

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Física

Caracterização da implantação de Ne em Si (100)[†]

Suzana Bottega Peripolli

Tese de doutorado realizada sob a orientação do professor Dr. Livio Amaral, e apresentada ao Instituto de Física como requisito final para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre, 2007.

À minha família, Laurinha Bottega Peripolli, Artur Pedro Peripolli e Cristiano Bottega Peripolli, simplesmente por existirem.

Muito obrigado por me incentivarem em absolutamente todos os momentos da minha vida.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Livio Amaral, por sua compreensão, incentivo, bom humor, que foram dedicados desde o traçado das diretrizes deste trabalho, até as valiosas discussões, sem as quais não teria sido possível a realização do mesmo. Apoio incondicional e muita paciência que além da finalização desse trabalho, renderam um ótimo convívio e amizade durante esses 4 anos.

A ma directrice de thèse, Profa. Dra. Marie France Beaufort, avec qui j'ai beaucoup discute sur la physique, sur mon grandissement dans la science, sur l'organisation de mon travail, et surtout avec qui j'ai établi une amitié très importante pour le development de cet travail. "...eccccouuute....", "...je va magrir..."

Aux professeurs Dr. Jean-François Barbot et Dr. Steve Donnelly, avec qui j'ai discuter et beaucoup progressé pour reussir sur mon travail.

Ao Dr. Erwan Oliviero, pelas discussões, ajudas, conselhos e incentivo durante a realização desse trabalho. Je te remerci enormement, Erwan.

A la très bonne ambiance du Laboratoire de Metallurgie Phisique (LMP), où j'ai beaucoup appris sur la physique. Les personnes de cet laboratoire ont très bien m'accueillir, ils ont laisse de son temps pour m'aider, avec beaucoup d'experience et d'une façon très amicale. Un merci especial au reponsable du sistéme plasma immersion, l'ingénieur de recherches Michel Drouet et au professeur Dr. David Babonneau pour me presenté la tecnique de GISAXS.

Ao Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner pelas valiosas discussões sobre física as quais foram extremamente úteis na realização deste trabalho e pelo apoio completo durante a realização do mesmo. Agradeço igualmente por me incentivar e apresentar a técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao professor Dr. Marcos Vasconcellos pela ajuda e discussões sobre a técnica de WDS.

Aos professores Dr. Fernando C. Zavislak e Dr. Moni Behar, chefes do Laboratório de Implantação Iônica agradeço pelo suporte e contribuição para a realização desse trabalho.

Ao engenheiro Agostinho Bulla, e ao corpo técnico desse laboratório, Paulo Borba, Clodomiro, Manuel, Péricles e Ivo Bello †(01-2004) por sua competência, profissionalismo e amizade empenhados durante o desenvolvimento desse trabalho. Ao funcionário Seu Waldomiro pela sua imensa prestatividade e alegria em ajudar, igualmente meu muito obrigado.

Aos funcionários do Centro de Microscopia Eletrônica: Aline, Marines e a todos os demais profissionais desse centro, pela ajuda, profissionalismo durante a realização das análises por TEM.

Aos colegas de grupo: alunos de IC, de mestrado e doutorado, que compreenderam horas felizes intercaladas por momentos difíceis, mas que me apoiaram e me aconselharam tenha sido por palavras, gestos, ou apenas um olhar. Cada um de vocês sabe a importância que tem para mim, por isso registro aqui o meu muito obrigado, e, além disso, reconheço que esse exemplo não se agradece, se retribui.

Aos meus amigos, que foram minha família durante esse período: amigos do Instituto de Física, amigas do futisgurias, amigos das trilhas, amigos de Santa Maria, aqueles que eu deixei em Poitiers, e as manas véias, agradecimentos seriam pouco para vocês, por isso, preciso dizer que a presença de cada um teve um somatório importante para a finalização desse trabalho. Obrigado por formarem essa família comigo.

Sumário

Introdução	1
1. Gases inertes em materiais	4
1.1. Gases inertes em metais.....	4
1.2. Gases inertes em semicondutores.....	7
1.3. Considerações sobre as cavidades em equilíbrio termodinâmico.....	17
1.4. Modelo para o crescimento de bolhas.....	21
1.4.1. Migração e coalescência.....	21
1.4.2. Ostwald ripening.....	22
1.5. Defeitos e bolhas.....	24
1.5.1 Formação de defeitos.....	24
2. Métodos experimentais	27
2.1. Implantação iônica.....	29
2.1.1. Aspectos gerais da técnica.....	29
2.1.1.1. Geração dos íons.....	29
2.1.1.2. Trajetória dos íons.....	30
2.1.1.3. Perfil de implantação.....	30
2.1.2. Detalhes experimentais dos implantadores.....	31
2.2 Implantação por imersão a plasma.....	32
2.2.1. Aspectos gerais da técnica.....	32
2.2.2. Detalhes experimentais do equipamento.....	32
2.3. Tratamentos térmicos.....	35
2.4. Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford.....	36
2.4.1. Aspectos gerais da técnica.....	36
2.4.2. Retroespalhamento de Rutherford em direção canalizada.....	37
2.4.3. Detalhes do equipamento.....	38
2.5. Detecção por recuo elástico.....	40
2.6. Microscopia eletrônica de transmissão.....	42
2.6.1. Aspectos gerais da técnica.....	42
2.6.2. Formação da imagem.....	44

2.6.3.	Preparação das amostras para TEM.....	46
2.6.3.1.	Preparação da amostra em visão planar.....	46
2.6.3.2.	Preparação da amostra em visão transversa.....	49
2.6.4.	Característica dos equipamentos de TEM.....	51
2.7.	Dispersão em Comprimento de onda.....	52
2.7.1.	Aspectos gerais da técnica.....	52
2.7.2.	Detalhes do equipamento.....	53
2.8.	Espalhamento de raios-X em incidência de ângulo rasante.....	54
2.8.1.	Aspectos gerais da técnica.....	54
2.8.2.	Espalhamento de raios-X a ângulo rasante.....	54
2.8.3.	Detalhes do equipamento presente no ESRF.....	59
3.	Implantação de Ne em Si a baixas temperaturas.....	60
3.1	Temperaturas de implantação $25^{\circ}\text{C} \leq T_i \leq 250^{\circ}\text{C}$ e fluências $1 \times 10^{15} - 5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$	
3.1.1.	Amostras como implantadas.....	60
3.1.2.	Amostras tratadas termicamente.....	63
3.1.3.	Discussão dos resultados.....	65
3.2	Temperatura de implantação $T_i=250^{\circ}\text{C}$ e baixas fluências $1 \times 10^{15} - 7 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$	
3.2.1.	Amostras como implantadas.....	69
3.2.2.	Amostras tratadas termicamente.....	72
3.2.3.	Discussão dos resultados.....	74
3.3	Temperaturas de implantação $T_i=250^{\circ}\text{C}$ e altas fluências $1 \times 10^{16} - 5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$	
3.3.1.	Amostras apenas implantadas.....	74
3.3.2.	Amostras tratadas termicamente.....	76
3.3.3.	Discussão dos resultados.....	80
3.4	Discussão geral dos resultados.....	81
4.	Implantação de Ne em Si a altas temperaturas.....	87
4.1	Amostras como implantadas.....	87
4.2	Amostras tratadas termicamente.....	96
4.2.1.	Tratamentos térmicos da amostra implantada a 250°C	96
4.2.2.	Tratamento térmico da amostra implantada a 400°C	98
4.2.3.	Tratamento térmico da amostra implantada a 600°C	99
4.2.4.	Tratamentos térmicos das amostras implantadas a 800 e 900°C	100

4.3	Investigação da retenção de Ne nas amostras.....	105
4.4	Discussão dos resultados.....	107
5.	Implantação por imersão a plasma.....	113
5.1	Amostras como implantadas.....	113
5.2	Amostras tratadas termicamente a 800°C – 30 minutos.....	116
5.3	Amostras tratadas termicamente a 900°C – 30 minutos.....	117
5.4	Discussão dos resultados.....	118
6.	Estudo da natureza do gás e da distribuição dos diâmetros das bolhas.....	120
6.1	Aproximações de gás e de gás ideal.....	120
6.2	Distribuição normal e log-normal dos diâmetros das bolhas.....	127
7.	Conclusões.....	134
	Referências.....	139
	Anexo – Lista de publicações referentes à tese.....	146

Lista de Símbolos e Abreviaturas

ERD	Detecção por recuo elástico
d	Diâmetro das cavidades ou bolhas
GISAXS	Técnica de Incidência de Raios X em Ângulos Rasantes
IC	Implantação convencional
keV	kilo-eletron-Volt
MeV	Mega-eletron-Volt
PBII	Técnica de implantação por imersão num plasma de íons
PTEM	Visão planar de amostras analisadas por TEM
RBS/C	Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford em direção canalizada
RNG	Crescimento e nucleação aleatórios
R_p	Alcance médio projetado dos átomos implantados
SOI	Silício sobre substrato isolante
SPEG	Nucleação e crescimento aleatório
TAPIIR	Reator de implantação por plasma de íons termicamente assistido
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
T_i	Temperatura do substrato durante a implantação
TRIM	Programa de simulação de interações íon-alvo
WDS	Técnica de análise de dispersão em comprimento de onda
XTEM	Visão transversa de amostras analisadas por TEM
ΔR_p	Desvio padrão da distribuição de átomos implantados
ϕ	Fluência de implantação iônica
γ	Energia de interface : cavidades/matriz
χ	Fração de íons decanalizados
(000)	Indicativa de um plano
[000]	Direções relativas a um plano
{000}	Defeitos que estão dispostos na direção [000]

Resumo

Esta tese apresenta um estudo sistemático sobre a formação e evolução do sistema de bolhas, cavidades e defeitos gerados pela implantação de Ne em Si monocristalino. A implantação de gases inertes em Si tem sido explorada com o objetivo de modificar a microestrutura potencializando aplicações para aprisionamento de impurezas, corte preciso, relaxação de estruturas, entre outras. A maior parte dos trabalhos conhecidos na literatura considera a implantação de He ou uma combinação de He e H em Si. Nessa tese serão explorados os efeitos da implantação de Ne em Si e as modificações estruturais ocasionadas quando parâmetros de implantação e de tratamentos térmicos posteriores são variados. Os estudos foram realizados considerando: i) substrato mantido à temperatura ambiente e com diferentes fluências de implantação, ii) substrato mantido em 250°C e diversas fluências, e iii) mais altas temperaturas de implantação e fluência fixa. Após tratamentos térmicos investigou-se como os defeitos pontuais formam defeitos estendidos e a sua evolução para discordâncias. A comparação entre as técnicas de implantação com feixe de íons monoenergéticos e plasma de íons de Ne, também foi investigada. O estudo apresenta uma descrição detalhada das interações entre o sistema de bolhas e defeitos pontuais e estendidos. Esse estudo foi feito utilizando as técnicas de espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS/C) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), bem como com a técnica de espalhamento de raios X em incidência de ângulo rasante (GISAXS) para investigar a morfologia do sistema de bolhas. O conteúdo de gás no sistema foi estudado com as técnicas de espectroscopia de dispersão em comprimento de onda (WDS) e detecção do recuo elástico (ERD). O valor experimental do conteúdo foi comparado com o volume livre existente no sistema de bolhas considerando modelos de equilíbrio termodinâmico e a equação de estado de gás ideal e gás real. Além disso, a evolução do sistema de bolhas foi discutida em termos das características de distribuição em tamanhos.

Os principais resultados permitiram concluir que: i) mesmo em altas temperaturas de implantação e recozimento ocorre a presença de bolhas, ii) o conteúdo de gás se conserva, iii) esta conservação implica que as bolhas estão superpressurizadas ou é necessário adotar um maior valor para a densidade de energia de interface, ou ainda, que além das bolhas o gás pode estar dissolvido na matriz. As bolhas e os defeitos interagem entre si, e a presença do gás nas amostras também afeta diretamente o crescimento das mesmas. Das imagens de TEM que mostram as diferentes distribuições em tamanhos das bolhas em função da profundidade verificou-se a perda de memória dos processos de nucleação e crescimento das bolhas após tratamentos térmicos. Tal perda é associada ao tamanho médio atingido pelas bolhas após tratamentos térmicos que mostra ser independente do sistema inicial, após implantações a diferentes temperaturas.

Este estudo permitiu, portanto, desenvolver uma visão mais abrangente da evolução da microestrutura de amostras de Si implantadas com Ne e discutiu os processos de formação e dissolução de defeitos no Si.

Abstract

In the present work the results of a study on the formation and evolution of cavities, bubbles and defects created by implantation of Ne in crystalline Si are presented. The inert gas implantation in Si have been investigated because it has some potential applications such as impurity gettering, smart cut process, relaxation of structures, etc. The majority of these studies is related to He (or a He and H combination) implanted in Si. In this work, the neon implantation in silicon is investigated at different conditions of fluence, implantation temperatures and post-annealing. The extension of these studies to heavier inert gases introduce the possibility of modify the concentration of point defects and therefore may bring new advances in the understanding of bubble formation and damage accumulation process in Si. We have considered: i) neon implantation in Si at room temperature and with different fluences, ii) sample at 250°C and different fluences, and iii) higher sample temperature and fixed fluence. After post-annealing, we studied the coarsening of bubbles in the samples, and how the point defects create extended defects and finally evolve to dislocation defects. The results from ion beam and plasma-based implantation of neon into silicon are compared. The study shows a detailed description about the bubbles and the extended defects system interactions. The micro-structure evolution of the bubbles and the defects system is investigated by using Rutherford Backscattering Spectrometry under channeling conditions (RBS/C), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering (GISAXS) techniques to describe the bubble system morphology. The neon retained behavior was studied by Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) and Elastic Recoil Detection (ERD). The experimental values for the neon quantity retained in the sample was compared to the free volume cavity, in the thermodynamic equilibrium framework, and the equation of state for ideal and real gases. Furthermore, the bubble system evolution was described in terms of the bubble size distribution characteristics.

Our results show that: i) a dense bubble system is presented at high implantation temperatures, ii) the neon is retained in the samples, iii) the neon amount measured implies that either: the bubbles are over-pressurized, or a higher value for the surface-specific energy than the one found in literature should be used in this case, or the neon content is distributed both in bubbles and in the Si crystal. The defects and bubbles formation and evolution depend on the neon amount and we may conclude that high-temperature Ne implantation lead to the formation of a condensed system of rather stable nano-bubbles. Regarding the post-annealed samples, the bubble coarsening and growth process loses its memory, as can be observed by the mean bubble diameter from TEM images. At different implantation temperature, we verified that the final bubble size distribution is independent from the initial system configuration.

The study provides a general overview about the bubbles and defects formation process with Ne implantation in Si.

Résumé

L'implantation ionique de gaz rares dans les semi-conducteurs est étudiée depuis des dizaines d'années. Les gaz rares sont insolubles dans les semi-conducteurs et finissent par s'agglomérer et former des défauts communément appelés bulles ou cavités. Plusieurs études ont été réalisées pour essayer de mieux comprendre les mécanismes de formation et de croissance de ces bulles. Celle-ci sont déjà utilisées pour des applications dans l'industrie des semi-conducteurs, par exemple, dans le procédé Smart-Cut®, que permet de réaliser une structure silicium sur isolant en utilisant des bulles comme outil de découpe ultra précis.

Dans notre étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux bulles et aux défauts induits par l'implantation de néon dans le silicium. En effet, dans la littérature, il n'y a pas ou très peu de travaux réalisés sur ce sujet, et un grand nombre de phénomènes et de mécanismes restent à comprendre. Dans ce travail, nous voulons présenter une étude systématique de la croissance des bulles et des cavités de néon et déterminer leur rôle dans le silicium en comparaison avec le cas d'hélium, lequel est plus connu dans le silicium.

Dans une première étape de cette étude, nous avons étudié l'implantation du néon dans le silicium à la température ambiante avec une fluence variable de 1×10^{15} jusqu'à 5×10^{16} Ne^+/cm^2 . Les analyses ont été faites avec les techniques de *Rutherford backscattering spectroscopy* en condition de canalisation (RBS/C) et la microscopie électronique de transmission (TEM). Les résultats obtenus montrent que l'échantillon est amorphisé (100% de dégâts) avec les fluences utilisées. Les échantillons ont été ensuite soumis à un recuit à haute température, et nous avons observé la formation de cratères à la surface. La formation de ces cratères est interprétée comme le résultat de la haute pression du gaz pendant la recristallisation du Si au cours du recuit. Pour estimer la quantité de gaz contenu dans ces échantillons, nous avons utilisé la technique de dispersion en longueur d'onde (WDS). Le néon est complètement parti des échantillons présentant des cratères à la surface.

Dans une deuxième étape, nous avons implanté le néon à la température de 250°C pour empêcher l'amorphisation. La fluence a été variée de 1×10^{15} jusqu'à 5×10^{16} Ne^+/cm^2 et les échantillons ont été analysés par TEM, RBS/C et WDS. Les résultats montrent une dépendance avec la fluence d'implantation. Pour les faibles fluences, de 1×10^{15} jusqu'à 4×10^{15} Ne^+/cm^2 , les observations de TEM ne montrent que des petits défauts ponctuels et la RBS/C est semblable à celle d'un échantillon non-implanté (15% de dégât in comparaison avec l'échantillon amorphe). Les fluences d'implantation de 5×10^{15} jusqu'à 7×10^{15} montrent un peu plus des dégâts, vers 55%. De 1×10^{16} jusqu'à 5×10^{16} Ne^+/cm^2 , la saturation de dégâts arrive vers 70% de dégâts en comparaison avec l'amorphe. La profondeur de la bande implantée ne change pas beaucoup et reste à 300 nm de la surface, mais la région de dégâts formée par l'implantation reste toujours vers 200 nm. La température de 250°C pendant l'implantation de ces fluences permet un recuit dynamique, où les interstitiels de Si, de Ne et en plus les lacunes, sont partiellement recombinaison. Des précurseurs aident pour la formation des bulles de néon observés, ou les atomes de gaz sont liés avec les lacunes et peuvent migrer jusqu'à retrouver d'autres précurseurs pour former les bulles et cavités vers 200 nm de la surface implantée. La plupart des bulles observées sont sphériques et leur taille est plutôt le même, environ 3 nm de diamètre. La technique de WDS montre que le gaz est retenu dans les échantillons.

Pour étudier l'évolution de ces défauts formés pendant l'implantation à 250°C, les échantillons ont été soumis aux recuits suivants: 400, 600 et 800°C pendant 30 minutes. Les analyses de RBS/C et de TEM montrent l'évolution des bulles et des défauts, qui augmentent en taille, et l'analyse avec la TEM montre la formation de chaînes de défauts ponctuels à 800°C. Ces défauts en chaîne, connus comme des défauts {311} font diminuer les dégâts en comparaison avec les échantillons non recuits. Ce comportement montre que la température de recuit joue un rôle dans l'arrangement des défauts ponctuels et les interstitiels, pour une minimisée l'énergie. Les mesures de WDS ont été faites et montrent que le néon reste dans les échantillons même après les recuits à 800°C. Ces résultats sont différents des ceux connus pour l'hélium. Dans le cas de l'hélium implanté à 5×10^{16} He⁺/cm² et recuit à 400°C, il commence à bouger et il sort du silicium. Après un recuit à 800°C, il n'y a plus de gaz dans le silicium, et ne reste que cavités et défauts.

