de íons coletados obtém-se informação quantitativa do material analisado. A figura 3-18 apresenta um esquema do processo de análise por SIMS [44].

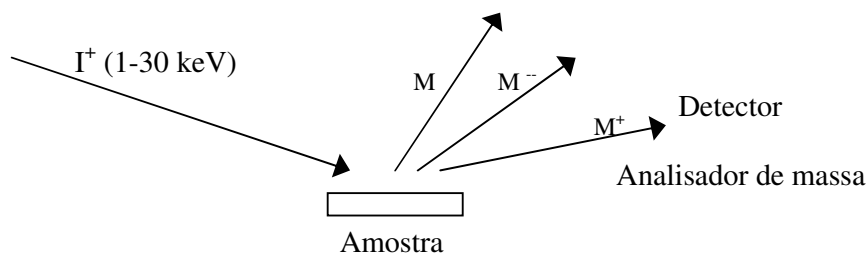


Fig. 3-18. Esquema SIMS.

Como SIMS trabalha com íons arrancados da amostra, esta é uma técnica de análise destrutiva. Qualquer tipo de material sólido que possa ser mantido sob vácuo pode ser analisado por SIMS. Este método permite, no modo estático, caracterização elementar e molecular da primeira camada, enquanto no modo dinâmico (veja abaixo) fornece um perfil em profundidade da composição do substrato.

A sensibilidade do método é afetada pela taxa de produção dos íons secundários, que depende do tipo de material da amostra, de sua orientação cristalográfica, sua natureza, energia e ângulo de incidência do feixe de íons primários. A taxa de desgaste é a razão entre o número de átomos arrancados pelo número de átomos incidentes e varia entre 0,5 e 15.

O feixe primário produz partículas secundárias, mono ou poliatômicas, que podem estar carregadas ou não, com energia cinética variando de zero até algumas centenas de eV. Os íons primários atingem uma profundidade entre 1 e 10 nm misturando-se com os átomos da amostra. A escolha apropriada do feixe de íons incidente é, portanto, importante para

aumentar a sensibilidade do SIMS. Oxigênio é usado para se obter íons positivos ou arrancar elementos com baixo potencial de ionização, como Na, B, e Al. Por outro lado átomos de Césio são usados para se obter íons negativos de elementos eletronegativos como C, O, e As. Fontes de íons com metais líquidos são usadas em análises de alta resolução, pois estes elementos podem criar feixes de menor diâmetro.

Como os íons são arrancados de regiões mais rasas, o processo de desbaste precisa ser prolongado para se aprofundar a área analisada. Monitorando a relação de íons emitidos pelo tempo e sabendo a razão de desbaste, se obtém um perfil em profundidade da composição da amostra. Este método é conhecido como SIMS dinâmico.

SIMS oferece muitas vantagens sobre outros métodos de análise composicional. Podemos citar, como exemplo, a capacidade de identificar todos elementos, incluindo H e He, e a capacidade de identificar elementos presentes em concentrações extremamente baixas, como dopantes em semicondutores.

Por outro lado, existe limitação na varredura do feixe de íons (1-200 μ m) o que limita a sensibilidade do método, pois à medida que este é reduzido, menos íons serão arrancados do material. Também podem ocorrer interferências com íons residuais da câmara de vácuo, além de ser uma técnica destrutiva de análise [45].

Como este trabalho utiliza apenas a caracterização em profundidade, vamos nos ater ao processo dinâmico do SIMS.

O objetivo do perfil em profundidade é obter informação sobre a variação na composição da amostra abaixo da superfície inicial. Este tipo de informação é essencial na indústria de semicondutores, onde é importante o comportamento das diversas camadas de um chip, por exemplo.

Tipicamente se obtém um espectro SIMS dinâmico ao se gravar uma seqüência de espectros de massa à medida que se desbasta a superfície. Um gráfico de intensidade de determinado elemento como função do tempo é um reflexo direto da variação de sua abundância ou concentração com a profundidade abaixo da superfície.

A precisão da resolução em profundidade (habilidade de distinguir entre átomos adjacentes em camadas delgadas) depende de diversos fatores como:

- rugosidade da cratera formada pelo feixe de íons incidente,
- a profundidade absoluta do desbaste,
- a natureza do feixe de íons utilizado (massa e energia dos íons),

assim como de efeitos relacionados à física do processo de desbaste propriamente.

Ao se fazer uma análise quantitativa com SIMS utiliza-se a equação 3-35 [46]:

$$C_E = RSF \frac{I_E}{I_M} \quad (3.35)$$

onde:

C_E e I_E são concentração e intensidade de íons secundários do elemento de interesse E,
 I_M é a intensidade de íons secundários do substrato e
 RSF o fator de sensibilidade relativa.

RSF tem dimensão de concentração e é função do elemento estudado em relação ao substrato. Consegue-se identificar elementos em concentrações da ordem de 10^{12} . Existem valores de RSF tabelados [47] de onde se pode verificar como a sensibilidade depende do elemento de interesse. Pequenas concentrações de elementos de alto RSF podem saturar detectores com fotomultiplicadoras. Pode-se, no entanto, proceder a uma medida com amostras padrão antes da análise quando se quer maior precisão neste fator.

Existe limitação na sensibilidade pela corrente de escuro formada por íons e elétrons da câmara de vácuo, quando esta ultrapassar a dos íons de interesse. Outra perturbação ocorre quando há no sistema elemento igual ao que se pretende observar na amostra. Exemplo disso é o oxigênio residual na câmara de vácuo. Interferência de massas também influi na sensibilidade. Esta interferência ocorre quando existir algum elemento com a mesma relação massa/carga do elemento de interesse.

Para se transformar o eixo horizontal de tempo em profundidade, divide-se a profundidade da cratera formada pelo tempo total de desbaste, que é a taxa média de desbaste, e multiplica-se isto pelo tempo de medida. A resolução em profundidade depende da rugosidade da cratera. O fator de sensibilidade relativa, RSF , converte o eixo vertical de contagem de íons para concentração. As figuras [48] a seguir mostram as etapas de dados crus (fig.3-19) e já transformados (fig.3-20).

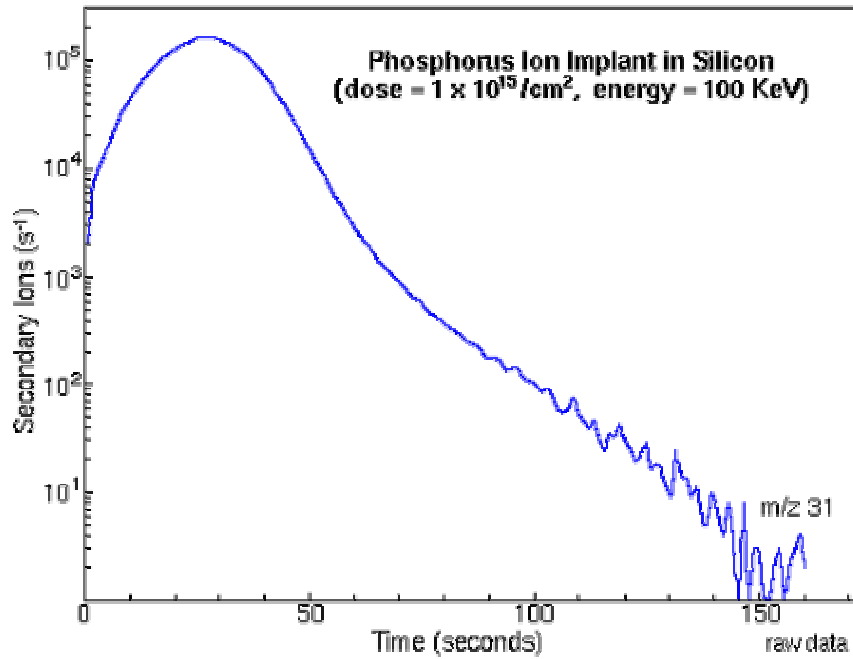


Fig. 3-19. Dados crus.

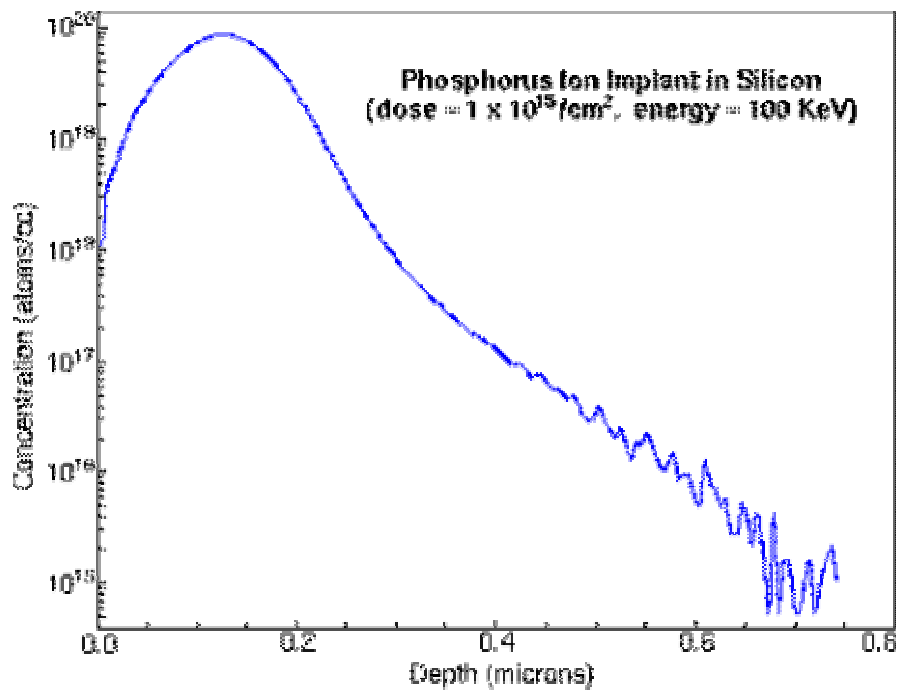


Fig. 3-20. Dados transformados.