Pour avancer, des implantations à 400, 600, 800 et 900°C ont été faites avec la fluence fixée de 5×10^{16} Ne⁺/cm². Des bulles sont formées et l'évolution de taille des bulles et des défauts ont été étudiés avec la TEM, la RBS/C et le GISAXS. Les bulles sont vues dès la surface jusqu'à la profondeur de 300 nm, et les plus grosses se retrouvent dans la région de maximum de dégâts due à l'implantation. Si la température d'implantation augmente, la taille moyenne des bulles augmente aussi, où les plus grosses bulles sont vues dans l'échantillon implanté à 900°C. Les bulles sont toujours rondes et le gaz est dans le silicium. Les mesures avec la technique de RBS/C montrent que les dégâts sont plus ou moins semblables, ou est possible de voir la même hauteur pour les spectres de RBS/C.

Les observations avec la TEM, nous montrent aussi la présence de défauts ponctuels dans l'échantillon implanté à la température 250°C, et des défauts linéaires dans l'échantillon implanté à 800°C. Ces défauts sont des petits {311} qui sont formés pendant l'implantation à haute température, puisque le néon est plus mobile à 800°C, et la recombinaison des défauts ponctuels est favorisée. Les résultats avec le gaz néon implanté à haute température sont complètement différents des résultats avec hélium dans le silicium dans les mêmes conditions, parce que l'hélium est un ion plus léger et plus mobile, il s'en va dehors du silicium. L'implantation d'hélium à 600°C forme des bulles facettées avec 10% du gaz implanté qui reste dans l'échantillon, mais avec 800°C comme température d'implantation d'hélium, il n'y a que des défauts et ne reste plus de gaz dans la bande implantée. Ce comportement est complètement différent avec le néon, parce que des bulles rondes de néon sont toujours observées et le néon reste dans l'échantillon même quand implanté à 900°C et mesuré avec la technique de ERD.

Alors, ces échantillons ont été soumis aux recuits suivants, 900 et 1100°C de durée de 30 minutes, et le néon reste encore dedans les échantillons. Les analyses avec la TEM des échantillons recuits ont montré que les bulles sont toujours formées, et la plupart sont rondes. Les défauts de type {311} formés avec les recuits à 800°C ont maintenant disparus, et il n'y a que des dislocations derrière la bande des bulles. Les recuits à la température de 1100°C des échantillons implantés à différentes températures (250, 600, 800°C) évoluent vers un diamètre moyenne similaire, d'environ 30 nm. Malgré la similarité du diamètre des bulles, il y a des différences au niveau de distribution en taille : dans le cas des implantations à 250°C puis recuit à 1100°C, les plus grosses bulles ont un diamètre de 120 nm, mais dans l'échantillon implanté à 800°C, les plus grosses font 80 nm de diamètre. La température d'implantation joue un rôle important dans la nucléation des bulles, parce que dans le cas d'implantation à 800°C, la taille des bulles est plus homogène qu'à 250°C, donc après le recuit le même comportement est évident. La quantité de gaz a été mesurée

par ERD et 100% est encore dans nos échantillons. L'hypothèse de tout le gaz néon être, dans les bulles, nous a proposé de faire des calculs de gaz réel versus idéal dans les conditions d'équilibre thermodynamique. Ces calculs ont été faits avec les mesures de la taille des bulles, puis le volume de chaque une pour mettre tout le néon implanté dans les bulles compté à l'image de TEM, et avec la valeur pour la tension de surface, γ . Alors qu'avec les modèles existants dans la littérature c'était estimé la quantité de néon que s'a montré d'être 3 fois moins que la quantité de néon implanté. Une possible explication c'est la valeur du γ c'est pas juste. L'autre explication c'est que le gaz peut être dans quelques petits défauts que ne sont pas visibles pour TEM ou même des bulles en surpression. La dernière hypothèse c'est moins acceptable puisque il y a très peu des défauts caractéristiques de tension de surface à cause de la surpression.

L'implantation par un plasma de néon était également investigué dans les mêmes conditions de l'implantation fait par l'accélération des ions vers une cible. Ces implantations ont été faites avec les fluences de 5×10^{15} et 5×10^{16} Ne^+/cm^2 pas à la température de 250°C . Les ions sont gérés par une excitation de radio-fréquence à 13.56 MHz. Après l'implantation, les analyses des échantillons ont été faites avec la TEM et la RBS/C. Pour la plus basse fluence, les analyses de TEM montrent que des bulles sont formées à la profondeur de 150 nm, et des défauts ponctuels vus par toute la bande implantée. Le niveau des défauts mesurés par la RBS/C se montre dès la surface. Ce comportement est différent du cas d'implantation par les accélérateurs des ions, qui montrent la bande implantée bien placée et les défauts plus derrière à la bande des bulles. Avec la fluence de 5×10^{16} Ne^+/cm^2 , les bulles sont également formées et de même taille que à 5×10^{15} Ne^+/cm^2 . La RBS/C montre que la bande implantée est étendue un peu plus en profondeur, mais les dégâts sont dès la surface.

Après un recuit à 800°C les bulles grossissent et les défauts sont de type $\{311\}$, et puis un recuit à 900°C fait grossir plus les bulles et les $\{311\}$ sont dissous, en train de rester les dislocations. Pour comparaison avec le cas d'implantation en ligne, les bulles et les défauts $\{311\}$ créés par l'implantation par plasma et recuits sont plus petits, et les bulles formées surtout à 900°C présentent des facettes.

Quand on fait l'étude des implantations à plus haute température, puis un recuit à 1100°C pendant 5 heures, c'est clair qu'apparaissent des facettes ensemble avec le grossissement des bulles. L'étude de la distribution en taille de ces bulles nous donne des formes normales et lognormal pour ajuster la distribution.

L'implantation de néon, soit par ligne ou par le plasma, nous donne des différences avec le cas d'hélium dans le silicium. Ce travail vient montrer surtout le résultat dont différemment du cas d'hélium, le néon reste dans le silicium même à plus haute température, et ça fait toujours les bulles grossir et les défauts évoluer leurs formes et leurs concentrations.

L'investigation de notre système avec la fluence et la température d'implantation qui changent et après la température des recuits permet de donner un panorama général du comportement du gaz néon dans le silicium.

INTRODUÇÃO

A formação de bolhas através da implantação de gases inertes em metais foi amplamente estudada a partir da década de 60 em conexão com o desenvolvimento de materiais para reatores nucleares e depósito de material radioativo. Além disso os gases inertes apresentavam aplicações que iam desde a limpeza de superfícies através do bombardeamento de íons pesados até a mistura de filmes por feixe de íons.

Mais recentemente, na década de 90, surgiu o interesse no estudo da presença de gases inertes em semicondutores. Esse estudo teve como motivação principal a aplicação das bolhas de gás para o aprisionamento de impurezas, a relaxação estrutural de camadas e o corte preciso (conhecido como Smart Cut®).

O caso mais estudado é a implantação de altas fluências de He em Si à temperatura ambiente. Sendo insolúvel em Si, o He segrega-se em complexos do tipo He ligado a uma vacância, e dependendo dos parâmetros de implantação, tais como energia e fluência, forma bolhas de tamanhos nanométricos.

Submetidas a posteriores tratamentos térmicos em altas temperaturas essas bolhas crescem e o He difunde pela matriz, levando a formação de bolhas vazias, que na literatura passaram a ser chamadas de cavidades. Uma das conseqüências desse processo é que as cavidades têm superfícies internas que apresentam ligações livres podendo, assim, capturar impurezas. Assim, não só as bolhas como também as cavidades passaram a ter suas formações e respectivas cinéticas estudadas.

Do ponto de vista de física fundamental o estudo sobre o comportamento dos gases inertes em Si, deve possibilitar alternativas visando aumentar ainda mais a miniaturização dos dispositivos microeletrônicos.

Estudos mais recentes consideram os efeitos da temperatura de implantação (T_i) nas características do sistema de bolhas criado pela implantação de He em Si. A formação dessas bolhas afeta o fluxo de defeitos pontuais na matriz e leva a um sistema de diferentes morfologias para defeitos estendidos (laços de discordâncias, defeitos do tipo “roda”, defeitos do tipo “bastonetes”) quando comparados com o sistema na ausência de bolhas.

A morfologia final resultante da implantação de He seguida de tratamentos térmicos é bastante complexa e consiste na presença de defeitos pontuais e estendidos, sejam do tipo vacâncias ou interstícios. Os defeitos do tipo vacância podem ou não conter gás, o que influencia: i) a morfologia final do defeito; ii) a taxa na qual esse defeito é introduzido e iii) a mobilidade térmica dos defeitos induzida pela radiação, e em particular a habilidade do gás permear das cavidades para fora da matriz.

A extensão para outros gases inertes implantados em Si possibilitou modificar a concentração e o fluxo de defeitos pontuais e, por conseqüência, avançou no estudo dos mecanismos de formação desses defeitos. Nesse sentido, a implantação de gases inertes tais como Ne, Kr, Ar e Xe em Si, foi estudada nos anos 80. Porém a maioria desses estudos refere-se à condição de implantação à temperatura ambiente que para todos esses gases implica em amorfização do substrato de Si.

No nosso trabalho estudamos a implantação de Neônio em Silício e a evolução da microestrutura em função da temperatura de implantação, da fluência e dos posteriores tratamentos térmicos. Discutem-se as características do sistema, os mecanismos de formação de cavidades, as bolhas associadas ou não aos defeitos estendidos, bem como os mecanismos cinéticos de evolução das mesmas.

Para produzir o sistema duas técnicas diferentes de implantação foram empregadas: na primeira utiliza-se feixe de íons monoenergéticos e a segunda é um processo de imersão a plasma. As técnicas de análise foram a microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopias de raios X e espectroscopias associadas a feixe de íons.

No capítulo 1 apresentamos uma revisão da implantação dos gases inertes em metais e em semicondutores.

O capítulo 2 é dedicado à descrição de procedimentos experimentais e técnicas de caracterização.

Para apresentação dos resultados e discussão dos mesmos decidimos dividi-los em três capítulos. No capítulo 3, temos o estudo realizado para implantações com fluência na faixa de 1×10^{15} e 5×10^{16} Ne/cm² e a baixas temperaturas de implantação.

As implantações na faixa de 250 a 900°C e fluência fixa de 5×10^{16} Ne/cm², estão descritas no capítulo 4. Já, no capítulo 5, são apresentados os resultados da implantação de Ne em Si por imersão da amostra em um plasma de gás.

No capítulo 6, os dados experimentais são analisados e discutidos em termos de modelos da equação de estado para gases ideal ou real. Também é discutido, neste capítulo, se os resultados relativos à distribuição dos tamanhos de bolhas seguem uma distribuição normal ou log-normal.

Finalmente no capítulo 7 é feita uma discussão geral e são apresentadas as conclusões do presente trabalho.

CAPÍTULO 01 - Gases inertes em materiais

Átomos de gases inertes são essencialmente insolúveis em metais e semicondutores. Por isso estes elementos só podem ser incorporados nestas matrizes quando produzidos, por exemplo, via reações nucleares ou introduzidos por implantação iônica. Vamos destacar alguns dos principais trabalhos que são relevantes nesse aspecto, dividindo-os em gases inertes incorporados em matrizes metálicas e em matrizes semicondutoras.

1.1 Gases inertes em metais

A presença de gases inertes em metais e ligas tem sido extensivamente estudada, desde a década de 60 em razão do uso desses materiais em reatores nucleares e depósitos de material radioativo. O mais leve dentre eles, o He, por ser o gás inerte mais produzido em paredes dos reatores, tem sido o mais explorado.

Além disso, feixes de íons de gases inertes são aplicados em várias técnicas de tratamento de superfícies, tais como limpeza ou desbaste (sputtering), íon etching, mistura de materiais diferentes por feixe de íons, entre outros.

Na literatura existem vários trabalhos sobre íons de gases inertes implantados em metais e ligas. As questões mais trabalhadas na literatura podem ser divididas em duas grandes ênfases.

De um lado as questões relativas ao gás quando implantado, ou seja, retenção ou não na matriz metálica, nucleação e dinâmica de bolhas (as quais contêm gás no seu interior), cavidades (sem a presença de gás) e complexos de gás-vacâncias, formação ou transição para bolhas sólidas e suas características estruturais. Em geral os estudos focalizam as principais características do sistema obtido e suas correlações ou dependências com os parâmetros próprios e controláveis do processo de implantação tais como energia, corrente do feixe, fluências e temperatura durante implantação.

De outro lado são abordadas as conseqüências da implantação na matriz metálica, ou seja, formação de defeitos e vacâncias, transformações e precipitações de fases, cinética de evolução de estruturas, entre outros.

Muitas e diversificadas são as técnicas experimentais utilizadas nesses estudos, desde aquelas associadas aos próprios feixes de íons, passando por espectroscopias de raios-X, até microscopia eletrônica de transmissão.

No entanto, na breve revisão da literatura que faremos em seguida, para sermos sucintos, nem sempre vamos separar gás e matriz, e, quando oportuno, mencionaremos características específicas de uma ou outra técnica em questão.

A implantação de He em matrizes metálicas de Al foi estudada por Pászti et al. [1]. Nesse trabalho os autores estudaram as deformações na superfície de amostras implantadas com fluência de 1×10^{14} íons/cm², energias variando desde 600 keV até 2 MeV e duas temperaturas durante implantação: ambiente e 530°C, respectivamente. Através da técnica de RBS, eles monitoraram a perda do gás nas amostras medindo o pico de concentração do mesmo. A concentração de gás na amostra implantada à temperatura ambiente foi encontrada em 24 %, enquanto que para a implantação realizada a uma temperatura de 530°C o valor era de 3 %, concluindo que a concentração do gás na matriz metálica implantada variava conforme a temperatura de implantação. Além disso, o trabalho relata que implantar a altas temperaturas (530°C) apresenta o mesmo resultado que implantar à temperatura ambiente e após tratar termicamente com temperaturas em torno de 600°C, ou seja, ambos os casos mostram que a perda do gás é inevitável. Para energias mais baixas (ordem de keV) que produzem uma camada mais próxima da superfície foi observado que ocorrem deformações (rupturas), enquanto energias mais altas (ordem de MeV) não produzem tais deformações.

Num outro estudo sobre He em Al [2], foi utilizada a técnica de aniquilação de pósitron para caracterizar os defeitos gerados durante a implantação. Para implantações com energia de 50 keV mostrou-se que, se houver tipicamente entre 100 e 1000 papm (partes atômicas por milhão), os aglomerados de He-vacância são formados e evoluem formando bolhas e desse modo podem ser detectados com essa técnica. Para tratamentos térmicos na faixa de 427 – 627°C observou-se um crescimento do tamanho do aglomerado e a crescente perda de He.

Outro estudo [3], foi feito a respeito da implantação de He em Ni à temperatura ambiente com concentrações variando desde 500 a 5000 papm. Diferentes populações de bolhas aparecem durante tratamentos térmicos posteriores. Os dados obtidos mostram que existe uma alta densidade de bolhas pequenas (que possuem diâmetros de 1 - 3 nm) localizadas no interior do material (*bulk*) e que estão em equilíbrio térmico. Ao submeter essas amostras a tratamento térmico com temperatura de 900°C, as bolhas ficam superpressurizadas. Os autores concluíram que no *bulk*, onde a concentração de He é superior a 100 papm, as discordâncias ou defeitos existentes não geram vacâncias suficientes para ocorrer a relaxação estrutural do sistema.

Para o caso dos gases inertes mais pesados, o trabalho de Noordhuis et al. [4] relata a implantação de Ne em aço inoxidável (SS 304), estando o mesmo na fase martensita. Após a implantação de fluências que variaram desde 1, 2 e 3×10^{17} Ne⁺/cm², com energia de 50 keV e temperatura das amostras mantida em 150°C, foram realizadas medidas de dureza e de desgaste do aço. Os resultados mostraram que a dureza desse aço aumenta consideravelmente com o aumento da fluência de implantação do gás Ne.

Ainda considerando os gases mais pesados, o trabalho de Templier [5] estudou a implantação de Xe em Pt. Os resultados desse trabalho mostraram que a formação das bolhas de Xe e o seu posterior crescimento (levando a uma menor densidade) dependeram dos tratamentos térmicos posteriores. O formato das bolhas também foi discutido, pois, usualmente, quando as bolhas têm diâmetro pequeno (poucos nanômetros) apresentam formato esférico e, quando maiores, têm formas facetadas. No entanto, contrariando este comportamento geral, no caso de Xe em Pt ocorrem bolhas pequenas e facetadas que evoluem para a forma esférica quando se tornam maiores. Esse comportamento foi relatado como dependente da matriz e do gás, já que a densidade de energia de superfície ($\gamma = 2$ J/m²) da matriz depende das direções cristalográficas e da influência do gás implantado (neste caso, o Xe em Pt) podendo definir facetagens para as bolhas.

No trabalho de Birtcher et al. [6], é relatada a implantação de Kr com energia de 180 keV em filmes finos de Ni e temperaturas variando desde 25 até 560°C. A formação de precipitados (também nomeados como bolhas sólidas) foi observada juntamente com o seu

crescimento em função do aumento da fluência do gás entre 0.7×10^{16} e 6×10^{16} Kr^+/cm^2 . Para a temperatura de implantação da ordem de 400°C os precipitados mudam seus formatos de esféricos para facetados. Os autores relatam que os precipitados não realizam movimentos de difusão, mas devido ao aumento da fluência de implantação ocorre uma mudança na distribuição em tamanho dos precipitados, passando de monomodal a bimodal.

Resumindo algumas características comuns dos trabalhos acima mencionados temos: i) a energia de implantação é relevante; ii) a temperatura do substrato durante as implantações é crítica; iii) os efeitos advindos de tratamentos térmicos posteriores são muito dependentes de cada par íon de gás inerte – matriz; iv) em função da natureza de cada gás podem ser formadas tanto bolhas sólidas ou gasosas, ora facetadas ora esféricas; v) tratamentos térmicos podem ocasionar rupturas na superfície e muitas vezes não se observam bolhas e vi) enquanto comportamento mais macroscópico verifica-se, por exemplo, maior dureza em aços.

1.2 Gases inertes em semicondutores

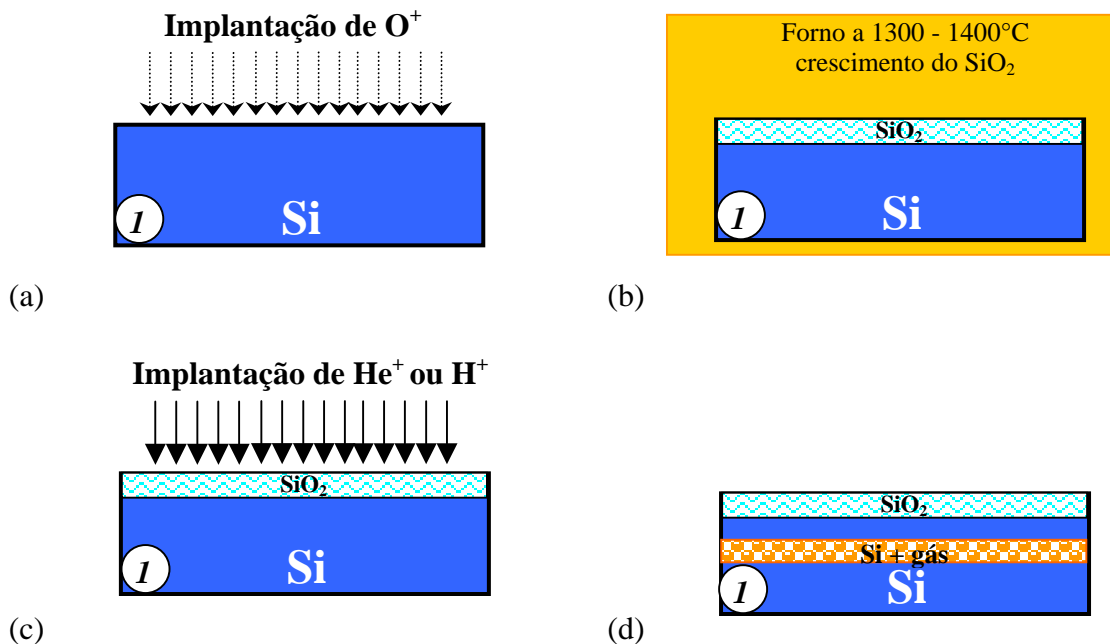
A implantação de gases inertes em semicondutores tem sido explorada com o intuito de melhor compreender a formação e a evolução de bolhas, cavidades (bolhas vazias) e defeitos visando possíveis alternativas para o aprisionamento de impurezas nas zonas ativas dos dispositivos. Também, enquanto estudo fundamental, conhecer melhor o comportamento dos gases inertes em Si nos permite detalhar os mecanismos físicos fundamentais que determinam as propriedades semicondutoras da região que foi implantada.

Antes de revisar alguns trabalhos sobre gases inertes em Si, vamos descrever sucintamente, à guisa de ilustração, o processo registrado de obtenção de estruturas SOI (sigla do inglês *Silicon On Insulator*). A estrutura SOI constitui-se de uma fina camada de um semicondutor monocristalino sobre outra dielétrica, geralmente amorfa. Este material é

de bastante importância em circuitos integrados que operem em mais baixa voltagem e baixo consumo.

Dentre as maneiras de se conseguir uma estrutura do tipo SOI temos o chamado corte preciso (Smart Cut®), por exemplo, como encontra-se descrito nos trabalhos de Bruel [7, 8]. O processo tem como primeiro passo o uso de um substrato de Si (marcado com o número 1 na figura 1.1a) no qual se implanta alta fluência de Oxigênio ($\sim 1.8 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$). Em seguida, um posterior tratamento térmico a temperaturas entre $1300 - 1400^\circ\text{C}$ forma uma camada de óxido de Si (SiO_2) na superfície desse substrato (fig 1.1b). Numa etapa posterior (fig 1.1c) é realizada a implantação de He (ou H) com fluências que variaram de 3.5×10^{16} até 1×10^{17} íons/ cm^2 produzindo uma camada implantada definida no Si (camada Si + gás), como ilustrada na fig. 1.1d. A seguir, cola-se um novo substrato de Si (de número 2 na fig 1.1e) ao primeiro.

Tratamentos térmicos são então realizados em duas etapas: (i) em temperaturas entre 400 e 600°C garantindo uma melhor aderência do óxido com o segundo substrato e (ii) outro acima de 1000°C que forma fissuras (fig. 1.1f), separando a estrutura SOI do Si substrato (veja fig. 1.1g).



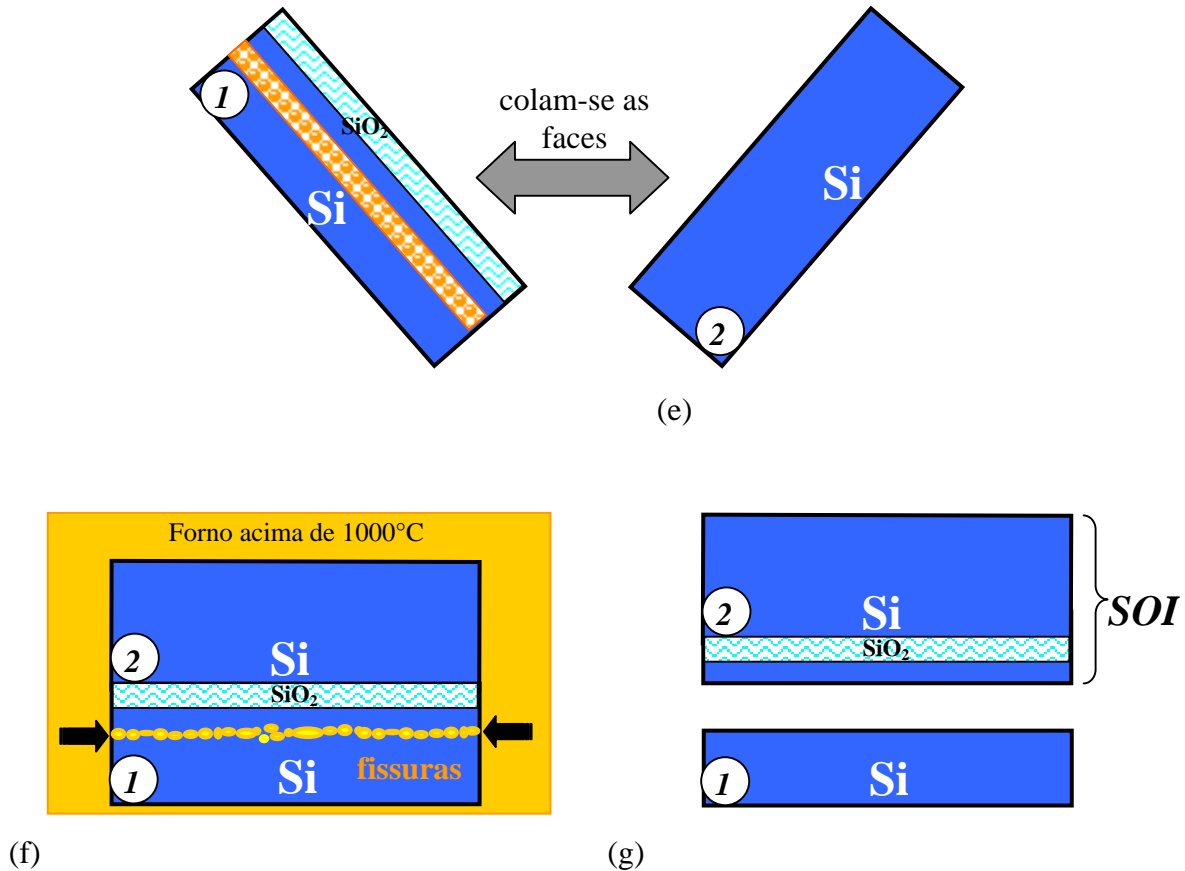


Figura 1.1: Esquema ilustrando a aplicação da implantação de gases inertes em semicondutores para utilização na técnica de corte preciso (Smart Cut®). Adaptado de [7].

Dentre os estudos voltados a gases inertes em semicondutores, a sua grande maioria é focalizada sobre He implantado em Si. No que se segue vamos mencionar alguns desses trabalhos sobre implantação de He e posteriormente dos gases inertes mais pesados.

Um desses trabalhos é o de Godey et al. [9] que menciona a implantação de He a alta energia (alguns MeV) com fluência de $2 \times 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$, a qual após um tratamento térmico a 800°C leva à formação de grandes aglomerados de bolhas esféricas. De regiões em torno dos aglomerados, grandes anéis de discordância são emitidos, o que foi posteriormente igualmente demonstrado por Oliviero et al [10].

No trabalho de Da Silva et al. [11] íons de He foram implantados em fluência de $1 \times 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ a 40 keV em temperaturas que foram de -196°C a 27°C . Após as implantações, tratamentos térmicos a 800°C durante 10 minutos deram origem a bolhas

planas. Foi observado que o diâmetro médio das bolhas cresce com a temperatura de implantação. Para temperaturas entre -40°C e 27°C , observa-se um arranjo no qual pequenas bolhas são formadas em torno de uma cavidade central maior. A formação dessas estruturas é explicada em termos da produção de defeitos pontuais (vacâncias e intersticiais) durante a implantação.

Num outro trabalho (Da Silva et al. [12]) referiram-se aos efeitos das temperaturas de implantação e dos posteriores tratamentos térmicos de amostras de Si implantadas com He à mesma fluência de 1×10^{16} íons/cm². Os autores assumem que existem temperaturas de implantação ($\leq 250^{\circ}\text{C}$) nas quais são produzidos defeitos do tipo {311} (que discutiremos a seguir nesse capítulo) ligados às bolhas e que os átomos de He tendem a difundir, saindo das amostras. Para temperaturas de implantação $> 300^{\circ}\text{C}$, as bolhas são maiores e também se observa um aumento na quantidade dos defeitos do tipo {311}. Após tratamentos térmicos (em torno de 800°C) tais defeitos são dissolvidos e as bolhas diminuem de tamanho, algumas desaparecem, e conclui-se que defeitos e bolhas interagem entre si, sendo tal mecanismo fortemente dependente das temperaturas de tratamento térmico.

No trabalho de Evans [13], a implantação de He em Si (substrato mantido à temperatura ambiente) com energia de 10 keV e fluência de 2×10^{17} /cm², respectivamente, foi estudada através das técnicas de TEM e de espectroscopia de dessorção térmica. O sistema apresenta uma alta densidade de pequenas bolhas semelhante ao sistema He em metais. Após tratamentos térmicos (acima de 727°C) as análises de TEM *in situ* mostraram a coalescência e a migração dessas bolhas, com perdas de gás pela superfície. As medidas de dessorção mostraram a perda do gás das bolhas a partir de 427°C , e as que restavam tornavam-se completamente vazias a 827°C .

Por outro lado, implantações à mais alta temperatura ($200^{\circ}\text{C} \leq T_i \leq 800^{\circ}\text{C}$), [14] mostraram a formação de bolhas esféricas, cujo diâmetro cresce com a temperatura de implantação ao mesmo tempo em que estas se tornam facetadas. Quando a temperatura é da ordem de 800°C , as bolhas desaparecem completamente, e somente defeitos organizados de

forma linear são observados. A perda do gás começa a ocorrer para temperaturas a partir de 400°C.

Construir Si com estrutura tensionada tem sido objeto de vários estudos, pois o mesmo visa aplicações em transistores de efeito de campo, com propriedade de alta mobilidade de elétrons. O que se faz é crescer sobre um substrato de Si, uma camada combinando Si e Ge. O casamento entre Si/Si_{1-x}Ge_x (onde x representa a porcentagem de Ge na estrutura) tem diferentes parâmetros de rede. Assim a estrutura formada é conhecida na literatura como estrutura pseudomórfica, por não assumir sua própria forma e sim seguir a do substrato como mostrado na figura 1.2a. Com a implantação de He nessa estrutura combinada com um tratamento térmico adequado, o surgimento de bolhas ocasiona um relaxamento da estrutura pseudomórfica (fig. 1.2b). Finalmente na figura 1.2c mostramos que o objetivo de crescer Si tensionado é atingido, onde o mesmo cresce tensionado sobre a camada relaxada Si_{1-x}Ge_x.

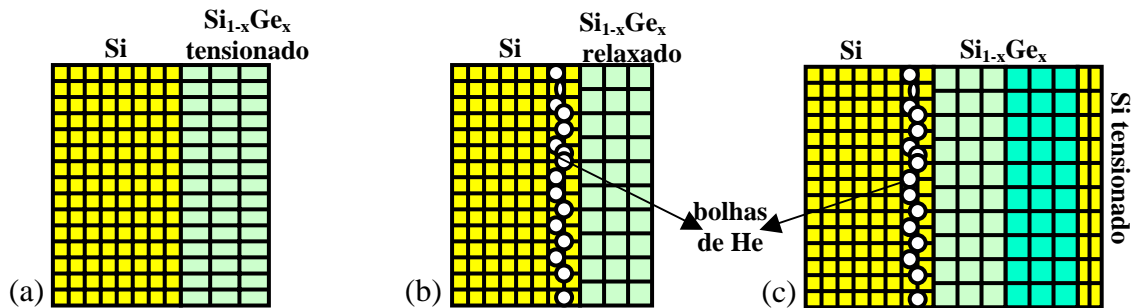


Figura 1.2: Ilustração do processo de relaxação estruturas de camadas: (a) Si e uma camada de Si_{1-x}Ge_x, (b) implantação de He e posterior tratamento térmico, relaxando a estrutura Si_{1-x}Ge_x, e (c) o crescimento do Si tensionado sobre a estrutura formando Si/Si_{1-x}Ge_x/Si tensionado. Adaptado de [15].

No estudo dos autores Mörschbacher et al. [15,16] sobre a relaxação estrutural de estruturas pseudomórficas Si/Si_{1-x}Ge_x, os autores utilizaram a implantação iônica e caracterizaram as amostras pelas técnicas de ERDA, RBS e TEM. A implantação de He foi realizada com energias variando desde 15 – 30 keV e fluências tipicamente de 1×10^{16} – 4×10^{16} He⁺/cm². Nesta faixa de energia mostra-se que a perda do He (medido pela técnica de ERDA) ocorre mais fortemente para as baixas energias, fazendo com que os íons se distribuam numa camada centrada em torno de 150 nm (observada por TEM). Uma camada

de bolhas é formada após o tratamento térmico a 850°C durante 1200 segundos e ocorre um relaxamento da estrutura $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ que está depositada sobre o Si. O relaxamento observado é atribuído a injeção de intersticiais devido à difusão do gás. Esses intersticiais (sejam de Si ou Ge) acabam migrando para a interface do Si com $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, relaxando o casamento entre as estruturas. Os autores citam energias intermediárias (18 – 22 keV) como sendo as que mais propiciam a injeção desses intersticiais.

Os trabalhos de Tamura et al. [17] e de Peeva et al. [18] mostraram que existe um efeito de aprisionamento na metade do R_p (alcance médio projetado dos íons incidentes), chamado de efeito $R_p/2$. Os defeitos existentes nessa profundidade $R_p/2$, são relatados como os responsáveis pelo aprisionamento das impurezas. Como o tamanho das impurezas aprisionadas na região de $R_p/2$ é muito pequeno, a ponto de não permitirem sua visualização pela técnica de TEM, esses trabalhos utilizaram a técnica de espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS, em inglês) para detectar essas impurezas e relatar sua profundidade.

Em resumo, o estudo do gás He implantado em semicondutores, apresenta alternativas para diversas aplicações que vão desde o relaxamento estrutural, passando por aplicações em cortes precisos do Si, até o aprisionamento de impurezas indesejáveis presentes nos substratos de Si. Este último aspecto, devido a constante miniaturização dos dispositivos microeletrônicos, tem se mostrado cada vez mais exigente. A densidade de impurezas metálicas na região ativa do dispositivo deve ser menor que 10^{10} átomos/cm³ [19]. Então, para um efetivo controle dessas impurezas indesejáveis, é necessário avançar em estudos de mecanismos e alternativas que sejam ainda mais promissores para um eficaz sistema de aprisionamento.

Além disso, os efeitos da temperatura durante implantação (T_i) são igualmente importantes para melhor descrever as características do sistema de bolhas e de defeitos gerados.

Finalmente, também ficou conhecido, a partir desses trabalhos, que a formação das bolhas de He afeta o fluxo de defeitos na matriz, e leva a diferentes morfologias para os

mesmos. A morfologia final resultante da implantação de He e após tratamentos térmicos é bastante complexa e consiste desde a existência de defeitos pontuais e estendidos, sejam do tipo vacâncias ou interstícios, até sistemas de bolhas que têm se mostrado eficaz para aplicações em semicondutores.

A continuidade desses estudos para outros gases inertes introduziu a possibilidade de modificar a concentração e o fluxo de defeitos pontuais, e tem como objetivo melhor compreender os mecanismos de formação dos mesmos em Si.

Neste contexto, a implantação de gases inertes tais como Ne, Ar, Kr e Xe em Si, tem sido estudada desde os anos 80 [20, 21, 22]. Entretanto a maioria dessas implantações foi realizada a temperatura ambiente acarretando quase sempre a amorfização do substrato durante a própria implantação.

O estudo sobre a implantação de 10^{13} Ne^+/cm^2 em Si, com energia de 80 keV e substrato mantido a temperatura ambiente, amorfiza a camada implantada. Após um tratamento térmico a temperatura de 800°C, defeitos do tipo discordâncias (serão discutidos a seguir) e regiões policristalinas são percebidos no trabalho de Mazey [23]. Além disso, os autores relatam a presença de defeitos chamados *microtwins*, os quais se mostraram responsáveis por acelerar o processo de recristalização.

A implantação de $^{20}\text{Ne}^{++}$ em Si com fluências que variaram de 5×10^{14} até 2×10^{16} íons/ cm^2 e energias de 100, 200 e 300 keV, foi estudada por J.G. Swadener e M. Nastasi [24], para relacionar a dureza com a fluência implantada. Uma primeira série de amostras foi implantada com a energia de 300 keV variando as fluências de implantação. A segunda série usou diferentes energias 100, 200 e 300 keV na mesma amostra, para cada uma das fluências. Os autores compararam o nível de danos acarretado através de medidas de RBS/C. Os resultados mostraram que, implantando-se a uma única energia (300 keV) para as fluências mais baixas de implantação, não ocorre a amorfização do substrato, mas a partir da fluência de 5×10^{15} íons/ cm^2 a amorfização já é observada. Quando as energias de 100, 200 e 300 keV foram implantadas para essas mesmas fluências, os resultados de RBS/C mostram que os danos aumentam significativamente e que para a fluência de 3×10^{15}

íons/cm², já se observa a amorfização das amostras. A dureza medida pela indentação (ou indentação) mostrou-se maior quando a implantação é realizada a diversas energias do que para a única de 300 keV.

No trabalho de Aihara et al. [25], o estudo da irradiação de Ne e N₂ foi focado no processo de crescimento epitaxial da camada irradiada em amostras de SiC. A irradiação de Ne (com fluências desde 1.3x10¹⁷ até 7.5x10¹⁷ Ne⁺/cm²) foi realizada com energia de 20 keV e substrato mantido a temperatura ambiente, que origina regiões completamente amorfizadas com a presença de bolhas (diâmetros 2 – 15 nm). Após tratamentos térmicos (temperaturas entre 400°C e 900°C), não ocorre aumento no tamanho das bolhas, mas defeitos do tipo *microtwins* são observados. Tais defeitos facilitam a recristalização epitaxial da camada irradiada [26]. Durante a irradiação com N₂ (tipicamente entre 3.0x10¹⁵ e 1.8x10¹⁷ N₂⁺/cm²) os autores não observaram bolhas e a presença do Nitrogênio acaba inibindo o crescimento epitaxial após tratamentos térmicos.