3.5 Medidas Eléctricas

3.5.1 Resistência de folha

A resistência de folha R_s ou resistência laminar específica, é a medida de resistividade de filmes finos de espessura uniforme. Ela é equivalente à resistividade em sistemas bidimensionais e é expressa em unidades de Ω /quadrado. Estes filmes finos podem ser, por exemplo, regiões dopadas em semicondutores.

Num condutor tridimensional (Fig. 3-21) a resistência pode ser escrita como:

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{Wt} \quad (3.36)$$

onde:

ρ é a resistividade do material,

L é o comprimento percorrido pela corrente I ,

A é a área da secção transversal, que é igual ao produto da espessura da camada t pela largura medida W .

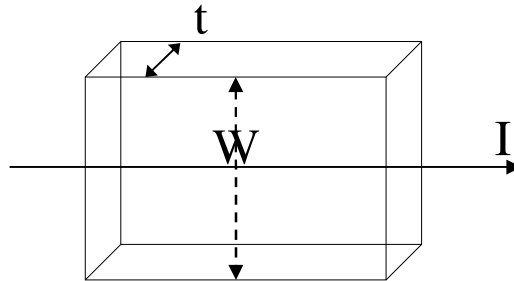


Fig. 3-21. Esquema de condutor tridimensional.

Ao definirmos a resistência de folha, R_s como:

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (3.37)$$

obtemos:

$$R_s = R \frac{W}{L} \quad (3.38)$$

que terá a mesma unidade de resistência, Ω , pois $\frac{W}{L}$ é adimensional. Para evitar equívocos define-se uma nova unidade, Ω /quadrado, para a resistência de folha.

3.5.2 Medida de quatro pontas

Para se efetuar uma medida de resistência de folha pode-se utilizar o método de medida de quatro pontas de prova. A figura 3-22 ilustra um cabeçote usado nas medidas. As quatro pontas estão montadas colinearmente com espaçamentos iguais. Em duas se aplica uma fonte de corrente e nas outras duas se obtém a diferença de potencial.

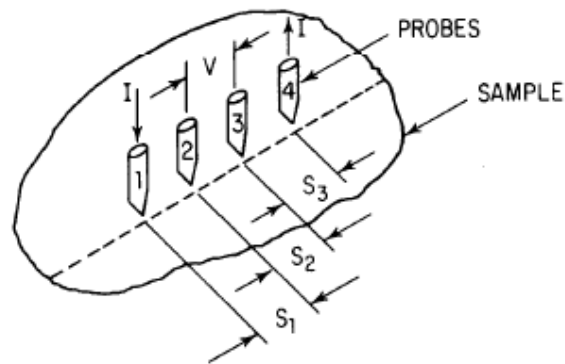


Fig. 3-22. Geometria para medida de quatro pontas.

A diferença de tensão V medida entre as pontas 2 e 3 é dada por:

$$V = V_2 - V_3 = \frac{I}{2\pi} R_s \ln \left(\frac{(s_1 + s_2)(s_2 + s_3)}{s_1 s_3} \right) \quad (3.39)$$

onde s_1, s_2, s_3 são as separações entre as pontas de medida. Tipicamente estas separações são idênticas. A equação 3.39 fica reduzida como:

$$R_s = \frac{\pi V}{\ln 2 I} \quad (3.40)$$

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

4.1 Amorfização de silício com doses altas de Sn

Nesta etapa usamos como íon amorfizante o estanho, $^{119}\text{Sn}^+$, implantado em silício cristalino. Investigamos o comportamento da epitaxia de fase sólida (SPE) e o grau de substitucionalidade do Sn na rede cristalina do Si, em relação ao processo de recozimento.

É importante observar que o Sn sendo do grupo IV não cria alteração química. Além disso, sua difusividade na rede de Si é muito baixa ($D=10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para $T=1400^\circ\text{C}$) [8], o que reduz o efeito da difusão da impureza.

Amostras de silício tipo p com orientação cristalina (100) e resistividade nominal entre 1,2 e 2 Ωcm , foram limpas pelo padrão de limpeza RCA antes de serem implantadas com estanho $^{119}\text{Sn}^+$ em temperatura ambiente com energia de 250 keV e dose de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Foram feitos três processos de recozimento:

- RTA, recozimento isotérmico rápido, 1200 °C, 5 s;
- Forno convencional, em vácuo, $P = 2 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, $T = 600 \text{ °C}$, 1 h;
- Recozimento duplo, sendo primeiro em forno convencional, 600 °C, 1 h, e depois o recozimento isotérmico rápido, 1200 °C, 5 s.

As amostras foram analisadas após a implantação e logo após cada processo de recozimento. A escolha do isótopo ^{119}Sn se deve à análise por espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS), que possibilita o estudo da microestrutura local em torno da impureza implantada. Também se procedeu à análise por RBS em direção canalizada e aleatória.

As amostras foram analisadas por RBS aleatório e canalizado, antes e depois do recozimento, com íon $^4\text{He}^{2+}$ e energia de 760 keV. As implantações e análises foram efetuadas no implantador de íons HVVEE-400 do Instituto de Física, UFRGS. A resolução do detector era de 14 keV.

Os resultados das medidas de RBS desta experiência estão apresentados na figura 4-1.

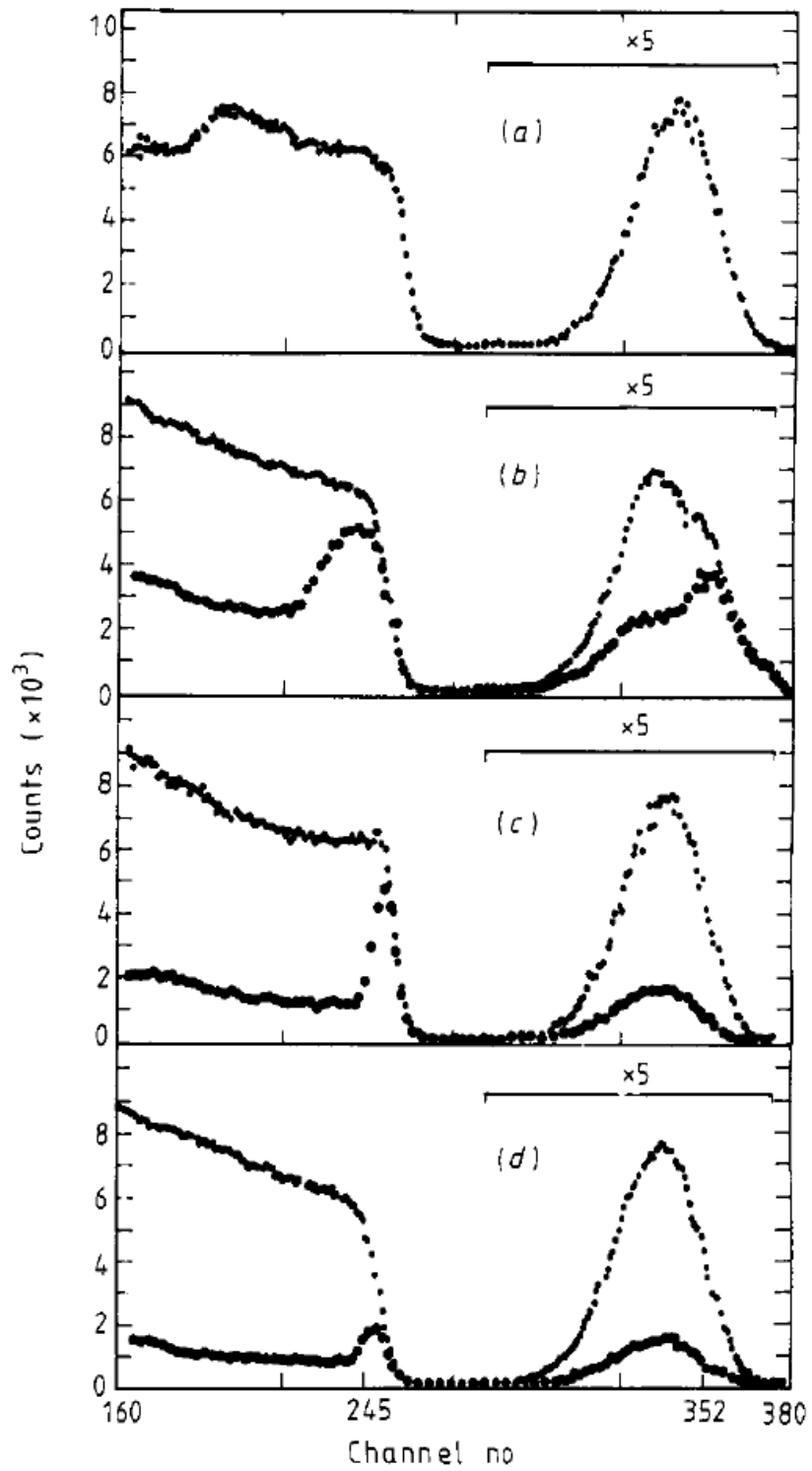


Fig. 4-1. Espectros RBS aleatório e canalizado: a) sem recozimento, b) RTA, c) forno convencional, d) forno convencional + RTA.