No trabalho de Elliman et al. [22], amostras de Si (100), foram irradiadas com fluências de 3.0x10¹⁵ a 1x10¹⁷ Ne⁺/cm² e energia de 1.5 MeV. As temperaturas do substrato variaram desde 20 até 300°C. Medidas de RBS/C, considerando apenas a fluência de 5x10¹⁶ Ne⁺/cm², revelaram que é formada uma camada amorfa quando a temperatura de irradiação foi de 20°C. A medida que a temperatura aumenta durante a irradiação os danos vão sendo dissolvidos, e a 200°C a camada passa a ser cristalina. Em termos da variação da fluência, para a temperatura de 20°C, os espectros de RBS/C mostram que a largura da camada amorfa formada durante a irradiação aumenta com o aumento da fluência irradiada. Para a menor das fluências utilizadas, 3.0x10¹⁵ Ne⁺/cm² o espectro revela uma fina camada amorfa que se localiza mais profundamente na amostra. Não é mencionada ou não há formação de bolhas.

Curiosamente, existe uma evidência mais recente que a implantação de Ne em Si a muito altas fluências (ordem de 10¹⁷ íons/cm²) e temperaturas do substrato mantidas em -133 até -113°C, além de amorfizar poderia também apresentar uma transição do tipo ferromagnética [27].

Um outro trabalho para o caso de implantação de Ne a baixas energias, 20 keV, [28] mostrou que após um tratamento térmico a 1100°C, ocorre a perda total do Ne pela superfície da amostra e ocorre a formação de crateras na superfície das amostras recozidas. Supõem, assim, que o Ne é perdido através da formação de bolhas tal que durante o recozimento estouram na superfície. Em seguida, através de reações nucleares altamente sensíveis usando um feixe de deutério (^2H), mostraram que a nova superfície formada é densa o suficiente para resistir à penetração de outros gases, oferecendo resistência à oxidação.

Estudos sobre a desordem estrutural de amostras de Si (111) implantadas com 60 keV de Ne foram realizados [29]. Para implantações realizadas à temperatura ambiente e fluências entre 5×10^{14} e 1×10^{15} Ne^+/cm^2 revelam não ocorrer a amorfização do Si. Já com fluência de 2×10^{15} Ne^+/cm^2 verificam clara amorfização.

No trabalho de Huber et al [30] os autores abordam a implantação de Ne por imersão a plasma em Si para investigar as diferentes concentrações do gás com o uso da técnica de ERDA, em se tratando da implantação num objeto tridimensional.

No trabalho de Bogdanski et al. [31], um substrato de Si foi irradiado com Xe em energia da ordem de alguns GeV a temperatura de LN_2 . Os autores observaram que se aumentavam as fluências de Xe irradiadas, a resistência elétrica dessas amostras também aumentava. Eles atribuem essa mudança à presença dos defeitos pontuais introduzidos durante a irradiação, os quais compensam a concentração de portadores livres.

Para estudar o efeito de pós-bombardeamento nos mecanismos que governam a retenção de gases inertes, Menzel et al. [32] estudaram a seguinte situação: implantaram Xe em Si com fluência e energia bem estabelecidas, 1.5×10^{16} Xe^+/cm^2 e 40 keV, respectivamente. Após, as amostras sofreram um segundo bombardeamento com diferentes íons de gases inertes, desde os mais pesados, Xe, Kr, Ar até Ne, com fluências desde 5×10^{14} até 5×10^{15} íons/ cm^2 e energias entre 5 e 10 keV. Efeitos de redistribuição e da perda parcial do gás originalmente implantado (Xe) foram observados por medidas de RBS/C. Efeitos de

difusão e de perda do gás foram correlacionados pelos autores com a densidade de danos gerada através do pós-bombardeamento a baixas energias.

Em resumo, a implantação ou irradiação de gases inertes mais pesados que o He em Si mostra os seguintes efeitos: i) formação de uma camada com danos, ora bolhas e cavidades, ora defeitos estendidos, ii) pode existir a ruptura da superfície e a perda do gás para os outros gases, por exemplo citado nessa revisão, o caso do Ne. iii) na maioria dos casos o Si é amorfizado, principalmente quando a implantação ocorre a temperatura ambiente; iv) dependendo de fluências e temperatura durante implantação ou dos tratamentos térmicos posteriores pode ocorrer a recristalização da camada amorfa; v) danos gerados tendem a se agrupar e a estrutura busca minimizar a energia livre, reconstruindo sua rede inicial e vi) a recristalização ou reconstrução ainda que parcial da rede cristalina original depende fortemente do tipo de defeito que está presente ou que é produzido na amostra.

1.3 Considerações sobre as cavidades em equilíbrio termodinâmico

Do ponto de vista termodinâmico, a equação de estado para gases ideais pode ser expressa como:

$$pV = NkT, \quad (1.1)$$

onde p é a pressão, V o volume, N o número de moléculas, k a constante de Boltzmann e T a temperatura (dada em Kelvins). Considerando a densidade atômica $n = N/V = 1/v$ (sendo v o volume atômico ou molecular) a eq. (1.1) se reduz a:

$$p = nkT \quad (1.2)$$

Para sistemas com volumes grandes e com baixa pressão a equação de gás ideal constitui uma boa aproximação uma vez que não há interação entre moléculas (consideradas como um ponto). No entanto, a equação de estado para os gases deve levar em conta um fator de compressibilidade z que pode ser definido como:

$$z = \frac{p}{nkT} \quad (1.3)$$

e que para o gás ideal tem valor $z = 1$.

O estado de equilíbrio termodinâmico para uma bolha esférica de raio r contendo gás a pressão p , pode ser expresso como:

$$p = \frac{2\gamma}{r}, \quad (1.4)$$

onde γ é densidade de energia de superfície.

Combinando as equações (1.1) e (1.4), o número total de átomos de gás N contido no volume de uma bolha de raio r é expresso pela equação:

$$N(\gamma, r, T) = \frac{8\pi\gamma r^2}{3kT} \quad (1.5)$$

em função da temperatura T , do raio r da bolha e da densidade de energia de superfície γ . Se o valor de $\gamma = 1 \text{ J/m}^2$ [33] a dependência de N em função do raio r para três diferentes temperaturas está ilustrada na figura 1.3:

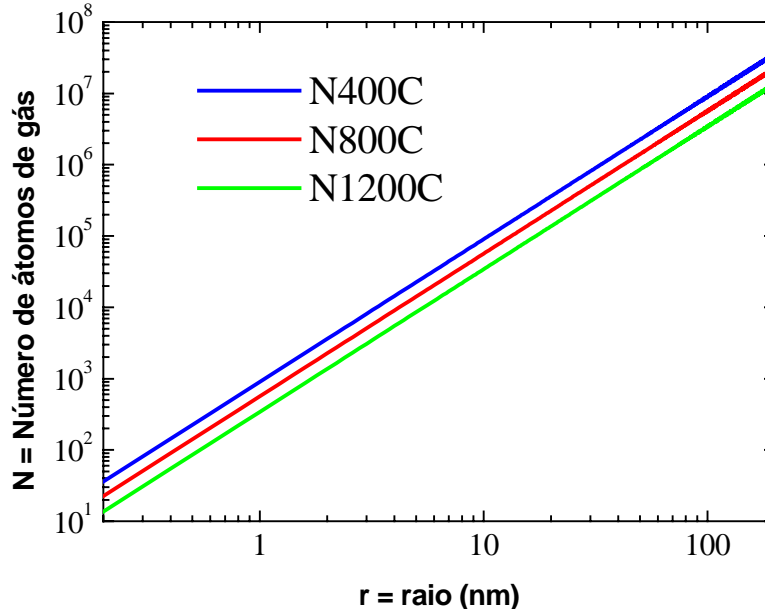


Figura 1.3: Número de átomos de gás, considerado como ideal em função do raio para as temperaturas indicadas.

Para um gás real com pressão p , o número de átomos N deverá ser menor e, portanto o volume dos átomos de gás é doravante importante. O uso da equação de gás ideal não é uma aproximação adequada, e as interações entre os átomos precisam ser consideradas. O fator de compressibilidade é assumido como $z > 1$ e N é reescrito como:

$$N(\gamma, r, T) = \frac{8\pi\gamma r^2}{3zkT} \quad (1.6)$$

$$\text{mas como } z = z(N, r, T), \quad (1.7)$$

temos então a equação transcendental (1.6). Para, então, calcular N o que se faz é tentar expressar o valor de z com base em modelos teóricos.

No caso do He, Trinkaus et al [34] expressaram z , em função do volume atômico na fase líquida v_l a uma dada temperatura T através do uso de uma equação semi-empírica do tipo:

$$v_{He_{LQ}} = 56 \times T^{-1/4} e^{(-0.145T^{3/4})} \quad (1.8)$$

que considerou potenciais interatômicos realistas [35].

Uma das aproximações mais utilizadas para os demais gases inertes é a dos autores Carnahan e Starling [36], que consideram os átomos de gás como esferas rígidas, deduzindo z como:

$$z = \frac{(1 + y + y^2 - y^3)}{(1 - y)^3} \quad (1.9)$$

sendo a variável y igual a:

$$y = \frac{1.84v_l}{4v}, \quad (1.10)$$

onde v é o volume atômico de gás, e v_l o volume atômico na fase líquida para uma dada temperatura T .

Os valores empíricos de v_l foram obtidos da literatura [35] com base em dados experimentais do volume atômico na fase líquida de gases inertes. A figura 1.4 apresenta os dados de v_l versus temperatura T para o caso específico do Ne [37].

Para facilitar foi realizada a interpolação polinomial indicada na mesma figura, a qual está representada pela linha que une os pontos:

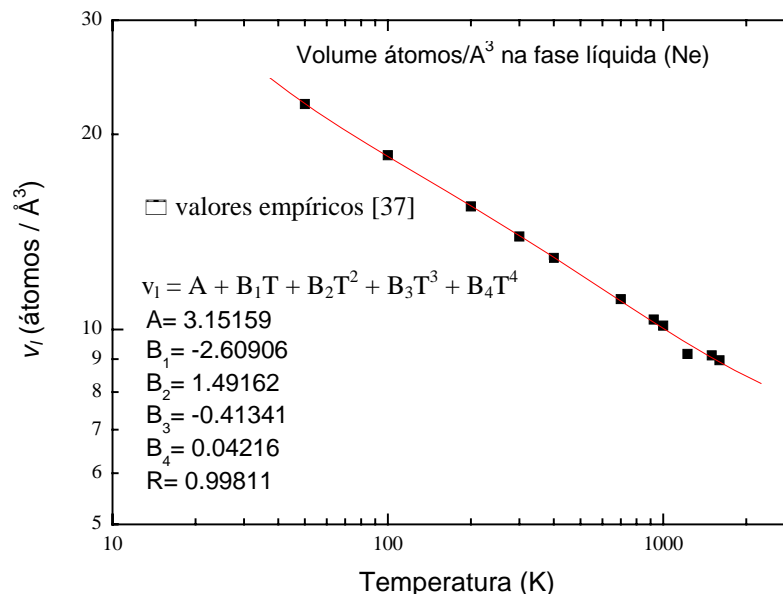


Figura 1.4: Volume dos átomos na fase líquida para Ne estimado com o uso da aproximação Carnahan et Starling.

Uma vez que estima-se v_l e portanto z , o número N de átomos de gás pode ser expresso através da equação 1.6.

Na figura 1.5 esta equação está expressa em termos de N , r e uma certa temperatura $T = 600^\circ\text{C}$, para o caso do Ne. O valor típico para a densidade de energia de superfície utilizado foi de $\gamma = 1 \text{ J/m}^2$ [33].

Observamos que o gás ideal é uma boa aproximação para o caso de raios grandes (maiores que 30 nm), porém não descreve de forma realista o número de átomos de gás, quando os raios são menores que 15 nm. Por exemplo, a diferença no número de átomos quando consideramos o gás real e ideal em se tratando de uma bolha de raio 10 nm chega a ser duas ordens de grandeza maior (escala logarítmica).

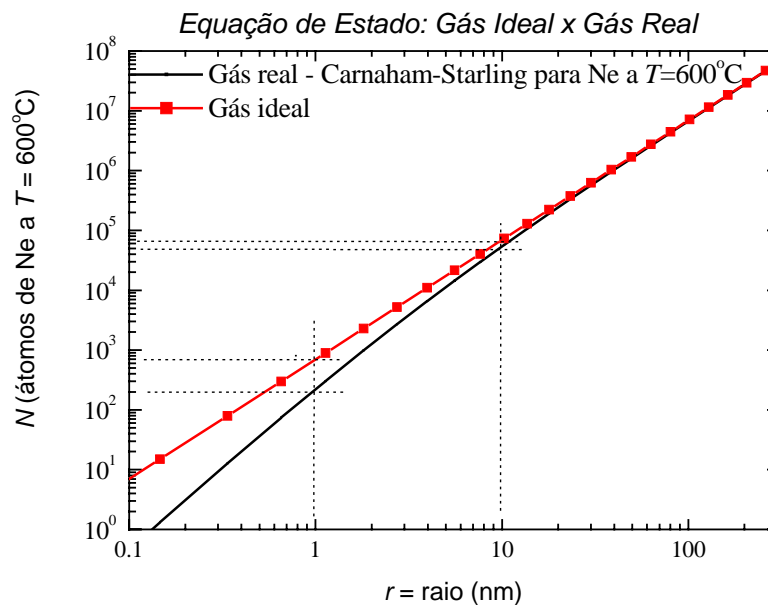


Figura 1.5: Aproximações de gás real e gás ideal para Ne, em função do raio das bolhas [37].

Logo, é importante considerar tais diferenças ao adotarmos uma aproximação de gás real e ideal, quando interpretarmos nossos resultados, pelos modelos aqui apresentados [34, 36].

1.4 Modelos para o crescimento de bolhas

Uma vez que as bolhas ou cavidades se formam, elas podem modificar seus tamanhos, em função de tratamentos térmicos, da presença de defeitos, da presença de átomos de gás, ou mesmo da falta deles, tensões na rede do material onde estão inseridas, etc.

Para tentar explicar os fenômenos de crescimento de bolhas em materiais alguns modelos são apresentados na literatura. Tais modelos são baseados em princípios termodinâmicos e cinemáticos e em observações experimentais. Dentre os mais conhecidos estão os denominados *Migração e Coalescência* (MC) e *Ostwald Ripening* (OR). Vamos, inicialmente, apresentar de modo sucinto cada um e, posteriormente comentar como alguns trabalhos usaram tais modelos para interpretar seus resultados.

1.4.1 Migração e coalescência

No mecanismo de coalescência, o movimento das bolhas ocorre através da migração dos átomos adjacentes à bolha. Na figura 1.6a, temos três movimentos diferentes que um átomo pode fazer para mudar sua posição (representado com a cor verde para a posição do átomo de cor branca). Um deles é a difusão do átomo pela superfície da bolha (D_s). Os outros movimentos podem ser dados pela difusão do átomo no interior da bolha, T_v (transporte através do vapor), ou pela rede que envolve a bolha, D_r (difusão pela rede).

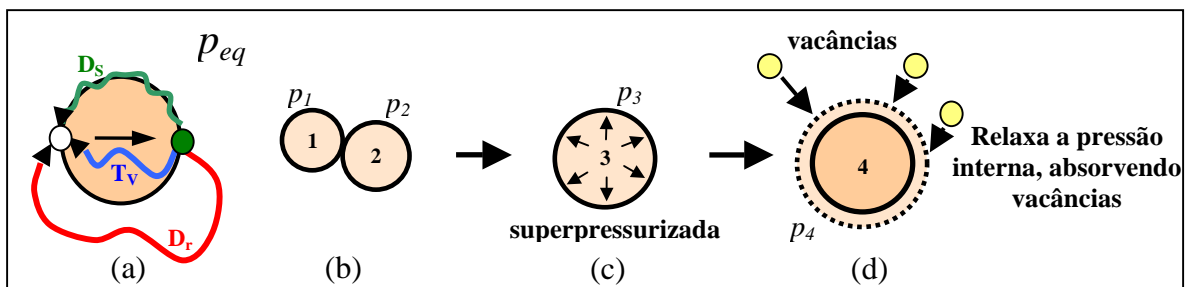


Figura 1.6 Esquema ilustrativo do mecanismo de crescimento das bolhas, Migração e Coalescência.

Uma vez que os átomos podem realizar tais movimentos de migração em torno de uma bolha, a mesma consegue se deslocar pela rede. Esse evento favorece o encontro entre

duas bolhas, como ilustrado na fig. 1.6b. A bolha de número 1 possui uma pressão interior p_1 e a de número 2 possui a pressão interior p_2 . O sistema (bolha e rede) está em equilíbrio termodinâmico quando as pressões interiores p_1 e p_2 são iguais à pressão exterior (p_{eq}). Ao se encontrarem as bolhas coalescem formando uma nova bolha (número 3) que está na figura 1.6c com uma pressão p_3 maior que a p_{eq} . A bolha de n° 3 está superpressurizada e para estabelecer o equilíbrio termodinâmico, essas pressões tendem a se igualarem. Isso só é possível quando a bolha superpressurizada relaxar a sua pressão interna, e a absorção de vacâncias presentes na rede (simbolizadas por átomos amarelos), é uma das possíveis alternativas, como ilustrada na figura 1.6d. Finalmente, a bolha aumenta seu tamanho (compare fig. 1.6c e fig. 1.6d), para restabelecer o equilíbrio termodinâmico. O crescimento das bolhas cessa quando a probabilidade de encontro entre elas se torna muito pequena.

1.4.2 Ostwald Ripening

No mecanismo Ostwald Ripening ocorre a emissão e absorção de átomos de gás e vacâncias. O mecanismo parte do princípio que o gás, as bolhas e as vacâncias estão distribuídos pela rede estabelecendo um gradiente de concentração de gás na matriz (Lei de Gibbs Tompson [38]). No esquema da figura 1.7 bolhas numeradas de 5 a 6 são mostradas, além dos átomos de gás simbolizados por pontos, enquanto as vacâncias são representadas por círculos de cor amarela.

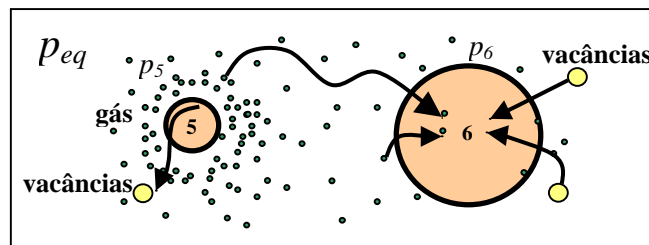


Figura 1.7 Esquema ilustrativo do mecanismo de crescimento das bolhas, Ostwald Ripening.

As bolhas possuem pressões no seu interior, iguais a p_5 e p_6 e fazendo um análogo com a distribuição de gás em torno das bolhas, podemos interpretar as figuras 1.7 e 1.8 conjuntamente. Observamos que a concentração de gás em torno da bolha 5, é maior do que em torno da bolha 6 (acompanhe o gradiente de concentração de gás na figura 1.8). Desse

modo o sistema não está em equilíbrio e a bolha de nº 5 tende a relaxar, igualando sua pressão p_5 à pressão de equilíbrio p_{eq} emitindo vacâncias do seu interior para o exterior. Por outro lado, a bolha de número 6 tem uma deficiência de gás ao seu redor, estabelecendo uma diferença de pressão interior e exterior. A bolha 6, precisa absorver vacâncias disponíveis na rede para igualar a pressão p_6 com a p_{eq} , como ilustrado na figura 1.7. Graças a esse movimento dos átomos de gás e das vacâncias, devido aos diferentes gradientes de concentrações na rede, as bolhas aumentam seus tamanhos através da absorção e emissão dos mesmos.

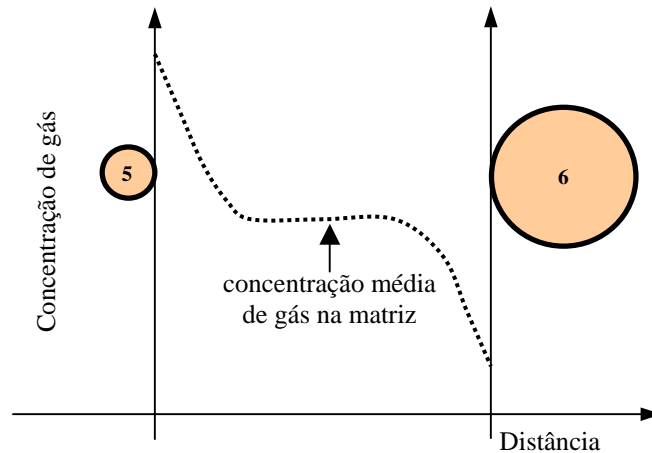


Figura 1.8: Esquema ilustrativo das diferentes concentrações de gás que envolve o crescimento de bolhas através do *Ostwald Ripening*.

Desde já cabe enfatizar que devido à dificuldade de comprovar experimentalmente tais hipóteses existem muitas controvérsias a respeito desses modelos e, em considerável parte dos trabalhos experimentais, os resultados obtidos até o presente não permitem resolvê-las.

1.5 Defeitos e bolhas

Como já mencionado um dos principais efeitos da implantação iônica é a formação de danos que modificam consideravelmente as propriedades mecânicas e eletrônicas do material. Esses danos poderão ser minimizados pela recombinação durante o próprio processo de implantação (tratamento térmico dinâmico). Ao se recombinarem, minimizam a energia do cristal, formando defeitos mais estáveis e por vezes estendidos [39]. Como vimos, esse fenômeno irá depender da natureza dos íons, da temperatura do substrato, da fluência, da energia e de tratamentos térmicos posteriores.

Em particular, a energia de implantação tem um papel extremamente importante, pois determina a profundidade, e conseqüentemente, a competição que existe entre a superfície da amostra e a camada ou região de defeitos.

A temperatura de implantação por sua vez tem um papel igualmente importante na formação das bolhas, cavidades e defeitos, já que a mobilidade das partículas implantadas e dos átomos do alvo é responsável pelos processos de modificação da microestrutura durante a implantação.

Descreveremos a seguir alguns aspectos que julgamos importante ressaltar para a caracterização dos defeitos gerados pela implantação.

1.5.1 Formação de defeitos

Quando a energia do íon incidente for transferida ao átomo do alvo, e a mesma exceder a energia de deslocamento, o átomo sairá da sua posição de equilíbrio para se tornar um intersticial, deixando por conseqüência um sítio vacante. Esse resultado, intersticial - sítio vacante, é conhecido como par de Frenkel. Ilustramos na figura 1.9 os átomos de uma rede cristalina periódica como círculos vazados, outros átomos que são diferentes dos átomos regulares dessa rede com círculos de cores diferentes (preto e cinza) e a vacância como um círculo de contorno pontilhado. Dessa forma o par de Frenkel está representado pelo número 1 na figura 1.9. O defeito nomeado como auto-interstício pode ser do mesmo átomo da rede (número 2 da figura), ou ainda ser um interstício de outro átomo presente (indicado pelo número 5, átomo de cor preta). Os números 3 e 4 indicam

átomos diferentes da rede ocupando o lugar de átomos regulares, assim denominados substitucionais. Tais defeitos, sozinhos ou agregados entre si, são denominados defeitos pontuais.

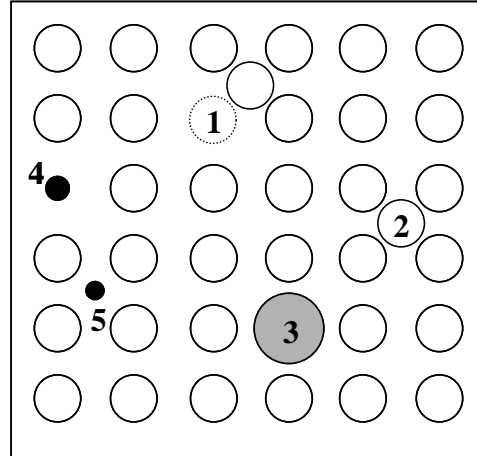


Figura 1.9: Defeitos pontuais criados em materiais cristalinos: (1) Par vacância-intersticial, (2) auto-interstício, (3) e (4) substitucionais, (5) interstício de outro elemento [40].

Os gases inertes por serem insolúveis em matrizes sólidas preferem precipitar podendo formar precursores. Tais precursores são átomos de gás agregados a uma vacância ou mais, capazes de migrar e formar um embrião estável. A partir da formação de um embrião ou bolha de gás, desde que existam condições necessárias para que o mesmo não se dissolva, a tendência é que ele absorva novas vacâncias e ou novos átomos e cresça seu tamanho (podendo obedecer aos mecanismos de crescimento anteriormente mencionados).

As bolhas também são consideradas defeitos da rede cristalina, e podem estar preenchidas com gás ou vazias, quando são comumente chamadas de cavidades.

Dentre os defeitos mais estáveis ou comumente chamados de estendidos, temos a categoria dos defeitos em cadeia ou linear. Essa estrutura de defeito foi primeiramente descrita por Takeda et al. [41] como consequência do aumento da temperatura durante tratamentos térmicos de amostras de Si irradiadas. O surgimento de estruturas de defeitos em cadeia pode ser nomeado defeitos do tipo $\{311\}$ ou do tipo haste (*rod-like*) quando estão alongados na direção $[110]$ e inseridos entre planos (311) . Na figura 1.10a, mostramos uma rede periódica de átomos onde um dos canais do Si cristalino (visão hexagonal, no plano (110)) é evidenciado. As setas chamam a atenção para uma cadeia de

átomos que deforma a periodicidade da rede (sendo vista com coordenação diferente de 6). Essa cadeia é nomeada de defeito do tipo $\{311\}$ por estar situada na direção $[110]$, inserida entre os planos (311) do cristal, como mostrado na figura 1.10b.

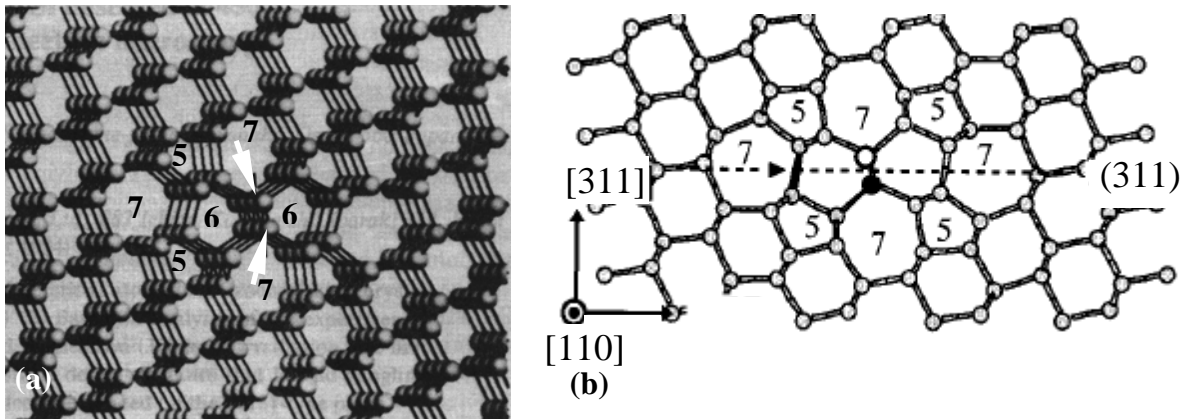


Figura 1.10: Defeito do tipo $\{311\}$ destacado em uma rede cristalina de átomos de Si. Adaptado de [41].

Os defeitos do tipo $\{311\}$ são igualmente definidos na literatura como do tipo fita (advindo do termo em inglês *ribbon-like*) devido ao seu aspecto semelhante a de um bastonete bidimensional. Defeitos do tipo fita são supostos de derivar dos defeitos do tipo roda. Esse conceito concorda com a hierarquia de defeitos estendidos, na qual a energia de formação dos defeitos fita é conhecida por estar entre a energia de formação dos do tipo roda e os laços de discordâncias [42].

A inserção de uma cadeia de átomos extra na rede cristalina ou a falta da mesma, se estendendo a longas distâncias, são caracterizados como discordâncias. São defeitos estendidos e distorcem as ligações atômicas na vizinhança imediata. Na figura 1.11 evidenciamos a falta de um plano de átomos que distorce os arredores do defeito. A área destacada com setas na figura 1.11 é chamada de coração da discordância.

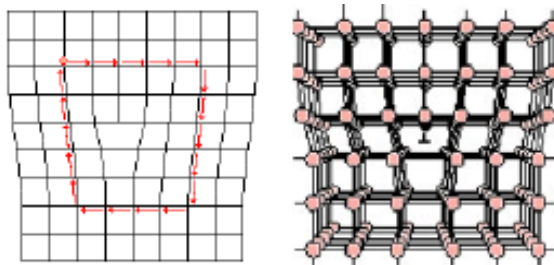


Figura 1.11: Defeito do tipo discordância.

CAPÍTULO 2 – *Métodos experimentais*

Neste capítulo serão descritas as técnicas utilizadas para a preparação e caracterização das amostras estudadas na presente tese. Durante todo o estudo, foram utilizadas lâminas de Silício comercial do tipo n com orientação (100), crescidas pelo método de Czochralski, e com resistividade tipicamente de 1-2 Ω .cm.

As implantações dessas amostras foram realizadas no implantador de 500 kV do laboratório de implantação iônica da UFRGS (LII-UFRGS). As amostras foram termicamente acopladas em um porta amostras que permite variar a temperatura do material durante a implantação.

As implantações por imersão das amostras em um plasma foram realizadas no laboratório de metalurgia física da Universidade de Poitiers – França.

No LII-UFRGS os tratamentos térmicos foram realizados em forno convencional até temperaturas de 1100°C, com as amostras inseridas em tubo de quartzo mantido em vácuo de 10^{-7} mTorr.

A análise da região dos defeitos foi realizada pela técnica de Retroespalhamento Rutherford Canalizado (sigla em inglês RBS/C, *Rutherford Backscattering Spectrometry/Channeling*), em montagem experimental, que permite uma varredura ao longo do plano (100) e passando pelos planos cristalográficos (100) e (110), para orientação com os canais da amostra [43].

A caracterização microestrutural foi feita através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (sigla em inglês TEM, *Transmission Electron Microscopy*), com amostras preparadas em visão planar (PTEM) e transversa (XTEM), de modo a analisar a profundidade de implantação, a caracterização dos diversos tipos de defeitos, bem como a formação ou não de bolhas de gás associadas às regiões danificadas.

A determinação da concentração relativa do gás neônio foi feita através da técnica de dispersão de raios X característicos em comprimento de onda (sigla em inglês WDS, *Wavelength Dispersive Spectroscopy*) utilizando a microssonda marca CAMECA, no laboratório de geologia da UFRGS. Também determinamos o perfil de concentração de Ne nas nossas amostras através da técnica de detecção do recuo elástico (da sigla em inglês,

ERD, *Elastic Recoil Detection*) feita na Universidade de Utrecht – Holanda. Nas amostras implantadas a diferentes T_i , que apresentaram bolhas, a forma e o tamanho médio das mesmas também foi investigado pela técnica de incidência de raios X em ângulos rasantes (sigla em inglês GISAXS, *Grazing Incidence Small Angle X ray Scattering*) facilidade presente no *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) - França.

Neste capítulo vamos descrever todos os procedimentos experimentais evidenciando por um lado os princípios e mecanismos físicos das mesmas e, por outro, como os resultados podem ser obtidos e dar informações características a respeito do nosso sistema.

2.1 – Implantação iônica

2.1.1 Aspectos gerais da técnica

Em 1954, Schockley, descreve pela primeira vez um novo método para se introduzir átomos dentro de um substrato: a implantação iônica [44]. Essa técnica é muito utilizada nos dias de hoje, no processamento de diversos materiais e muito difundida no estudo de semicondutores para modificar e estudar suas propriedades. A técnica consiste em bombardear um material com íons de um determinado elemento químico, em energias variáveis, desde kilo-eletronvolts (keV) a alguns mega-eletronvolts (MeV).

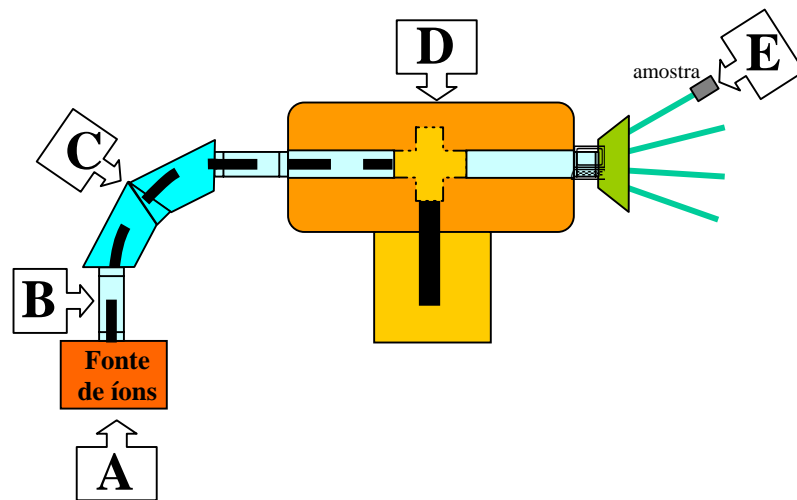


Figura 2.1: Esquema de um equipamento para implantação iônica, onde os íons são gerados (A), extraídos através da aplicação de um potencial (B), selecionados (C), acelerados (D), e finalmente implantados na amostra (E).

2.1.1.1 Geração dos íons

A geração desses íons com uma determinada energia, tanto para implantação como para análise por feixe de íons, é feita através da injeção de gás ou evaporação de material sólido dentro de uma fonte aquecida a altas temperaturas (fonte de íons A, na figura 2.1). Os íons são extraídos através da aplicação de um potencial (parte B da figura 2.1) e são injetados para dentro de um eletroímã, indicado por C na figura 1. Nesse estágio, somente íons com uma determinada carga/massa serão defletidos em um ângulo bem definido e

serão, na etapa seguinte, acelerados por um potencial uniformemente distribuído dentro de um tubo linear (veja parte D da figura 2.1).

2.1.1.2 Trajetória dos íons

O valor do potencial de aceleração é definido em relação à energia final desejada para os íons que incidirão sobre o alvo. Todo o processo ocorre em alto vácuo e os íons são focalizados na forma de um feixe cilíndrico com alguns milímetros de diâmetro. Um sistema de deflexão por campos elétricos permite a varredura vertical e horizontal na superfície da amostra, enquanto o fluxo e a homogeneidade dos íons são monitorados através de uma dupla de copos de Faraday localizados na câmara de implantação (E na figura 2.1).

2.1.1.3 Perfil de implantação

O feixe de íons é colimado e incide na amostra penetrando na superfície do material. Ao longo da trajetória os íons perdem sua energia pelo processo de choque com os átomos do alvo. Como consequência podem deslocar esses átomos e criar danos na estrutura do material bombardeado [45,46].

Podemos, basicamente, considerar a perda de energia (dE/dx) em dois casos: colisões elásticas e colisões inelásticas.

As elásticas ocorrem, sobretudo na região de mais baixas energias, entre o íon incidente e os núcleos dos átomos do alvo, conhecidas por perda nuclear (ou poder de freamento nuclear) $(dE/dx)_{\text{Nuclear}}$, e se caracterizam pela transferência de energia cinética entre os íons e os átomos do alvo. Esse é o mecanismo responsável pelo deslocamento dos átomos na rede, levando a produção de danos.

Colisões inelásticas acontecem entre o íon que incide e o sistema eletrônico dos átomos do alvo e denomina-se perda eletrônica de energia (ou poder de freamento eletrônico) $(dE/dx)_{\text{Eletrônico}}$ e, como resultado, temos a excitação, a ionização e a transferência de elétrons no alvo. Esse mecanismo torna-se dominante na região de altas energias do projétil.

Portanto a perda de energia do íon incidente na amostra pode ser descrita por:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{Nuclear} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{Eletrônico} \quad (2.1)$$

A distância total que viaja um íon desde a sua entrada pela superfície do material alvo até o seu repouso é chamado de alcance (R). Numa profundidade perpendicularmente à superfície, terá o máximo de íons implantados e uma distribuição em geral seguindo um perfil gaussiano [47]. Assim, o número de átomos em função dessa profundidade pode ser descrito por:

$$N(x) = N_{\max} \exp - \left[\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right], \quad (2.2)$$

onde:

$N(x)$ = concentração de átomos a uma profundidade x no alvo (átomos/cm³);

N_{\max} = concentração de átomos no máximo da distribuição (átomos/cm³);

R_p = alcance projetado (cm); e

ΔR_p = largura à meia altura (cm).

A distribuição total é dada pelo número de átomos implantados por cm²:

$$\Phi = \int_0^{+\infty} N(x) dx, \quad (2.3)$$

onde Φ é o fluxo de íons incidentes.

2.1.2 Detalhes experimentais dos implantadores

As amostras foram implantadas utilizando um implantador de íons de 500 kV (HVEE500) disponível no laboratório de implantação iônica do Instituto de Física da UFRGS. A pressão mantida na câmara de implantação foi menor que 10⁻⁶ Torr e a densidade de corrente durante as implantações, foi mantida em 0.5 µA/cm².

O equipamento apresenta também um porta amostra que permite realizar implantações desde temperatura ambiente até 600°C.

2.2 – Implantação por imersão a plasma

2.2.1 Aspectos gerais da técnica

A implantação iônica por imersão a plasma (*Plasma Based Ion Implantation-PBII*) é uma tecnologia mais recente, alternativa às tecnologias convencionais de implantação. Abrem-se vários campos de aplicações comparando-se a uma tecnologia de implantação mais clássica. Por exemplo, nos permite colocar em evidência as interações entre um meio ionizado e a superfície de um material, fazer implantações em geometrias e formas das amostras que não podem ser feitas em implantadores convencionais [48], etc. Em comparação com as técnicas usuais de implantação apresenta as seguintes vantagens:

- procedimento não direcional (pode-se implantar objetos tridimensionais),
- implantação em energias de poucos keV,
- pulsos curtos não permitindo o aquecimento do alvo, acarretando uma temperatura de tratamento controlável (baixa).