Os espectros RBS mostram:

a) A figura 4.1(a) mostra o espectro canalizado na direção $\langle 100 \rangle$ da amostra após implantação (as-implanted). Na região do silício observa-se um platô com altura igual à do espectro aleatório que identifica uma camada amorfa se estendendo desde a superfície até uma profundidade de aproximadamente 190nm. O espectro referente ao estanho mostra uma distribuição gaussiana do íon implantado.

b) Após RTA observa-se, pelo espectro canalizado da figura 4-1(b), que houve uma recristalização parcial da camada amorfa, permanecendo uma região altamente danificada próximo da superfície. Na parte do estanho observa-se ocorrência de uma difusão parcial para fora, em direção a superfície da amostra. Este perfil do estanho está em consonância com a camada danificada na superfície que foi observada no espectro do silício.

c) Com o recozimento em forno convencional obtém-se uma recristalização de melhor qualidade, porém, na figura 4-1(c), ainda existe um pico de superfície acentuado no espectro canalizado na região do silício. Uma pequena parte do estanho encontra-se em posições não substitucionais na rede do Si e pode-se calcular o percentual de substitucionalidade do estanho em silício, neste caso de 93%, excedendo em duas ordens de grandeza a máxima solubilidade sólida de Sn em Si.

d) O recozimento em duas etapas, figura 4-1(d), resultou em recristalização de muito melhor qualidade, onde o pico de superfície se aproxima do apresentado no Si cristalino. Não há evidência de redistribuição do perfil implantado.

Para se obter informações sobre a microestrutura dos defeitos causados pela implantação, utilizamos a técnica de espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão interna, CEMS, para o isótopo ^{119}Sn , em geometria de back-scattering em uma câmera com fluxo de gás (He + 5% CH_4) e fonte BaSnO_3 .

A seguir apresentamos os resultados de análise CEMS:

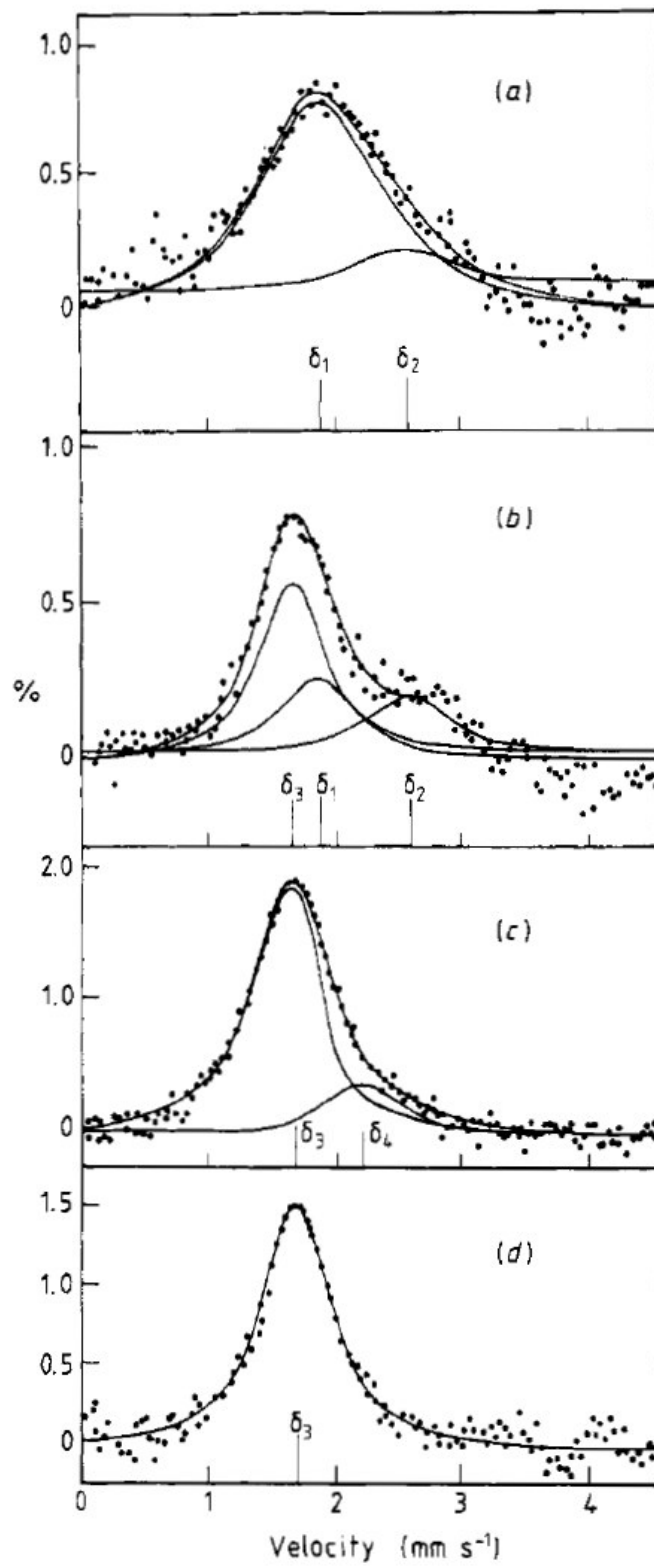


Fig. 4-2. Espectros CEMS: a) sem recozimento, b) RTA, c) forno convencional, d) forno convencional + RTA.

Dos espectros acima se pode observar o seguinte:

a) O espectro da figura 4-2(a) foi obtido da amostra sem tratamento térmico. Ele apresenta uma curva assimétrica alargada e pode ser ajustado com duas componentes: a primeira com deslocamento isomérico de $\delta_1 = 1,90\text{mms}^{-1}$ e largura de linha $\Gamma_1 = 1,20\text{mms}^{-1}$, correspondendo ao estanho em silício amorfo [49] e outra com deslocamento isomérico $\delta_2 = 2,56\text{mms}^{-1}$ e largura de linha $\Gamma_2 = 0,70\text{mms}^{-1}$, característica do ^{119}Sn em estanho metálico [50], que pode representar aglomerados de estanho na matriz de silício. A proporção relativa entre as duas componentes é de 84% e 16%, respectivamente.

b) O espectro da figura 4-2(b) foi obtido após o recozimento por RTA. Uma terceira linha além das duas do item a), com deslocamento isomérico $\delta_3 = 1,70\text{mms}^{-1}$ e largura de linha $\Gamma_3 = 0,65\text{mms}^{-1}$, correspondendo ao Sn substitucional na rede cristalina do Si [51,52] foi introduzida para o completo ajuste da curva. As proporções são agora 56, 24 e 20 %, respectivamente para os singletos de ^{119}Sn no silício cristalino, no silício amorfo e no estanho metálico. Este espectro CEMS pode ser comparado ao espectro RBS da figura 4-1(b).

c) Após recozimento em forno convencional a curva da figura 4-2(c) pode ser ajustada com dois singletos: um correspondendo ao Sn substitucional na rede cristalina de Si, já descrito, e outro com deslocamento isomérico $\delta_4 = 2,28\text{mms}^{-1}$ e largura de linha $\Gamma_4 = 1,1\text{mms}^{-1}$ relacionado ao Sn associado a vacâncias [53,54]. A relação entre as áreas é de 83 para 17 % entre estanho substitucional e Sn associado a vacâncias. Isto também é observado no espectro 4.1(c) de RBS, onde ocorre um pico de superfície maior que do silício virgem.

d) O último espectro, da figura 4-2(d), se refere à amostra que sofreu o recozimento em duas etapas. Ele pode ser ajustado com apenas um singleto, correspondendo ao Sn substitucional em Si cristalino.

A figura 4-1(b) mostra que a camada superficial do silício não é amorfa, pois o pico existente ali não atinge o patamar aleatório. Esta região provavelmente se apresenta como um cristal altamente defeituoso. Na análise por CEMS da mesma amostra encontramos uma linha referente ao Sn em Si amorfo. Isto não é uma contradição, visto que o deslocamento isomérico mede uma interação de pequeno alcance [49] da impureza de ^{119}Sn na rede

cristalina do Si. Nessa região defeituosa fica muito difícil se identificar uma interação de curto alcance do tipo rede cristalina.

Os dois experimentos (RBS e CEMS) mostram melhor resultado no processo de recozimento térmico em duas etapas (forno convencional + RTA).

Informação adicional sobre a substitucionalidade do estanho na rede cristalina do silício pode ser obtida por análise RBS com varredura angular em torno das direções axiais $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ do cristal de silício, como mostrado na figura 4-3.

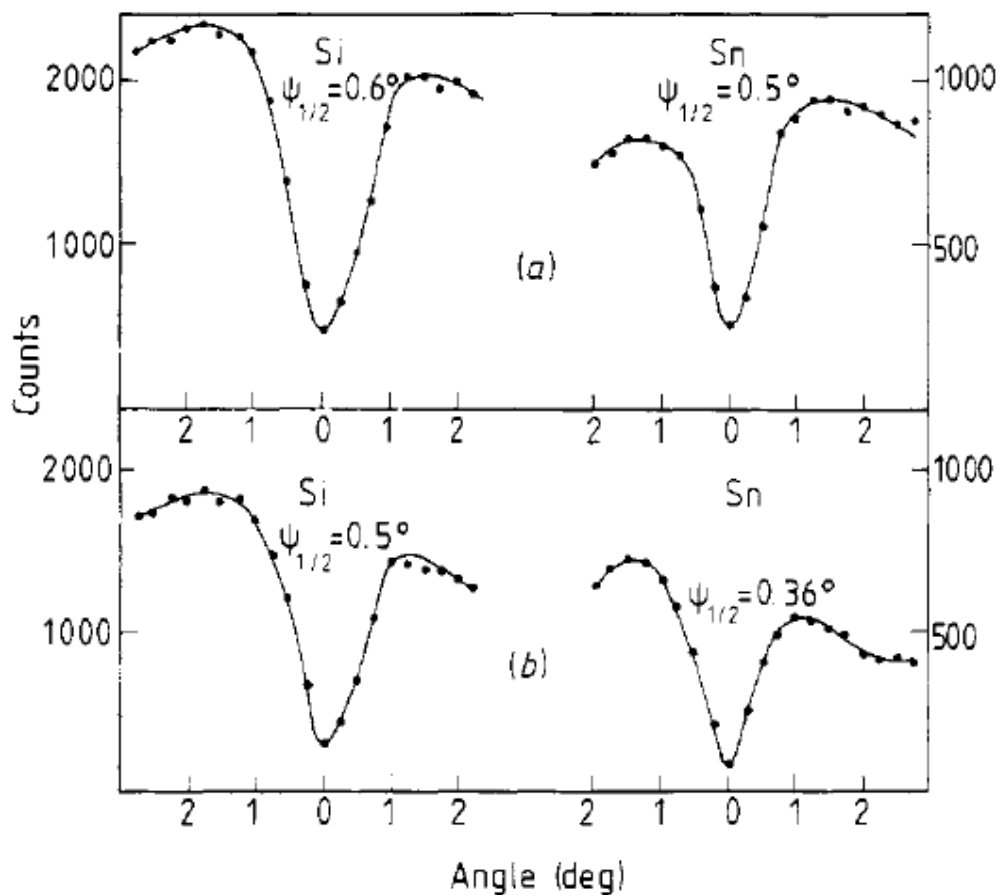


Fig. 4-3. Espectros de varredura angular: a) recozimento em duas etapas, b) forno convencional.

Pode-se observar que o canal da figura 4-3(a), varredura angular na direção $\langle 100 \rangle$ da amostra recozida em duas etapas, tem largura maior, de aproximadamente 20 % (veja os valores de $\Psi_{1/2}$), que o da amostra recozida apenas em forno (figura 4-3(b)), tanto em relação

ao Si como ao Sn. Isto indica que no recozimento em duas etapas houve eliminação dos defeitos residuais, melhorando a substitucionalidade do Sn na rede cristalina do silício.

4.2 Amorfização de silício com doses médias de Sn

Um conjunto de implantações foi feito para determinar a dose mínima de amorfização do silício por implantação iônica de estanho, em temperatura ambiente. Lâminas de silício tipo n dopadas com fósforo, com orientação <100> e resistividade nominal entre 1 e 2 Ω cm, foram submetidas ao processo RCA de limpeza química e posteriormente implantadas. A energia de implantação escolhida foi de 240 keV para o íon de $^{120}\text{Sn}^+$. As doses implantadas variaram de 10^{12} cm^{-2} até 3×10^{14} cm^{-2} .

A análise de RBS foi executada com energia de 1,2 MeV. Inicialmente obtivemos espectros de uma amostra de silício virgem em direção aleatória e em direção canalizada. Estas são comparadas com os espectros em direção canalizada das amostras implantadas na figura 4-4.

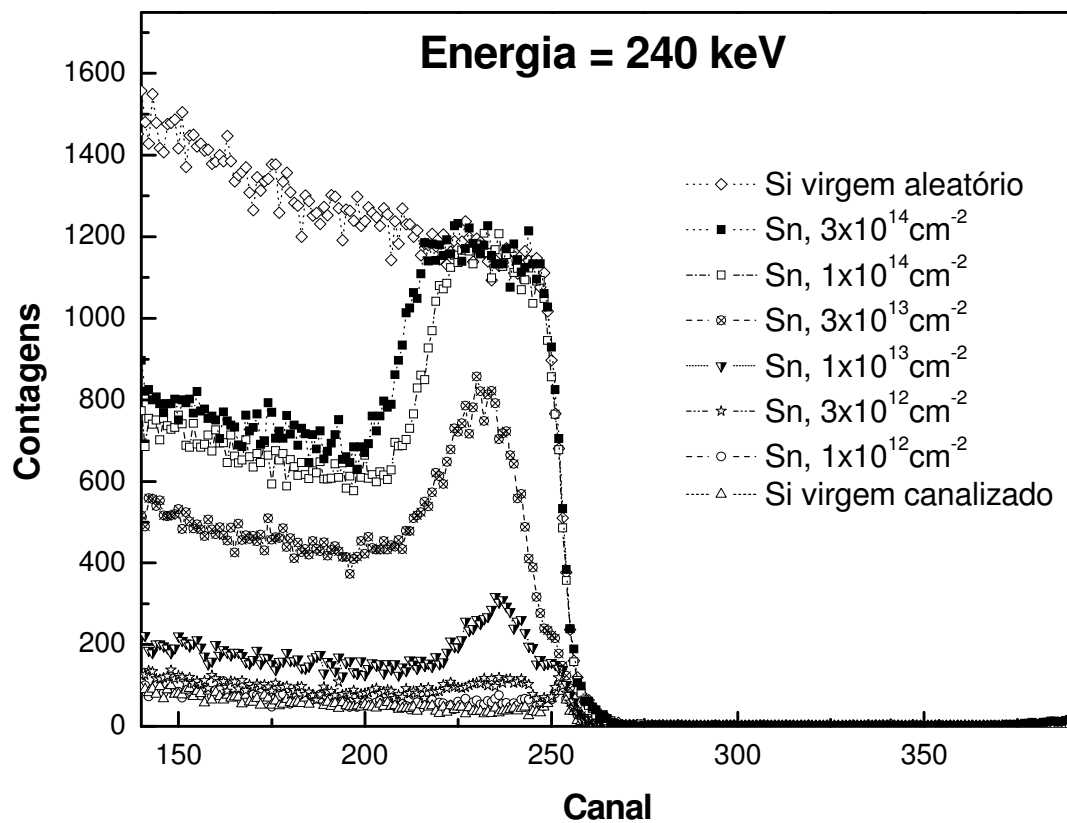


Fig. 4-4. Espectros RBS de amostras de Si implantado com Sn, sem recozimento.

O espectro canalizado da amostra implantada com dose de $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ mostra um pequeno aumento das contagens na região dos canais 225-250. Para dose $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ já observamos o dobro das contagens, comparado com a amostra virgem e assim a concentração de defeitos está aumentando com a dose de implantação.

Observa-se que apenas a partir da dose $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ocorre amorfização completa.

As amostras foram subdivididas para o recozimento rápido. O regime usado foi de 900 °C, 30 segundos em N_2 .

Novas análises foram feitas, com He^+ de 1,2 MeV, em direções canalizadas para serem comparadas com os espectros das amostras sem recozimento.

As amostras de maior dose, $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, foram submetidas à análise RBS canalizada nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ com o objetivo de encontrar eventuais deslocamentos do Sn das posições substitucionais do silício. Reunimos os espectros canalizados nas três direções nas figuras 4-5 e 4-6.

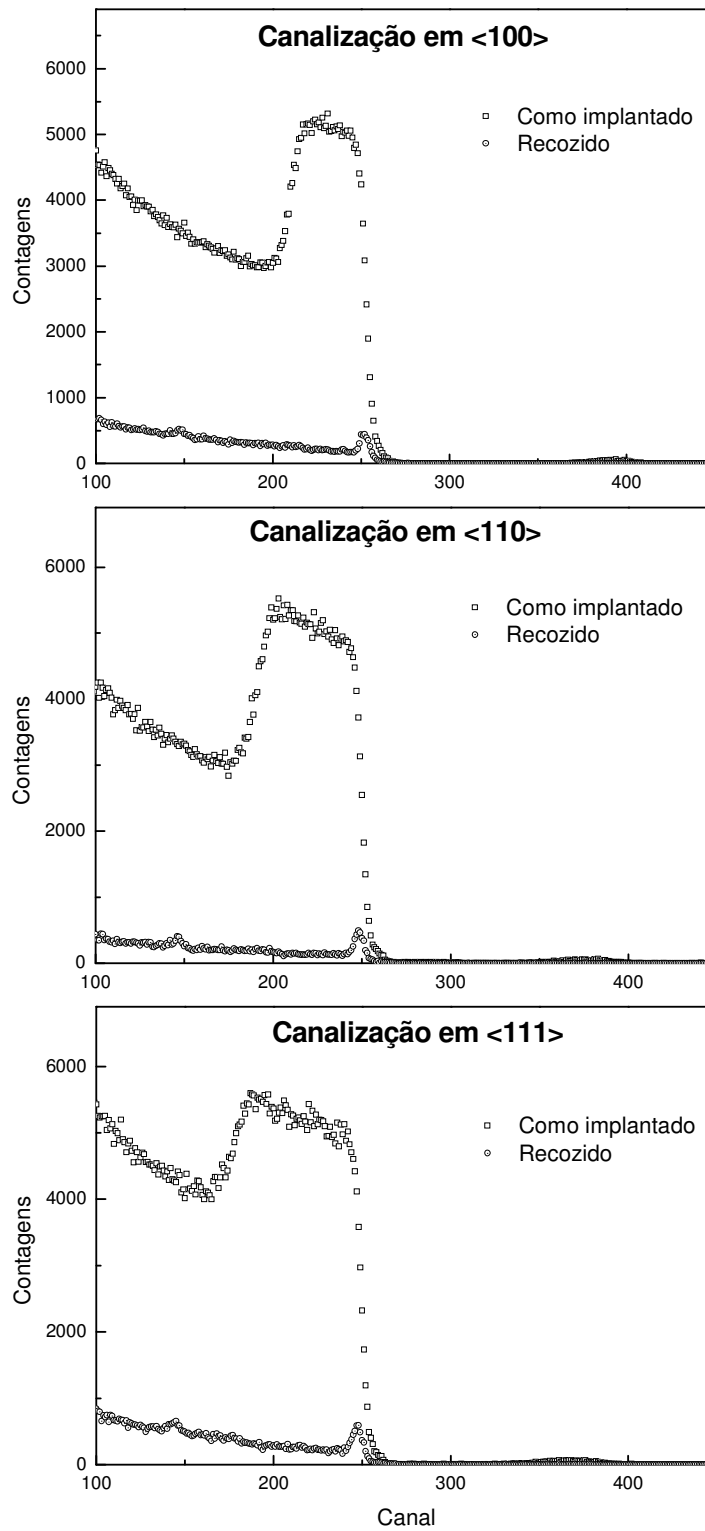


Fig. 4-5. Espectros RBS canalizados de amostras de Si implantado com Sn.