A técnica, porém, apresenta desvantagens, tais como a baixa precisão da dose implantada e uma larga distribuição em energia dos íons implantados, contrastando com a implantação convencional que nos permite doses bem estabelecidas e energias definidas de implantação.

2.2.2 Detalhes experimentais do equipamento

Na figura 2.2 apresentamos uma descrição das partes do reator de implantação a plasma (da sigla em inglês TAPIIR *Thermally Assisted Plasma Ion Implantation reactor* [49-50]) facilidade que foi utilizada no *laboratoire de metallurgie physique* da Universidade de Poitiers (França):

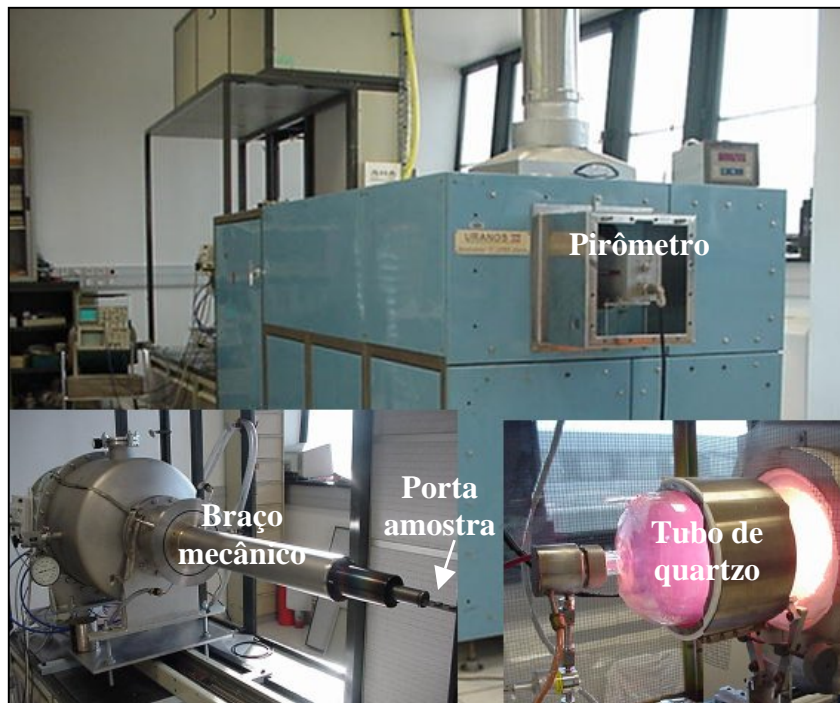


Figura 2.2: Reator TAPIIR presente no laboratório de Poitiers.

O reator é composto das seguintes partes (em detalhe, na foto da figura 2.3):

- Um tubo de quartzo; esse tubo pode suportar diversas temperaturas de implantação variando desde a temperatura ambiente até um máximo de 1000°C.
- A amostra, de dimensões 2 x 1.5 cm, é colocada no porta amostra e introduzida no tubo de quartzo com a ajuda de um braço mecânico, de modo a situá-la na região central do forno, onde a temperatura pode ser controlada.
- A temperatura da amostra é medida por um pirômetro ótico. Por ser uma técnica de medida sem contato físico a mesma não perturba o campo térmico do material do alvo.

Na figura 2.3, detalhamos algumas características em um esquema do aparelho:

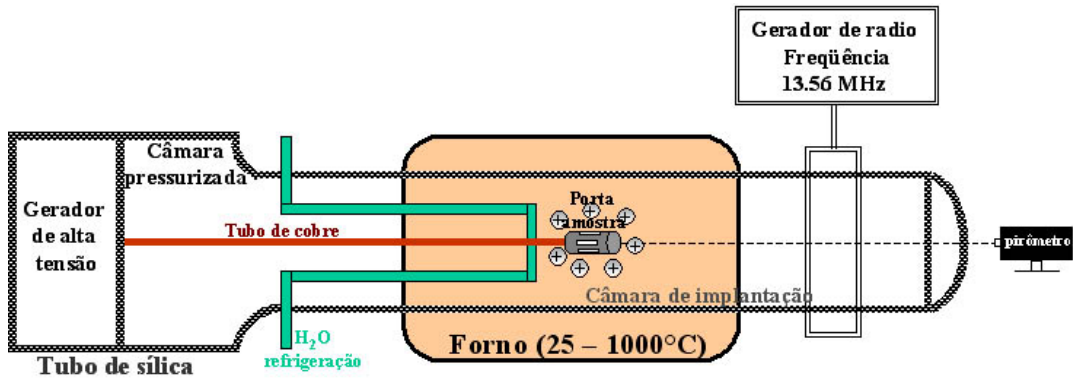


Figura 2.3: Esquema bidimensional do princípio do reator TAPIIR.

Na montagem, o gerador de alta tensão pulsada é comandado por um controle que permite modificar a tensão, a duração dos pulsos, a freqüência de repetição e a duração da experiência. A tensão pode variar desde 5 a 60 kV, a duração da impulsão desde 1 a 50 μ s e uma corrente máxima de 50 A. Este gerador está montado em uma câmara que é revestida por um sistema de circulação de água para refrigeração. A câmara então é pressurizada, onde o tubo de cobre uma vez inserido, permite a polarização da amostra na tensão negativa. Uma vez que a amostra foi polarizada, na tensão negativa $V(t)$, a mesma afasta os elétrons (fig. 2.4a) e forma um ganho de íons ao seu redor como ilustrado na figura 2.4b:

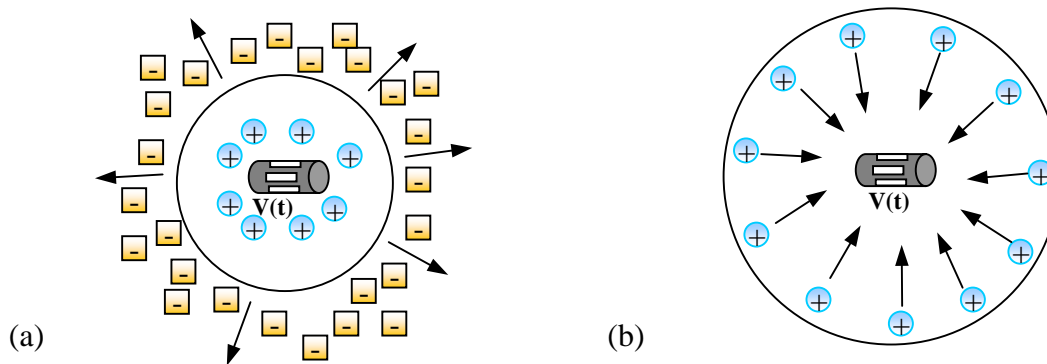


Figura 2.4: polarização da amostra em tensão negativa, repelindo os elétrons e formando um ganho de íons em torno da amostra situada no porta amostra.

Para gerar os íons do material a ser implantado usamos um outro gerador. Esse é o gerador de plasma por excitação de rádiofreqüência indicado na figura 2.3, composto de um oscilador em quartzo e um amplificador. O oscilador em quartzo oscila a uma freqüência de

13,56 MHz, podendo ser amplificada até 60 W para gerar o plasma. A potência de saída máxima é de 2 kW. Na figura 2.3 ainda é possível notar uma janela de quartzo, que permite a medida da temperatura da amostra por um pirômetro.

2.3. Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos $\leq 1100^{\circ}\text{C}$ foram realizados em fornos convencionais, em Porto Alegre e em Poitiers.

O tratamento térmico realizado à mais alta temperatura, 1250°C foi realizado no *Centre Genie Eletrique de Lyon* (CEGELY-França). O forno é induzido por rádiofreqüência (JIPELEC), dedicado especialmente a tratamento térmicos de Si e SiC. Os parâmetros tais como a temperatura do tratamento e a duração foram fixadas em 1250°C durante 30 minutos, com uma rampa de aquecimento de 40°C/s em ambiente de Ar de alta pureza.

2.4 – Análise por feixe de íons: espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford

2.4.1 Aspectos gerais da técnica

Na técnica de Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (da sigla em inglês RBS, *Rutherford Backscattering Spectroscopy*), temos a colisão entre íons leves de alta energia (em geral H^+ , He^+ ou He^{++}) e núcleos atômicos pesados. A interação pode ser descrita como uma colisão elástica baseada nos conceitos de física clássica. A secção de choque nesses eventos é muito pequena e, como consequência, a maioria das partículas penetra para o interior do alvo sendo muito baixa a probabilidade de haver uma partícula retroespalhada em ângulos maiores que 90° . Para um dado número de íons incidentes, o número de partículas retroespalhadas depende fortemente da densidade volumétrica de átomos no alvo e da secção de choque diferencial de espalhamento do sistema íon-alvo. Por exemplo, para um feixe típico de He com energia de 1 a 2 MeV, apenas 1 em 10^4 partículas é retroespalhada.

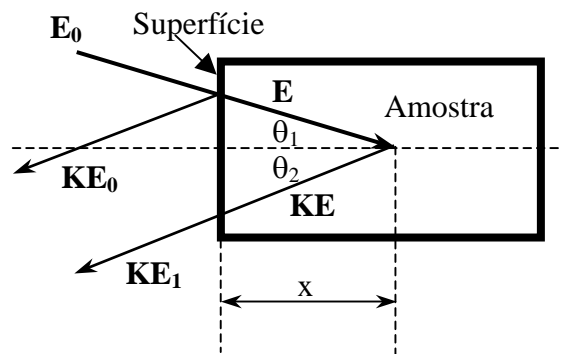


Figura 2.5: Diagrama esquemático ilustrando o princípio da técnica de RBS.

Supondo que um feixe de partículas, a uma dada energia inicial E_0 , incida sobre a superfície de um material (veja a figura 2.5), então partículas desse feixe serão retroespalhadas diretamente da superfície do material com uma energia KE_0 [51], onde: K : é o fator cinemático (transferência de energia do íon incidente para o núcleo atômico do alvo numa colisão elástica de dois corpos conservando *momentum* e energia: $K = E_1/E_0$).

Se o retroespalhamento não ocorrer na superfície, podemos então descrever a profundidade em que ocorreu o mesmo como:

$$x = \frac{\Delta E}{[S]}, \quad (2.4)$$

onde:

$\Delta E = E_x - KE_0$ é a variação de energia entre as partículas retroespalhadas no interior do alvo e na superfície.

S é a perda de energia das partículas incidentes durante o caminho de entrada e saída no alvo, e considerando ainda a geometria da medida, podendo ser escrita como [51]:

$$[S] = \left(\frac{K}{\cos \theta_1} S|_{E_0} \right) + \left(\frac{1}{\cos \theta_2} S|_{E_x} \right), \quad (2.5)$$

onde:

θ_1 e θ_2 são os ângulos de incidência e de espalhamento do feixe de íons, $S|_{E_s}$ é a perda de energia dos íons incidentes calculada sobre o caminho de entrada e de saída.

No experimento, o valor de E_x é o parâmetro que determinamos experimentalmente, e assim calcula-se ΔE e o fator perda de energia $[S]$, para então inferir a profundidade x . A amostra pode ser orientada em relação ao feixe, e então a medida pode ser realizada em relação ao mesmo em direções aleatória ou canalizada.

2.4.2 Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford em direção canalizada

A técnica de RBS/C é um experimento onde a direção do feixe incidente no material é alinhada ao eixo de um canal ou de um plano cristalino do alvo. Se as direções do feixe e do cristal da amostra forem escolhidas aleatoriamente têm-se um espalhamento chamado randômico (semelhante ao que aconteceria se o feixe incidisse sobre um alvo amorfo). Na figura 2.6a mostra-se uma representação pictórica de como o íon veria esse alvo "amorfo". Se o feixe incidir paralelamente a um plano cristalino do material a canalização é dita planar (fig. 2.6b). E finalmente quando a incidência acontece com o eixo de um canal cristalino, a canalização é dita axial (fig. 2.6c):

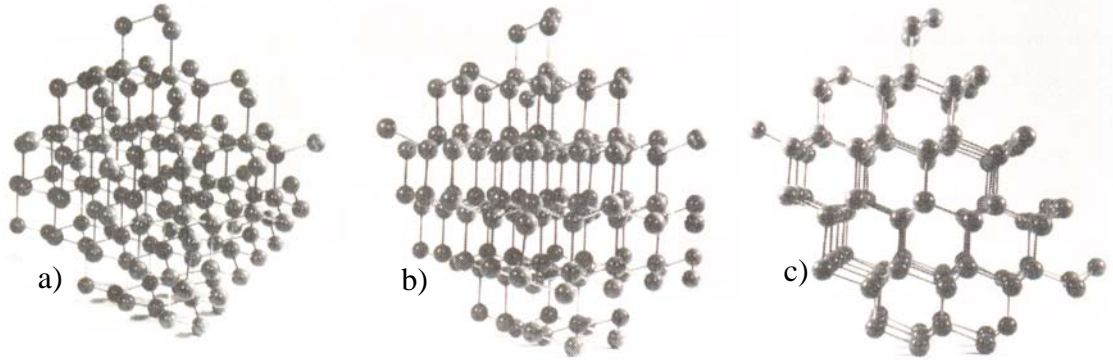


Figura 2.6. Configuração atômica de uma rede cristalina do tipo diamante vista em três direções: (a) aleatória, (b) planar e (c) axial [52].

O resultado do alinhamento é uma queda expressiva no número de íons retroespalhados em comparação com o espectro obtido numa direção aleatória (orientação semelhante à de um alvo amorfo). Uma das principais aplicações dessa técnica é a medida do perfil de danos em função da profundidade, quantidade expressa em termos da fração de íons decanalizados (χ) que é proporcional à densidade de danos no alvo [52]:

$$\chi = \frac{H_c}{H_r}, \quad (2.6)$$

onde:

H_c é a altura do espectro canalizado, e H_r altura do espectro obtido em direção aleatória. Quando χ tende a um valor nulo, isso representa uma amostra idealmente sem defeitos. Se $\chi = 100$ teríamos uma amostra totalmente defeituosa, a qual nos referimos como amorfa.

2.4.3 Detalhes do equipamento

A análise por feixe de íons (RBS/C) foi utilizada usando-se o acelerador Tandetron de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. O Tandetron do LII-UFRGS permite análises de materiais em regiões próximas da superfície até profundidades de aproximadamente 1 μm . A precisão angular do goniômetro é de 0.01° e o procedimento para realizar o experimento é simples a partir do conhecimento do material alvo. Baseia-se na fixação da amostra sobre um goniômetro, para que então seja possível alinhar os eixos cristalográficos do alvo com a direção do feixe. No caso da amostra alvo ser Silício (100)

sabemos que a direção do feixe incidente será perpendicular ao plano (100), portanto a direção do feixe será [110]. Os resultados podem ser interpretados em função dos gráficos de medidas de RBS/C, semelhantes ao RBS, ou seja, contagens (normalizadas) *versus* canal, energia ou ainda profundidade. Na figura 2.7 ilustramos um espectro de RBS nas direções canalizada (●) e aleatória (□):

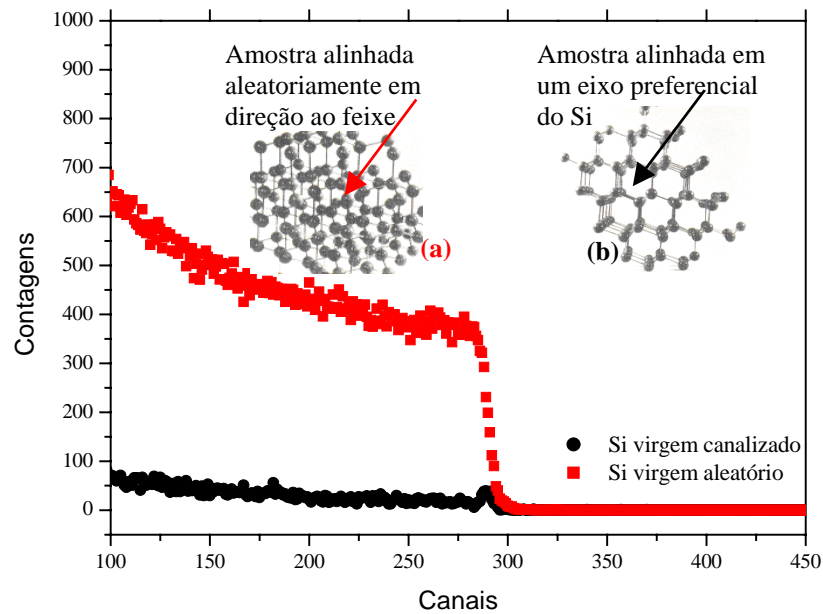


Figura 2.7: Espectro típico de RBS obtido tanto em direção aleatória (a) quanto em canalizada (b).

Usando as necessárias calibrações pode-se ter a forma também bastante usual de contagens *versus*, energia ou profundidade.

2.5 Detecção por recuo elástico - ERD

A quantidade de Ne presente em algumas amostras foi investigada pela técnica de detecção por recuo elástico. A análise por essa técnica usa íons pesados de alta energia, o que permite detectar elementos a grandes profundidades, tornando essa técnica uma das únicas para perfilar elementos médios e pesados. A técnica usa um feixe primário de íons de Cu^{8+} com energia de 50 MeV acelerados no acelerador van de Graff (tandem 6.5 MV) disponível na Universidade de Utrecht (Holanda) [53-54]. Nessa particular montagem experimental o feixe incide sobre a superfície da amostra em um ângulo de 20° (incidência rasante). As partículas arrancadas da amostra são detectadas numa câmara de gás (detector) colocada formando um ângulo de 35° com relação à direção do feixe incidente na amostra. Na entrada do detector é colocado um filtro tal que bloqueie algumas partículas que não são de interesse e que, uma vez detectadas, aumentariam a complexidade do espectro medido (veja o esquema da figura 2.8).

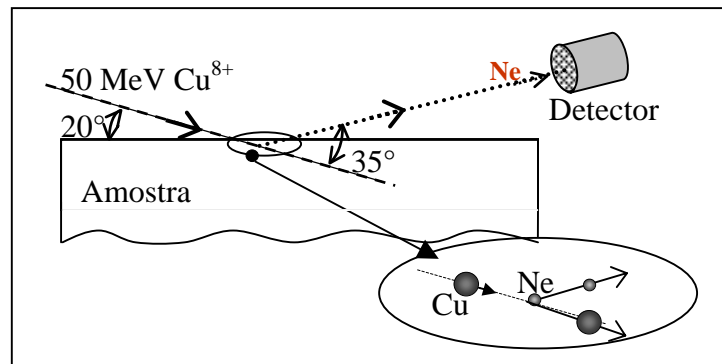


Figura 2.8: Esquema do arranjo experimental numa análise por ERD.