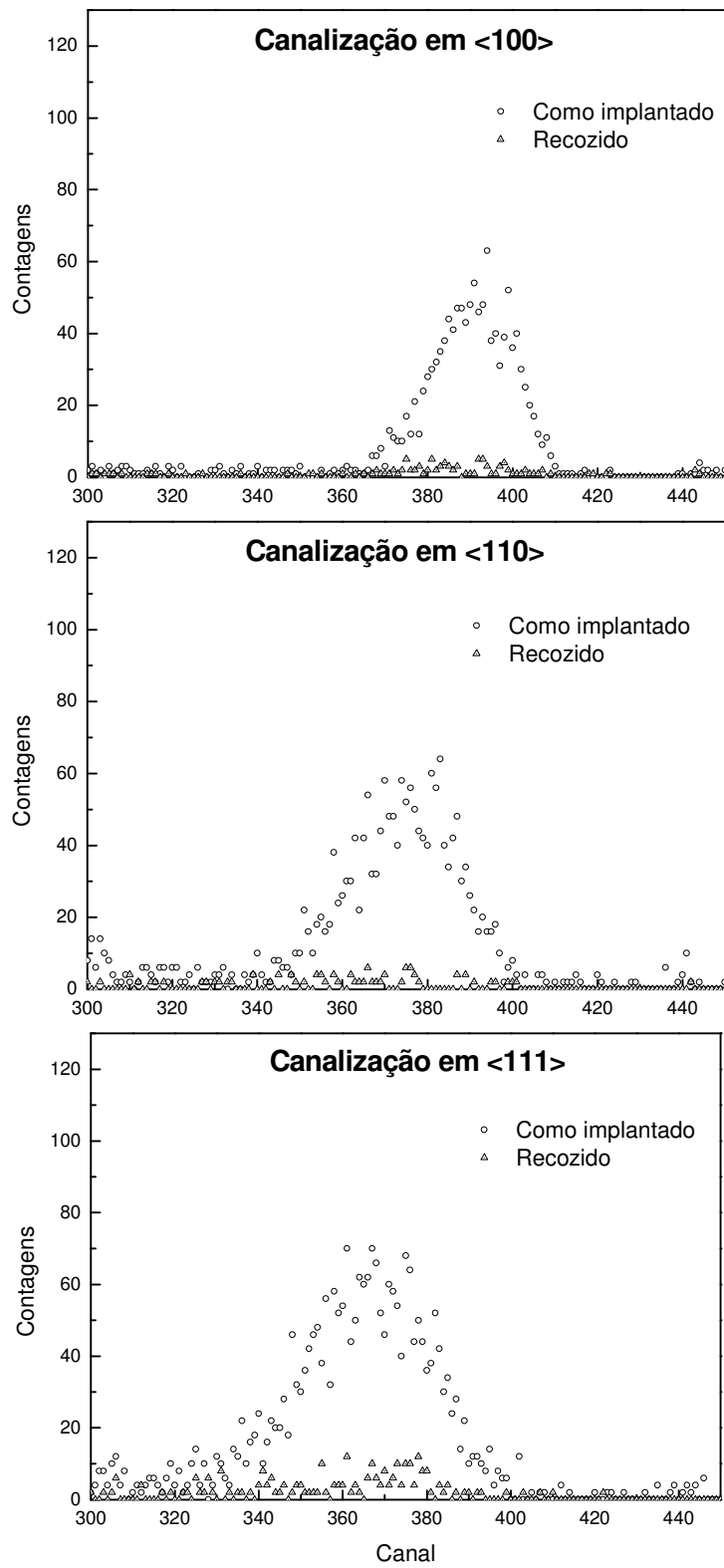


Fig. 4-6. Espectros RBS canalizados na região do estanho, mostrando a substitucionalidade após o recozimento das amostras.

Destas análises podemos inferir valores para a substitucionalidade dos íons de estanho na rede cristalina do silício. Dos espectros da figura 4-6 acima calculamos a relação entre as contagens na amostra recozida e na sem recozimento, obtendo valores de substitucionalidade de 93%, 95% e 90% nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, respectivamente. Podemos concluir, então, que para doses de $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ é suficiente o regime térmico de 900 °C, 30s para ocorrer uma completa recristalização. As medidas em três direções mostram que os átomos de Sn implantado com dose de 3×10^{14} e recozido com regime de 900 °C, 30s se encontram na rede do Si em posições substitucionais. Esta dose seria apropriada para pré-amorfização de junção rasa p⁺-n.

4.3 Junção rasa p⁺-n criada por implantação de BF₂⁺

A partir dos dados obtidos na etapa anterior, fizemos novas implantações visando agora à formação de junções tipo p⁺-n. Para isto utilizamos amostras de Si <100>, tipo n, dopadas com fósforo e com resistividade nominal entre 1 e 2 Ωcm.

Primeiro implantamos estanho, a uma dose de $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, nas energias de 120 keV e de 240 keV, para criar camadas amorfas de aproximadamente 1000 Å e 2000 Å no substrato cristalino de silício.

Através de medidas de RBS canalizado calculamos a espessura das camadas amorfas resultantes das implantações em 120 keV e 240 keV. O gráfico da figura 4-7 apresenta os espectros canalizados com marcações das interfaces.

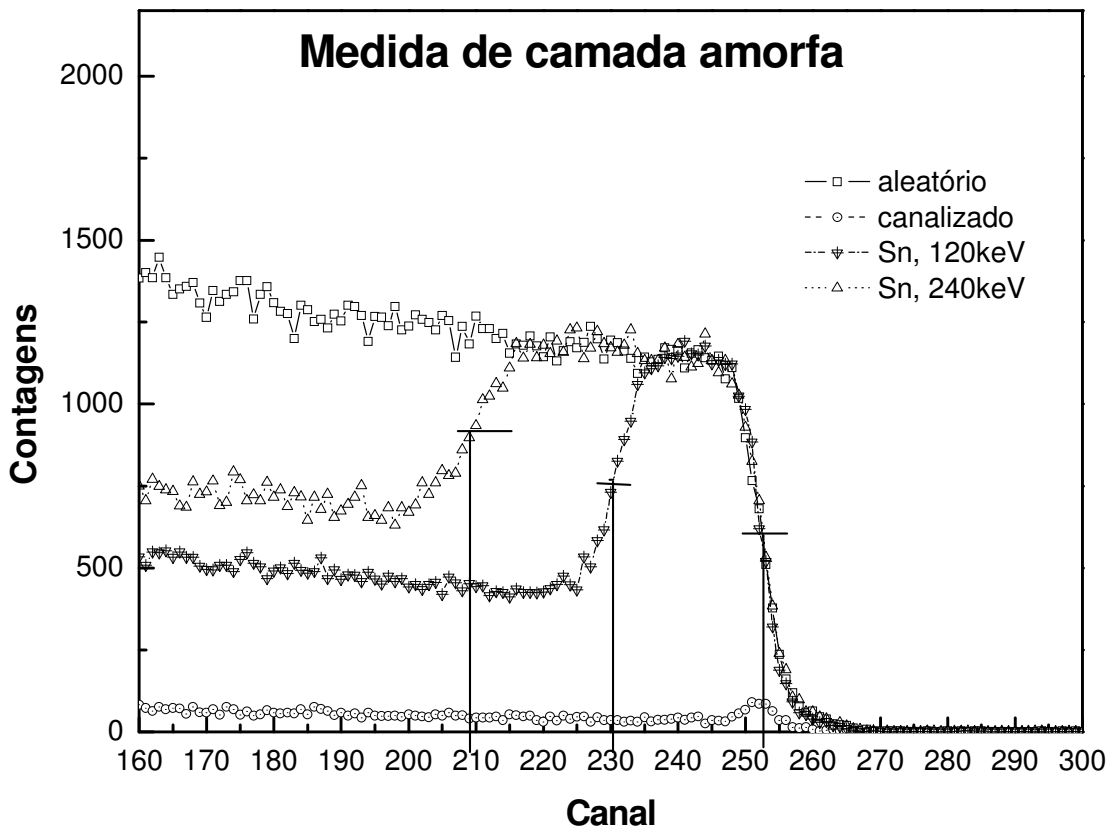


Fig. 4-7. Cálculo de camada amorfa em amostras implantadas com Sn nas energias de 120 e 240 keV.

Obtivemos espessuras de $(1970 \pm 80) \text{Å}$ e de $(970 \pm 40) \text{Å}$ para as energias de 240 keV e 120 keV, respectivamente.

Na seqüência, implantamos BF_2 com energia de 50 keV e dose $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Ao penetrar no silício, a molécula de BF_2 se dissocia, e cada elemento entra na amostra com uma energia proporcional a relação das suas massas. Sendo assim, o boro é implantado com energia de ~11 keV enquanto cada flúor fica com ~19 keV.

Estas amostras foram subdivididas e sofreram processos de recozimentos térmicos diferentes. Após tratamentos térmicos por RTA 1000 °C, 10s e 900 °C, 30s, elas foram analisadas por SIMS, RBS e medida de resistência de folha por método de 4 pontas.

4.3.1 Análise por SIMS.

Os perfis de estanho, flúor e boro nos dois conjuntos de amostras foram medidos por SIMS no IBM, Yorktown, USA. Na análise SIMS foi utilizado como íon primário o íon O_2^+ na energia de 3,5 keV.

As amostras analisadas foram comparadas com dados de simulação feita pelo programa TRIM [55] e colocadas em gráficos que apresentamos a seguir.

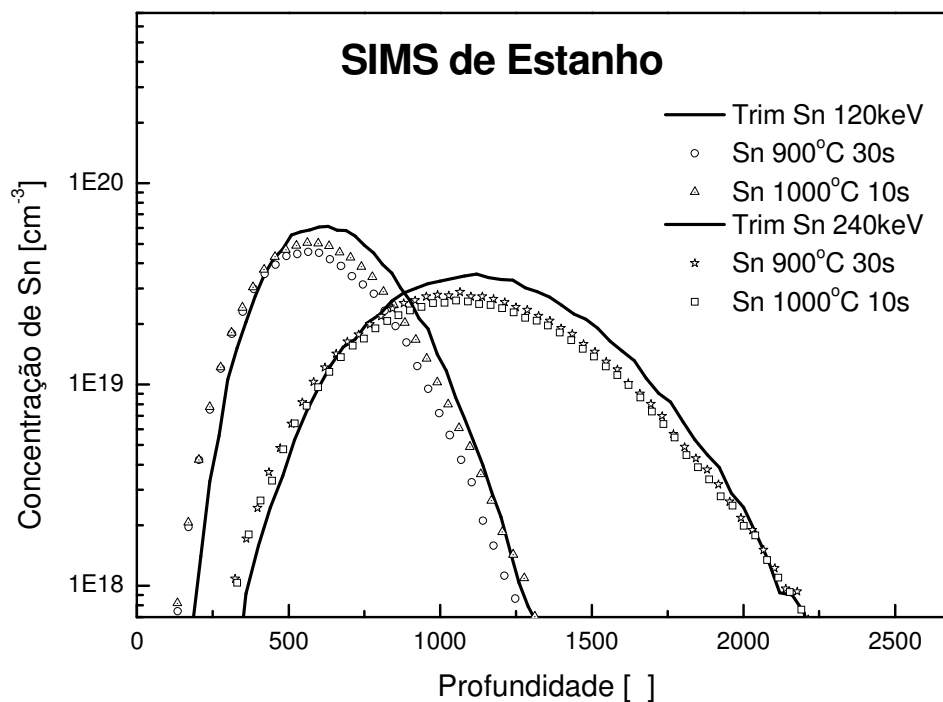


Fig. 4-8. SIMS de Estanho.

A figura 4-8 mostra os perfis de Sn medidos por SIMS para as duas energias de implantação (120 keV e 240 keV) e os dois regimes de recozimento. As linhas cheias são os perfis simulados com TRIM.

Comparação entre os gráficos nos leva a conclusão, que o estanho não se redistribuiu durante os recozimentos aplicados.

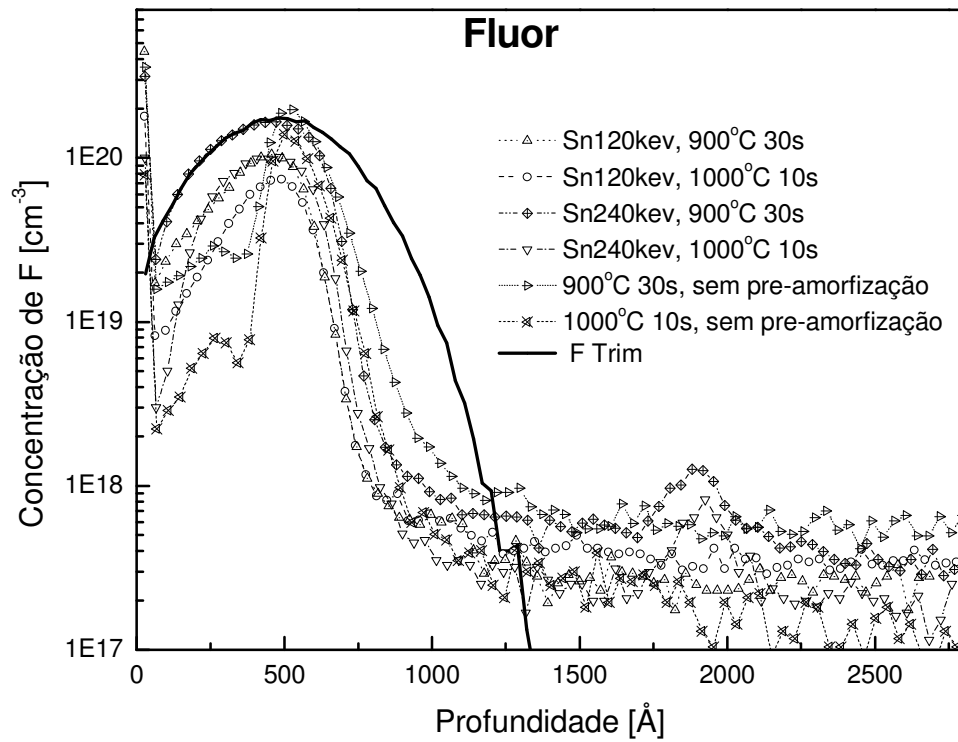


Fig. 4-9. SIMS de Flúor.

Figura 4-9 mostra os perfis de flúor nas amostras recozidas. Comparando com o perfil calculado por TRIM podemos concluir que todas as amostras apresentam difusão para dentro do Si.

Na amostra sem pré-amorfização podemos observar forte difusão para fora da superfície.

O pico de flúor em profundidade de ~1900-1950 Å para as amostras pré-amorfizadas com 240 keV de Sn está relacionado com o acumulo de átomos de flúor na região de defeitos “end-of-range”.

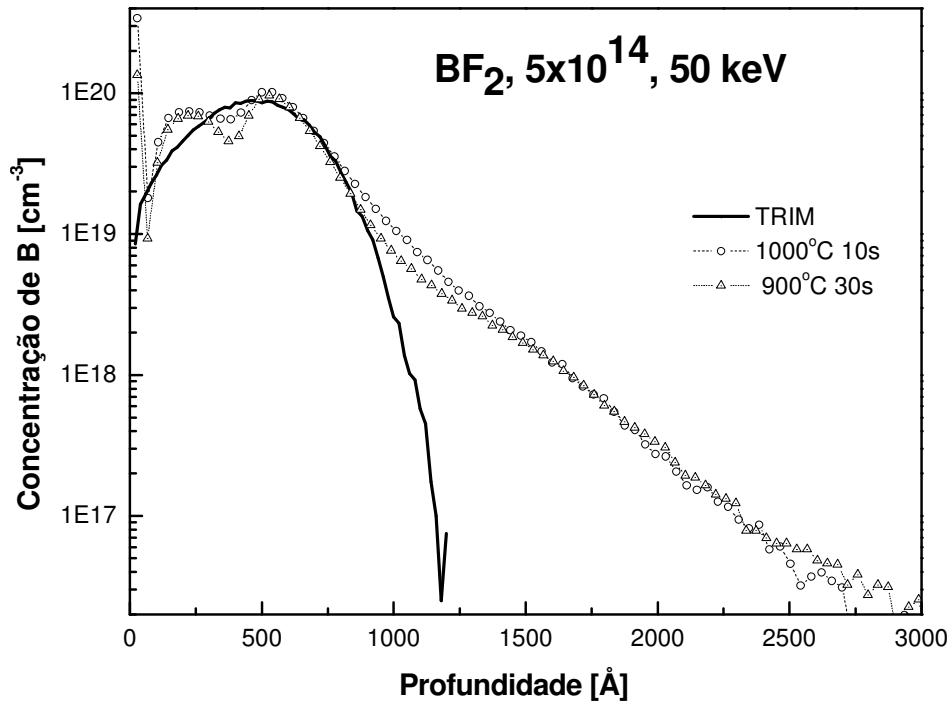


Fig. 4-10a. SIMS de boro implantado em silício cristalino, após tratamentos térmicos.