Um exemplo típico de um espectro obtido da medida de uma amostra implantada com Ne, à fluência de 5×10^{16} ions/cm², à temperatura de 900°C, está representado na figura 2.9. Além do pico que nos remete a porcentagem de Ne existente na amostra, temos comparativamente um pequeno pico que diz respeito ao Oxigênio que se encontra na amostra. Esse perfil de O evidencia a resolução em profundidade da medida.

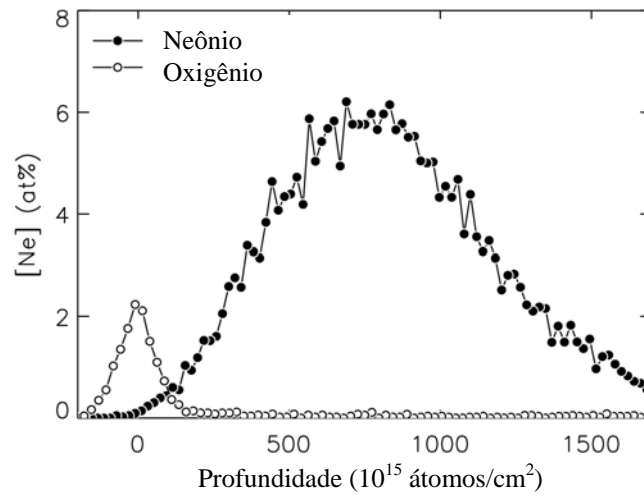


Fig. 2.9: Medida de ERD mostrando um típico perfil da concentração de Ne num alvo de Si.

2.6 – Microscopia eletrônica de transmissão

2.6.1 Aspectos gerais da técnica

Para a análise das estruturas em materiais, utiliza-se bastante a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão, que tem como principal característica a grande resolução baseada no pequeno comprimento de onda dos elétrons [55,56]. Um esquema genérico de produção e aceleração de elétrons num equipamento de TEM é apresentado na fig. 2.10, onde os elétrons são produzidos graças ao aquecimento de um filamento no vácuo, passando por um colimador e então acelerados através de uma diferença de potencial em direção a abertura do anodo. A focalização dos elétrons produz um cruzamento em C:

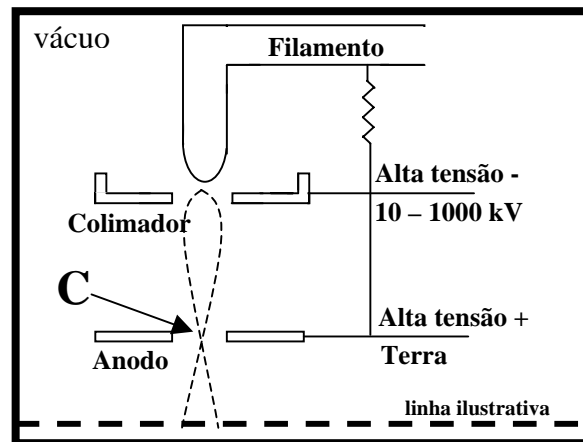


Figura 2.10: Esquema do filamento emissor de elétrons e da focalização no anodo.

A partir do ponto C, o feixe é defletido por lentes eletromagnéticas (primeira e segunda lentes condensadoras no esquema da figura 2.11), de maneira parecida ao que acontece com a luz no microscópio óptico.

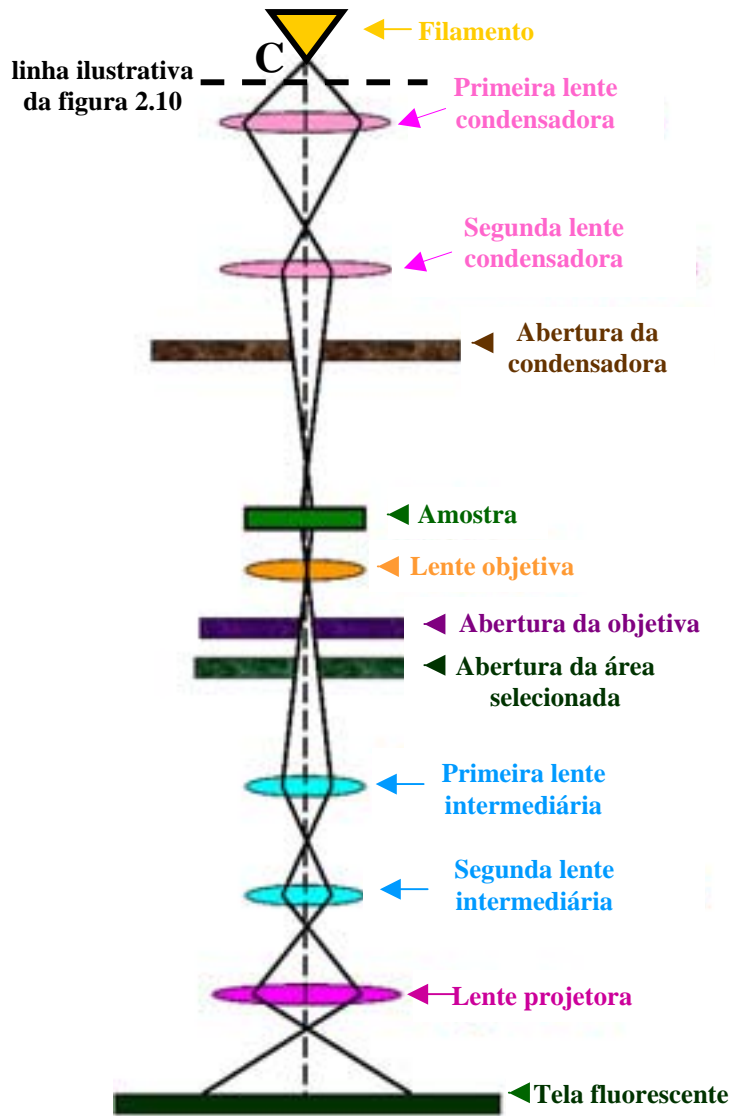


Figura 2.11: Esquema do microscópio eletrônico de transmissão.

A abertura da lente condensadora focaliza o feixe de elétrons no plano do objeto (amostra), e a objetiva permite colimar o feixe para a formação da imagem. A imagem é ainda ampliada pelas lentes intermediárias e projetora que finalmente produzem a imagem e a projetam numa tela fluorescente ou filme fotográfico. A espessura da amostra deve estar entre 500 e 1000 Å para permitir uma boa análise.

2.6.2 Formação da imagem

O feixe de elétrons incidente sobre a amostra deve ser coerente, tanto do ponto de vista espacial como temporal. A interação dos elétrons com os átomos da amostra fornece duas componentes: a componente do feixe transmitida (φ_T) e a componente de feixe espalhada pelos átomos encontrados na matriz da amostra (φ_E). Pela conservação de energia sabemos que $\varphi_{\text{total}} = \varphi_T + \varphi_E$ (figura 2.12a).

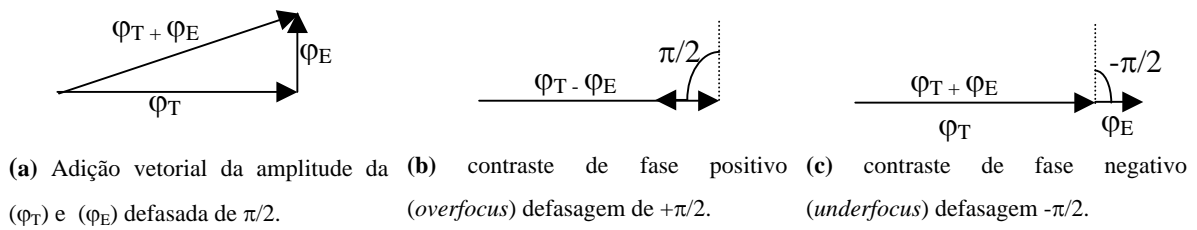


Figura 2.12: Componentes do feixe incidente ao interagir com a amostra.

Utilizando a componente transmitida do feixe combinada com a componente espalhada obtemos uma diferença de fase, veja o esquema da figura 2.12b-c. Ao mudar o foco da lente objetiva uma variação adicional na fase resulta numa diferença de fase positiva: *overfocus* (fig. 2.12b), ou negativa (*underfocus*) (fig. 2.12c), dependendo da soma vetorial entre as amplitudes das ondas transmitidas e espalhadas.

A figura 2.13 mostra, para ilustrar essas duas condições (*overfocus* e *underfocus* nas figuras 2.13a-b, respectivamente) de uma mesma amostra: amostra Si implantado com Ne a fluência de 5×10^{16} ions/cm² com a amostra mantida a uma temperatura de 600°C durante a implantação.

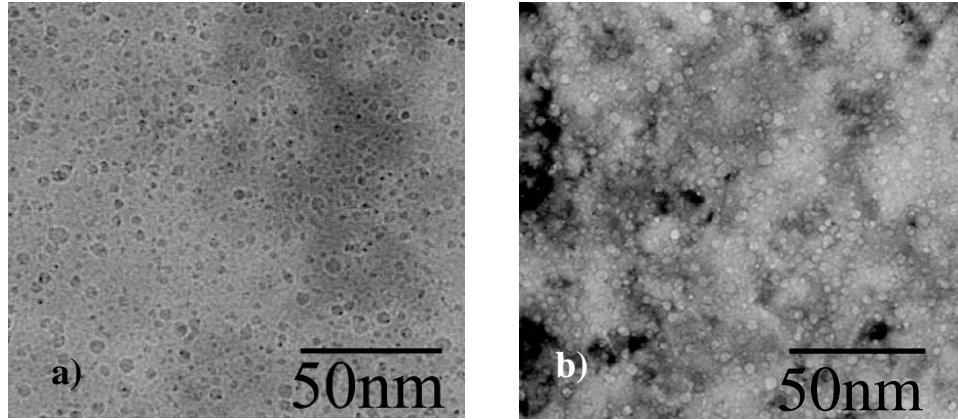


Figura 2.13: Imagem (a) *overfocus*, bolhas pretas com bordas brancas e (b) *underfocus*, bolhas brancas com bordas pretas no Silício.

Quando as condições são tais que a imagem é formada majoritariamente pela componente transmitida, temos o que se chama de imagem de campo claro. Nesse caso a amostra é orientada de tal maneira que somente uma família de planos cristalográficos satisfaz a lei de Bragg, e então o feixe transmitido e o correspondente feixe espalhado emergem da amostra, e selecionamos somente o feixe transmitido. A imagem de campo claro utiliza a lente objetiva para bloquear a componente de feixe de elétrons espalhados a grandes ângulos, dando origem assim a um contraste dito como contraste de fase.

Já a imagem de campo escuro acontece quando é selecionado um feixe espalhado, em especial, que obedece à lei de Bragg, com ângulos de espalhamento entre 1° e 2° , e a formação da imagem está associada ao contraste de difração [57]. A abertura da lente objetiva é usada para formar uma imagem, onde regiões de grande deformação próximas de defeitos contrastam fortemente. Desde que a amostra esteja orientada de maneira que a difração ocorra para ângulos maiores que os de Bragg, a intensidade média da imagem é baixa. Por outro lado, em regiões próximas do defeito, o campo local de deformação pode trazer os planos cristalinos a uma posição tal que a difração ocorra na condição de Bragg. Isto leva a um aumento da intensidade da imagem em regiões próximas ao defeito com respeito à intensidade média da imagem.

Na figura 2.14 estão exemplificadas as condições de campo claro e campo escuro para uma amostra de Si implantada com Ne a uma baixa fluência, 2×10^{15} ions/cm² após um tratamento térmico à 900°C durante 30 minutos. Percebemos que a imagem de campo claro

evidencia os defeitos do tipo laços de discordâncias (fig 2.14a) em contraste escuro. Quanto ao campo escuro, em (fig 2.14b) notamos que esses mesmos defeitos estão mais claramente definidos, mas a intensidade média da imagem é mais baixa.

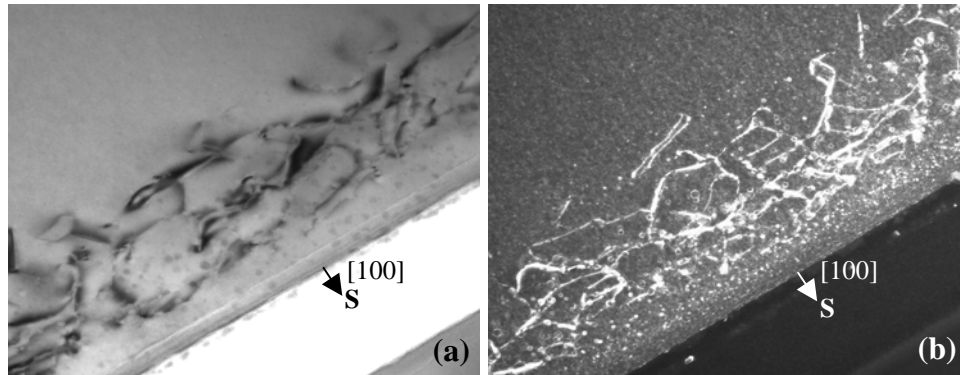


Figura 2.14: Imagem (a) Campo claro, representado por discordâncias escuras e (b) Campo escuro, onde as discordâncias se destacam claras no Silício.

2.6.3 Preparação das amostras para TEM

Como é bem reconhecido na comunidade de pesquisadores que utilizam a técnica de microscopia eletrônica de transmissão a preparação de amostras requer exaustivo trabalho, até que estejam adequadas para possibilitar imagens de qualidade. Duas são as principais possibilidades: visões planar e transversa.

2.6.3.1 Preparação da amostra em visão planar

A amostra será preparada de maneira que a direção de incidência do feixe de elétrons é perpendicular a superfície da amostra. Nessa análise podemos tirar maiores informações sobre a densidade de defeitos nas amostras (fig. 2.13). Para isso, um corte da amostra em forma de disco é feito utilizando-se basicamente uma ponta de um cortador ultra-sônico. O esquema da figura 2.15 ilustra esse corte, e o disco resultante deve conter 3 mm de diâmetro. A linha tracejada nos discos ilustra a área de interesse que deve ser preservada, para a posterior observação por TEM.

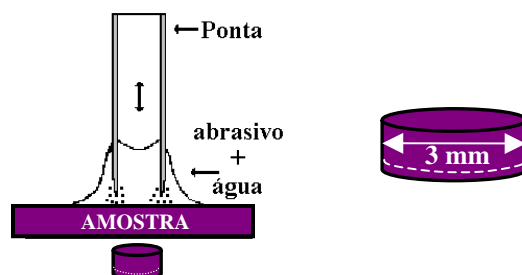


Figura 2.15: Ilustração do corte ultrassônico de uma amostra na visão planar.

Após obter esse disco da amostra, vamos colar o mesmo sobre um suporte e começamos a afinar a amostra com o uso de uma lixa e uma politriz giratória (esquema da figura 2.16) até a amostra atingir uma espessura de $100\ \mu\text{m}$.

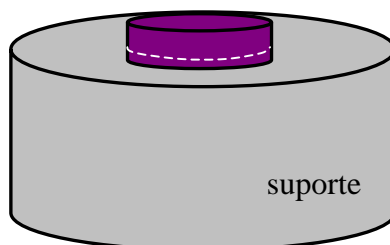


Figura 2.16: Ilustração da amostra sobre um suporte em vidro, antes do afinamento na politriz giratória.

Após atingir em média $100\ \mu\text{m}$, o passo posterior é o de abaular o centro da amostra através de um braço mecânico dotado de um disco de cobre giratório na direção perpendicular a da amostra, acabando por formar uma cunha na mesma como mostrado na figura 2.17. O processo de polimento através do uso de feltros e pastas adiantadas diretamente na cunha gerada pelo disco de cobre é realizado até a amostra atingir em média $10\ \mu\text{m}$ ou ficar transparente a luz.

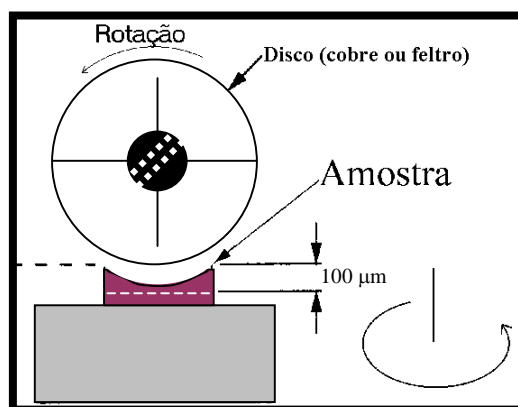


Figura 2.17: Esquema de abaulamento na preparação de uma amostra para TEM. Adaptado de [58].

Ao atingir 20 a 10 μm de espessura no centro dessa cunha, o passo seguinte é o uso do desbaste iônico para perfurar a amostra como ilustramos no esquema da figura 2.18a. Nessa etapa utilizamos duas fontes de gás Argônio que bombardeiam a ângulos rasantes a região mais fina da amostra até furá-la como mostra a figura 2.18b. Finalmente na fig. 2.18c mostramos uma visão superior da região, a qual para permitir uma boa análise e imagem deve ter espessuras de aproximadamente 500 a 1000 Å em torno do furo ocasionado pelo desbaste iônico.

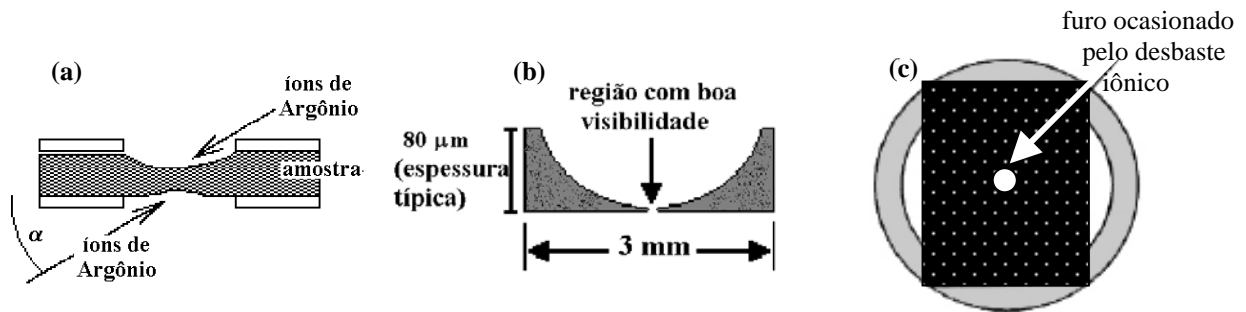


Figura 2.18: Ilustração do polimento realizado através do desbaste iônico: (a) configuração do desbaste iônico na amostra; (b) visão lateral do furo ocasionado pelo desbaste; (c) visão superior do polimento.

Durante a análise no microscópio eletrônico de transmissão de uma amostra na visão planar, por se tratar de a amostra ser Si crescido na orientação (100), vamos estar observando os átomos no seu devido eixo de zona ou direção cristalográfica [100], dispostos como ilustrado na figura 2.20a, cujo exemplo da imagem de difração é indicada na fig. 2.19b.