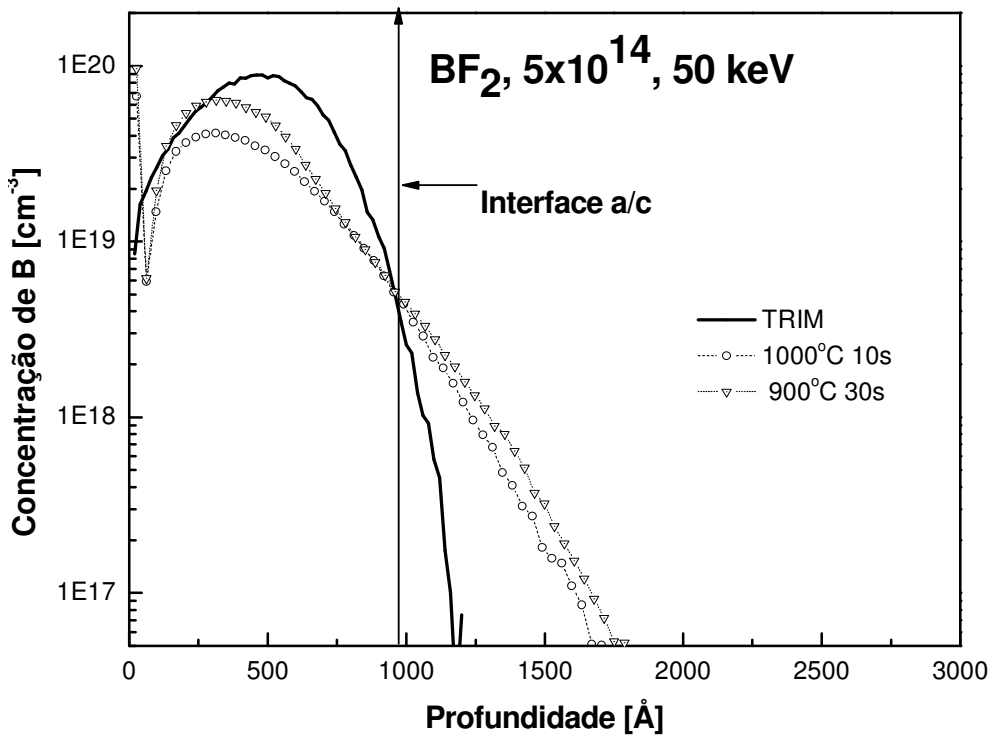


Fig. 4-10b. SIMS de boro implantado em silício pré-amorfidado com Sn de 120 keV, após tratamentos térmicos.

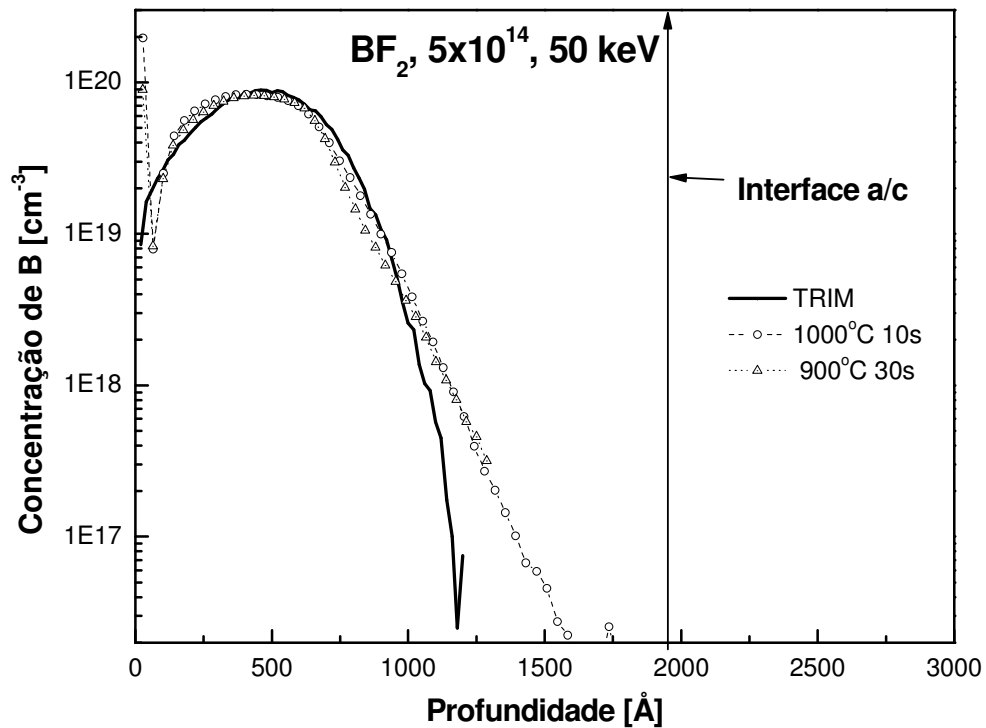


Fig. 4-10c. SIMS de boro implantado em silício pré-amorfidado com Sn de 240 keV, após tratamentos térmicos.

As figuras 4-10 a, b, c apresentam perfis SIMS de boro implantado em Si sem pré-amorfidização e pré-amorfidado com Sn, dose $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ com energias 120 keV e 240 keV respectivamente. As linhas demarcadas nos gráficos correspondem às interfaces amorfo-cristalina devido às implantações de estanho, em 970 Å para energia de 120 keV e em 1970 Å para energia de 240 keV. Vê-se, pela comparação dos 3 gráficos de SIMS que o boro penetra muito mais profundamente no Si cristalino do que no Si pré-amorfidado, devido ao aumento transiente de difusão.

O perfil de concentração de boro que mais coincide com o perfil simulado é de implantado em amostra pré-amorfidada com 240 keV de Sn (Fig. 4-10c). Existe pequena discrepância para profundidades maiores que 1000 Å, que eventualmente pode ser problema de uniformidade de cratera durante o SIMS, devido a uma diferença na concentração do boro nesta região maior que duas ordens de grandeza, comparado com o pico máximo de concentração.

Os perfis de boro para a amostra não amorfizada (Fig.4-10a) e amorfizada com 120 keV de Sn (Fig. 4-10b) mostraram uma maior distorção, comparados com o perfil simulado, devido à difusão para o (bulk) substrato e para a superfície (amostra não amorfizada).

Usando os valores obtidos destas análises, produzimos a tabela 4.1, onde determinamos as profundidades além das quais as concentrações de boro se tornam menores que os valores indicados (10^{18} cm^{-3} e 10^{17} cm^{-3}). Isto nos dá uma idéia da profundidade da junção p-n: se, por exemplo, a concentração de fósforo (portadores tipo n) na amostra usada é de 10^{18} cm^{-3} , então na profundidade onde a concentração de boro também é de 10^{18} cm^{-3} teremos uma concentração igual de portadores tipo p e n. Chamamos então a esta profundidade de junção p-n.

Tabela 4-1: Determinação das profundidades de junção.

Amostra	Característica do recozimento	Junção (Å) [Concentração]	
		[10^{18} cm^{-3}]	[10^{17} cm^{-3}]
Si cristal	1000°C,10s	1665	2320
Si cristal	900°C,30s	1660	2300
Sn 120keV	1000°C,10s	1235	1600
Sn 120keV	900°C,30s	1300	1670
Sn 240keV	1000°C,10s	1155	1400
Sn 240keV	900°C,30s	1150	1400

Observando o gráfico e lendo a tabela, vemos que ocorre maior difusão no substrato cristalino. Para substrato pré-amorfizado, observamos que quando o boro fica totalmente contido na camada amorfa este não sofrerá difusão enquanto que nas amostras onde o perfil de boro ultrapassa a região amorfa, haverá pequena difusão do perfil implantado. Para o boro implantado em silício cristalino ocorrerá uma grande difusão, em ambos os regimes de recozimento. Portanto, a pré-amorfização com Sn permite a formação de junções p-n mais rasas.

A tabela 4.2 foi calculada dos gráficos de SIMS através da integração dos perfis de concentração dos elementos implantados, sendo o percentual relativo à dose implantada.

Tabela 4-2: Determinação da dose retida.

Amostra	Característica do recozimento	Dose retida		
		Flúor	Boro	Estanho
Sn240keV	1000°C, 10s	40,80%	100,00%	78,60%
Sn240keV	900°C, 30s	80,70%	92,80%	85,60%
Sn120keV	1000°C, 10s	28,10%	49,00%	87,40%
Sn120keV	900°C, 30s	45,30%	69,30%	76,10%
Si cristal	1000°C, 10s	29,60%	100,00%	
Si cristal	900°C, 30s	58,20%	100,00%	

Vemos que o percentual do material implantado, retido após o tratamento térmico depende muito dos detalhes do recozimento e da implantação. Nota-se que com implantação de Sn a 240 keV, causando uma região amorfizada mais larga, tem-se maior retenção de B.

4.3.2 Medidas de resistência de folha.

Para caracterizar eletricamente as junções rasas produzidas, medimos a resistência de folha destas, utilizando o método de quatro pontas. Os valores médios extraídos estão mostrados na tabela 4-3.

Tabela 4-3: Resistência de folha.

Amostra	Característica do recozimento	Rs (Ω /sq)
Sn240 keV	1000°C, 10s	247 \pm 12
Sn120 keV	1000°C, 10s	261 \pm 14
Si cristal	1000°C, 10s	192 \pm 10
Sn240 keV	900°C, 30s	175 \pm 9
Sn120 keV	900°C, 30s	180 \pm 9
Si cristal	900°C, 30s	239 \pm 12

Existem vários fatos interessantes para serem discutidos nesta tabela. O primeiro é que para as amostras pré-amorfizadas o regime de recozimento de 900 °C, 30 s mostram melhores resultados do que 1000 °C, 10 s ($R_s = 175 \Omega/\text{sq}$ contra $247 \Omega/\text{sq}$ e $R_s = 180 \Omega/\text{sq}$ contra $261 \Omega/\text{sq}$). Para a amostra que não foi pré-amorfizada o efeito é ao contrário.

Os defeitos criados pela implantação de boro numa amostra não amorfizada exigem mais alta temperatura por causa de uma energia de ativação mais alta.

Ao contrário, as camadas amorfizadas ordenam a rede (e os dopantes) através da energia de ativação mais baixa da recristalização de fase sólida.

5 CONCLUSÕES

A possibilidade de uso de Sn para pré-amorfização de Si e implantação de BF_2 para fabricação de junções rasas foi estudada.

Observamos que a implantação de alta dose de estanho em silício ($1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) e energia de 250 keV, gerou uma camada amorfa que se estende até a superfície do substrato. Desta forma durante a epitaxia de fase sólida há apenas uma frente de recristalização, o que resulta em um cristal praticamente livre de defeitos residuais.

Com o regime de recozimento por RTA, 1200 °C, 5s, não houve recristalização completa da camada amorfa. O recozimento em forno convencional por 1 hora em temperatura de 600 °C resultou em uma recristalização com mínimos defeitos residuais.

A solubilidade sólida do estanho em silício, obtida pela técnica de implantação e recozimento, supera amplamente a solubilidade sólida de equilíbrio, ficando o estanho em posições substitucionais na rede cristalina do silício.

Para doses de implantação de Sn muito baixas, não é criada uma camada amorfa no substrato, mas sim uma região de defeitos. Durante a epitaxia de fase sólida, como não existe uma interface amorfo-cristalina definida, a recristalização não é bem sucedida, ficando ao final uma camada de defeitos residuais na região ativa dos circuitos (o que não interessa para a fabricação de junções rasas).

A partir da dose mínima de amorfização, $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, se forma uma camada amorfa desde a superfície do silício, que aumenta de profundidade conforme a dose. A recristalização se dá a partir de uma frente única, na interface amorfo-cristalina, gerando um cristal livre de impurezas, como é o desejado na formação de junções rasas.

Os átomos de Sn para estas doses médias de implantação se encontram nas posições substitucionais da rede cristalina de Si, após os recozimentos usados.

As experiências de implantação de BF_2 em amostras cristalinas e pré-amorfizadas mostraram como melhor resultado a pré-amorfização com Sn de 240 keV e recozimento de 900 °C, 30 s. Neste caso se conseguiu profundidade de junção de 115 nm e resistência de folha de $175 \pm 9 \Omega/\square$.

Referências

1. MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics Magazine*, New York, v. 38, n. 8, p. 114-117, Apr. 1965.
2. Disponível em: <http://www.nap.edu/html/esi/fig1-1.html>
3. CLAEYS, C. L. Submicron Silicon Process Technologies, *SBMicro2003*, São Paulo, 8-11 de setembro de 2003.
4. DARIUS JAKONIS. MOSFET Scaling and Deep-Submicron Effects, *Semiconductor Technology Tutorial 3*.
5. SADANA, D.K.; MYERS, E.; LIU, J.; FINSTAD, T.; ROZGONYI, G.A. Germanium implantation into Silicon. *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* Vol.23, p.303-308, Elsevier Science Publishing Co, 1984.
6. PRIVITERA, V. “*Current Opinion in Solid State and Materials Science*”, Volume 6, Issue 1, 55-65, 2002.
7. SCHERER, E. M.; SOUZA, J. P. de; HASENACK, C. M.; BAUMVOL, I. J. R. A channelling and conversion electron Mössbauer spectroscopy study of annealing behavior of tin implanted silicon. *Semiconductor Science Technology*, London, v. 1, n. 4, p. 241-245, Oct. 1986.
8. MILLEA, M.F. *J.Phys.Chem.Solids* 27, 315-25, 1966.
9. GIBBONS, J.F. *Proc. of the IEEE*, vol.56, 3, p.295, 1968.
10. GIBBONS, J.F. *Proc. of the IEEE*, vol.60, 9, p.1062, 1972.
11. CARTER, G AND GRANT W. A. *Ion Implantation of Semiconductors*, Edward Arnold, London, 1976.
12. MAYER, J. W.; ERIKSSON L; DAVIES J. A. *Ion Implantation in Semiconductors*, Acad. Press, New York, 1970.
13. SCHERER, C. “*Métodos computacionais da Física*”, São Paulo, Ed. Livraria da Física, USP, 2005.
14. LINDHARD, J.; SCHARFF, M.; SCHIOTT, H. “Range concepts and heavy ion ranges”, *Mat.Fys.Medd.Dan.Vid.Sclsk.* vol.33, pp.1-39, 1963.
15. LINDHARD, J.; NIELSEN, V.; SCHARFF, M. *Matt.Fys.Medd.Kgl.Dan.Vid.Selskab* 36, 10, 1968. (LNS)
16. LINDHARD, J.; SCHARFF, M.; SCHIOTT, H. *Mat.Fys.Medd.Kgl.Dan.Vid.Sclsk.* 33, 14, 1963. (LSS).

17. LINDHARD, J.; WINTHER, A. "Stopping power of electron gas and equipartitions rule", *Mat.Fys.Medd.Dan.Vid.Sclsk.* vol.34, pp.1-21, 1964.
18. BOHR, N. *Mat.Fys.Medd.Dan.Vid.Sclsk.* 18, 8, 1948.
19. CAMPBELL, STEPHEN A., *The science and engineering of microelectronic fabrication.* Oxford, Oxford University Press, 2001.
20. KITTEL, CHARLES. *Introduction to Solid State Physics*, 7th Ed., Wiley, 1996.
21. SHAO, LIN; LIU, JIARUI; CHEN, Q. Y.; CHU, WEI-KAN. *Mater. Sci. Eng. R* 42, 65-114, 2003.
22. SEEGER, A.; CHIK, K. P. Diffusion mechanisms and point defects in silicon and germanium. *Physica Status Solidi*, 29(2), 455-542, 1968.
23. HU, S.M. *J. Appl. Phys.* 45, 1567, 1974.
24. http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_5/backbone/r5_1_1.html#_dum_6
25. SOUZA, J. P. de; SADANA, D. K. Ion implantation of silicon and gallium arsenide. In: MAHAJAN, S. (Ed.). *Handbook on semiconductors: materials, properties and preparation.* Amsterdam: North-Holland, v. 3b, p. 2033-2126, 1994.
26. FAIR, R. B. *Nucl. Instr. And Meth.* B37/38, 371-378, 1989.
27. CHU, W.K.; MAYER, J.W.; NICOLET, M.-A., *Backscattering spectrometry.* New York, Academic Press, 1978.
28. STARK, JOHANNES. *Z. Physik*, 13, 973, 1912.
29. BRANDT, W. Channeling in crystals, *Scientific American*, New York, v. 218, n.3, p. 91-98, Mar.1968.
30. SWANSON, M.L. The study of lattice defects by channeling. *Rep.Prog.Phys.* vol.45, p.47-93, London, 1982.
31. KUHN, W. *Phyl. Mag.* 8, 625, 1929.
32. MÖSSBAUER, R. L. *Z. Physik*, 151, 124-43, 1958.
33. GREENWOOD, N.N. AND GIBB, T.C. *Mössbauer Spectroscopy.* London, Chapman and Hall, 1971.
34. MAY, L. *An introduction to Mössbauer Spectroscopy.* London, Adam Hilger, 1971.
35. WERTHEIM, G. K. *The Mössbauer Effect.* New York, Academic Press, 1964.
36. GOLDANSKII, V.I. E HERBER, R.H. *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy.* New York, Academic Press, 1968.

37. SPIJKERMAN, J. J. *Mössbauer Effect Methodology*, v.8, p.85, New York, Plenum, 1971
38. TRICKER, M.J. *Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy and its recent Development, in Mössbauer Spectroscopy and its Chemical Applications*, Stevens & Shenoy editors, 1980.
39. BONCHEV, Z.W.; JORDANOV, A.; MINKOVA, A. *Nuclear Instr. Meth.*, 70, 36, 1969.
40. SHENOY G.K.; WAGNER E.E. (Eds.), *Mössbauer Isomer shifts*, North-Holland 1978.
41. CUNHA, J.B.M. *Estudos de interações hiperfinas nos compostos (CO_{1-x} Fe_x) CO₃ por Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe*, Dissertação de mestrado, Porto Alegre, UFRGS, 1976.
42. SILVA, M.T.X. *Aplicação do efeito Mössbauer à análise de amostras de basalto*, Dissertação de mestrado, Porto Alegre, UFRGS, 1977.
43. SANTOS, C.A. *Composição superficial e propriedades mecânicas e tribológicas de aços carbono implantados com Nitrogênio*, Tese de doutorado, Porto Alegre, 1984.
44. Disponível em: http://www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/scc/scat5_5.htm
45. Disponível em: <http://www.semiconfareast.com/SIMS.htm>
46. Disponível em: <http://wea.com/cai/simstheo/caistheo.htm>
47. WILSON, R.G. *Int. J. Mass Spectrometry Ion Proc.* 143, 43, 1995
48. Disponível em: <http://www.cea.com/cai/simstheo/caistheo.htm>, *Secondary Ion Mass Spectrometry Theory Tutorial*.
49. NASREDINOV, F. S.; ANDREEV, A. A.; KURMANTAIEV, A. N.; REGEL, E.; SEREGIN, P. P. *Phys. Status. Solidi a*, 83, 285-9, 1984.
50. NANVER, L. K.; WEIER, G.; DEUTCH, B. I. *Phys. Status. Solidi a*, 61 K29, 1980.
51. WEYER, G.; NYLANDSTED-LARSEN, A.; DEUTCH, B. I.; ANDERSEN, J. U.; ANTONCIK, E. *Hyperfine Interactions* 1, 93-112, 1975.
52. WEYER, G.; DAMGAARD, S.; PETERSEN, J. W. *Hyperfine Interactions* 7, 449-53, 1980
53. LARSEN, A. NYLANDSTED; WEYER, G.; NANVER, L. *Phys. Rev. B* 21, 4951-66, 1980.
54. LARSEN, A. NYLANDSTED; PEDERSEN, F. T.; WEYER, G.; GALLONI, R.; RIZZOLI, R.; ARMIGLIATO, A. *J. Appl. Phys.* 59, 1908-17, 1986.
55. TRIM, disponível em < <http://www.srim.org/>>.