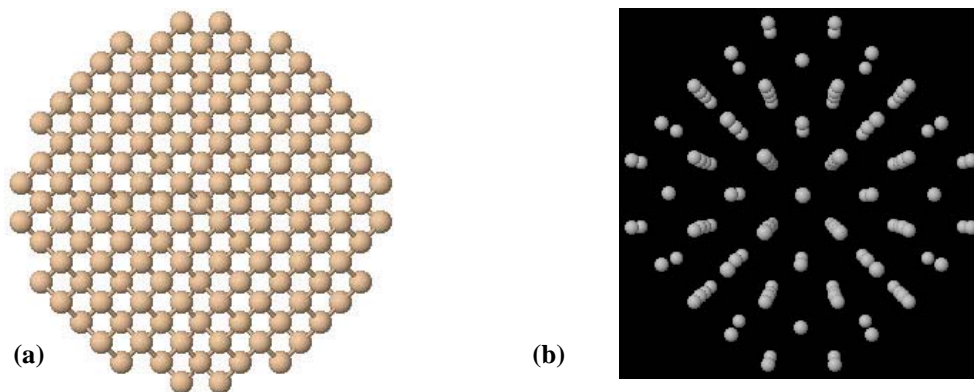


Figura 2.19: (a) disposição atômica do Si orientado na direção [100]; (b) Respectiva imagem ilustrando a difração gerada pelos átomos dispostos como indicado na letra (a).

2.6.3.2 Preparação da amostra em visão transversa

Nessa configuração, a direção de incidência do feixe é considerada paralela à superfície da amostra (do inglês *cross-section* = XTEM). Nessa configuração a amostra pode ser investigada em profundidade, sendo colocada em evidência a superfície da mesma (fig. 2.14). Com o uso de uma ferramenta diamantada cortamos duas lâminas da amostra implantada e colamos as faces implantadas como vemos na figura 2.20:

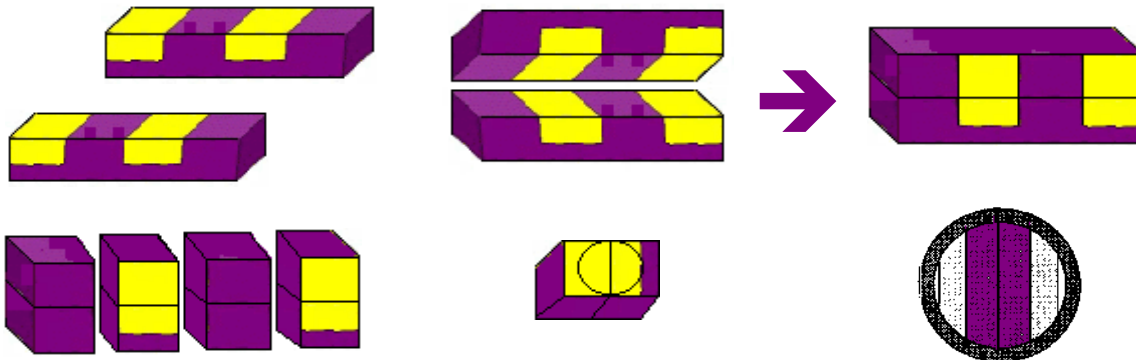


Figura 2.20 Seqüência de passos na preparação da colagem das amostras preparadas na configuração transversa.

Uma vez obtido o disco indicado na figura 2.15 obtido através do corte ultrasônico, colamos o mesmo num suporte de vidro (como ilustramos na figura 2.16), iniciando o polimento que começa primeiro em um dos lados desse disco, pela politriz giratória e lixas até a nossa amostra atingir 200 μm . Um processo de polimento com feltros e pastas diamantadas é usado deixando a primeira superfície plana. A amostra deve atingir um bom polimento, que significa não apresentar ranhuras nessa superfície (sendo chamada de superfície “espejada”). Em seguida descolamos a amostra do substrato, e colando a superfície espejada em contato com o substrato, inicia-se o polimento do segundo lado, que segue do mesmo modo que na preparação da visão planar indicada anteriormente.

Outro método de afinamento das amostras consiste na utilização de um sistema de três pés micrométricos (tripode) e uma politriz para o polimento. Essa preparação foi utilizada na Universidade de Poitiers, e se caracteriza por ser mais simples que o polimento precedente apresentado. Nesse processo reduzimos a espessura da amostra que é colada

sobre um suporte de vidro anexado ao tripode (figura 2.21 ilustra o esquema desse equipamento). As seguintes etapas foram realizadas:

- Regular a altura dos pés do tripode a fim de obter um plano entre os dois pés micrométricos e o suporte de vidro que atua como um terceiro pé para o tripode (veja o ajuste dos pés micrométricos e do suporte de vidro – diferença 400 μm).
- Cola-se a amostra sobre o suporte de vidro.
- Polimentos sucessivos com discos de SiC de espessura de grãos variando de 15, 9, 6, 3, 1 e 0.5 μm . Na primeira face objetivamos uma superfície espelhada e completamente polida. Aqui a amostra deverá conter uma espessura de 200 μm .
- Descolamos a amostra do substrato mergulhando-a em acetona para limpeza e colamos a face espelhada em contato com o suporte de vidro;
- Segue-se novamente o polimento dando seqüência aos discos na sua respectiva ordem, desde 15 atingindo-se a espessura da amostra em torno de 150 μm ; (aceleração da politriz de 120 RPM).

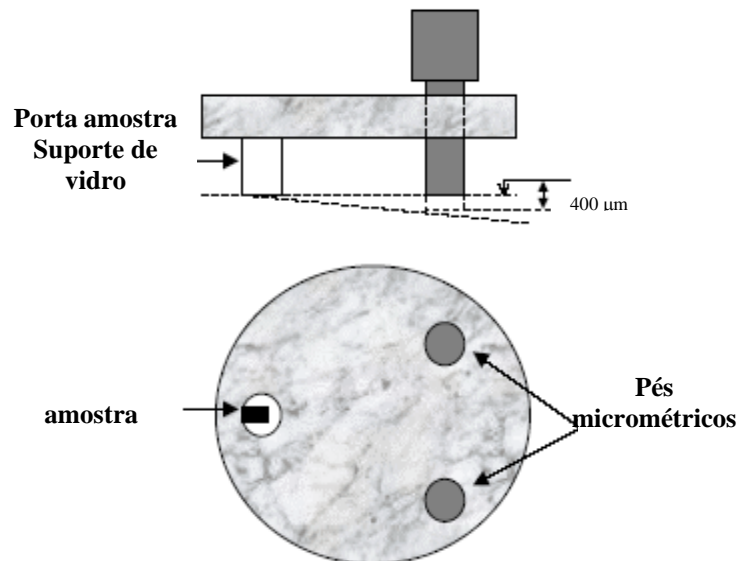


Figura 2.21: Esquema do princípio do polimento utilizado em Poitiers, através de um tripode;

- Disco de 9 até a espessura de 100 – 90 μm (aceleração da politriz de 90 RPM).
- Disco de 6 atingindo a espessura de 60 μm (60 RPM).
- Disco de 3 μm até a espessura de 30 μm (30 RPM).
- Disco de 1 μm atingindo-se a espessura de 10 – 15 μm (10 RPM)

Disco de 0.5 μm , para se obter o polimento final, evitando qualquer ranhura na face espelhada. Descolamos a amostra novamente na acetona.

- Colamos a amostra sobre um anel de cobre para em seguida fazer o desbaste iônico (veja figura 2.22);

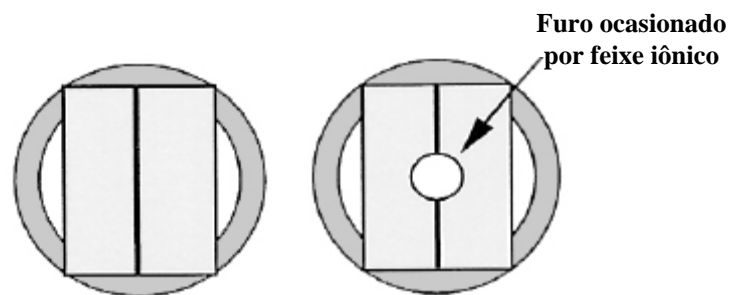


Figura 2.22: Exemplo ilustrativo de uma amostra XTEM antes e após o polimento iônico.

Através do uso do tripode, tanto amostras em visão planar quanto transversa podem ser preparadas num processo relativamente simples e que permite a preparação de várias amostras no mesmo dia.

2.6.4 Característica dos equipamentos de TEM

Como anteriormente mencionado a evolução da microestrutura foi estudada pela análise de amostras em visão planar e transversa, usando o microscópio eletrônico de transmissão JEOL 2010 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, operando a 200 kV. No *Laboratoire de Metallurgie Physique* da Universidade de Poitiers – França, foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão JEOL 200 CX, operando a 200 kV.

2.7 – Dispersão em comprimento de onda

2.7.1 Aspectos gerais da técnica

A técnica de dispersão em comprimento de onda permite compararmos a intensidade da emissão dos raios X característicos das linhas K_{α} , ou eventualmente de outras linhas, emitidos por um certo elemento, ao incidirmos um feixe de elétrons com uma dada energia sobre o mesmo [59,60]. Na figura 2.23, ilustramos a incidência de elétrons e a emissão do raio X característico a partir da excitação da camada K de um núcleo eletrônico:

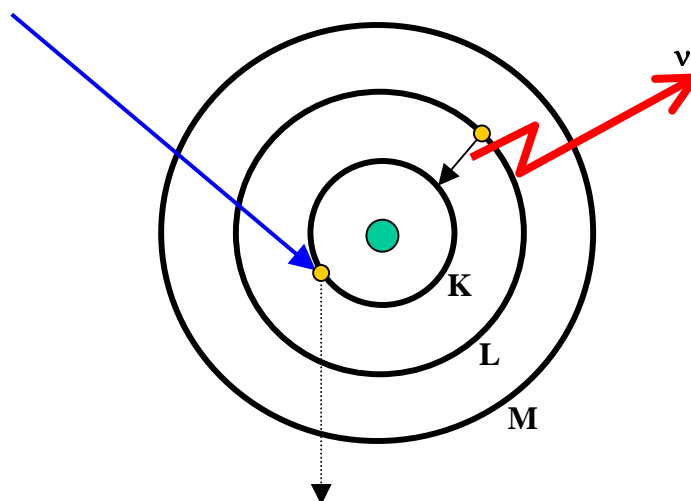


Figura 2.23: Ilustração da emissão de raio-X característico da camada K de um núcleo eletrônico, pela incidência de um feixe de elétrons.

Com o uso de uma microsonda eletrônica os raios X característicos emitidos (ν) são detectados e dependendo dos elementos que constituem a amostra e da energia do feixe (tipicamente entre 1 e 50 keV), são excitadas as linhas K, L ou M. O número de fótons e a correspondente energia dos raios-X são detectados em dois modos: i) espectrometria de raios-X por dispersão em energia (EDS) e ii) espectrometria de raios-X por dispersão em comprimento de onda (WDS).

A análise da composição é efetuada pela comparação da linha de cada elemento na amostra pesquisada com a mesma linha em uma amostra padrão com composição conhecida. Na figura 2.24 mostramos os espectros de emissão de raios X característicos,

para as linhas K_{α} do Ferro com o uso do EDS e do WDS, que evidenciam as faixas de energia correspondentes [63].

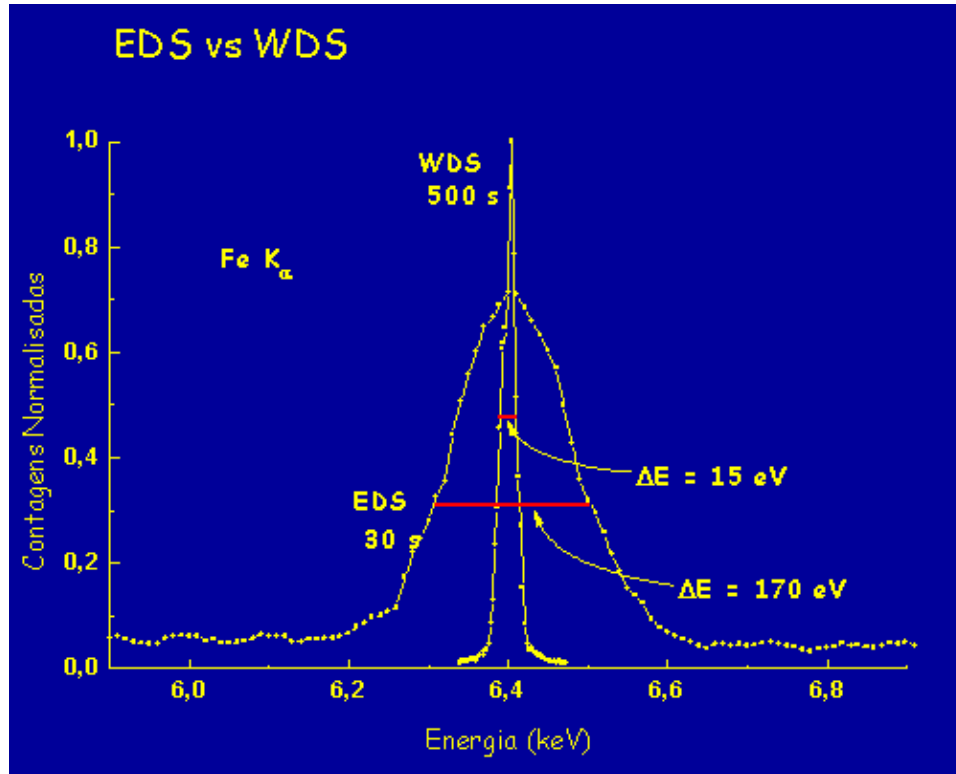


Figura 2.24: Espectro de emissão de raios X característicos [61].

No nosso trabalho utilizamos a técnica de WDS para quantificar o gás Ne implantado nas nossas amostras.

2.7.2 Detalhes do equipamento

Os dados experimentais foram obtidos usando a microsonda eletrônica da CAMECA SX 50, equipada de quatro espectrômetros de dispersão em comprimento de onda, facilidade instalada no Centro de Petrologia e Geoquímica da UFRGS [61]. As condições analíticas utilizadas foram: tensão de aceleração do feixe de elétrons de 5 keV; diâmetro de 10 μm e corrente de 100 nA. O espectro de energia dos raios-X emitidos foi obtido usando um cristal TAP (da sigla em inglês *Thallium Acid Phthalate crystal*) (com posição centrada nas linhas K_{α} do Ne) no modo contagens estatísticas de 30 segundos, em passos de 0.489 eV.

2.8 – Espalhamento de raios-X em incidência de ângulo rasante

2.8.1 Aspectos gerais da técnica

Em algumas situações a técnica TEM não permite definir univocamente diferenças entre estruturas e obter precisão nas dimensões de aglomerados e defeitos. Neste sentido, muitos são os trabalhos na literatura que mostram que, uma vez bem definido por TEM as questões de um particular sistema em análise, uma outra técnica pode fornecer resultados complementares mais precisos. Muitas são as técnicas de absorção, transmissão e reflexão de raios-X que se adequam a esse contexto. Entre elas a de espalhamento de raios-X em incidência de ângulo rasante, GISAXS. Por ser mais recente, já que ela foi desenvolvida a partir do meio dos anos 80, e praticamente não é utilizada no nosso meio, por isso vamos apresentá-la com um pouco mais de detalhes.

2.8.2 Espalhamento de raios-X a ângulo rasante

A técnica consiste basicamente em fazer incidir um feixe de raios X, formando um ângulo rasante (α) com a amostra, o que acarreta um maior caminho percorrido pelos raios na superfície do material, aumentando a interação desse feixe incidente com zonas que estejam na superfície ou enterradas com composição heterogênea. Um esquema ilustrativo é mostrado na figura 2.25:

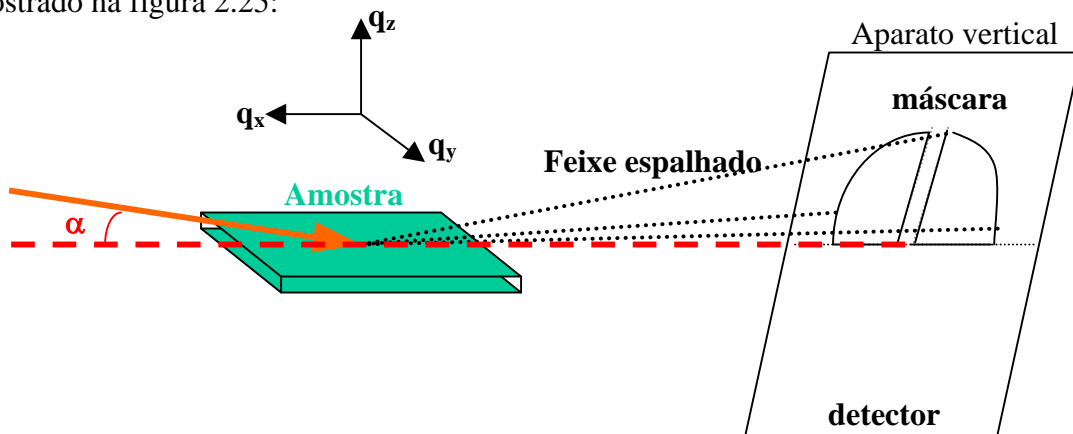


Figura 2.25: Espalhamento dos raios X, a partir da incidência rasante de um feixe de raios X.

Esse feixe atinge uma profundidade que chamaremos de z_0 na amostra:

$$z_0 = \frac{\lambda\sqrt{2}}{4\pi} \left[\sqrt{(\alpha_i^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - \alpha_i^2 + 2\delta \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

onde δ e β descrevem a dispersão e a absorção do Si [62]. Dependendo do ângulo (α) de incidência do feixe (com comprimento de onda $\lambda = 0.124$ nm), vamos atingir diferentes profundidades da amostra. Por isso escolhemos um $\alpha = 0.4^\circ$ o que garantiu a penetração do feixe de raios X na amostra de Si com profundidade de 580 nm. Os feixes transmitido e espalhado foram mapeados por um aparato vertical do feixe (indicada na figura 2.26) e a intensidade espalhada foi coletada com um detector CCD bidimensional.

Esses raios X ao interagirem com o material da amostra sofrerão um fenômeno de espalhamento ao redor do feixe transmitido. Um feixe espalhado emerge devido às heterogeneidades da densidade eletrônica encontrada no material em estudo [63,64]. Desse modo, a técnica se torna muito sensível permitindo o estudo de nano-objetos que difundem, estudando as diferentes intensidades de espalhamento emitidas por eles. Essa técnica permite obter informações sobre a forma dos objetos que espalham, seu tamanho, distribuição em tamanho e a organização no material.

Na figura 2.26 mostramos um exemplo para o espalhamento a partir de um objeto que apresenta uma densidade eletrônica diferente daquela do material hospedeiro (Si no nosso caso). Representamos o vetor de espalhamento (\vec{k}_{esp}) e o de transmissão (\vec{k}_{inc}), onde o ângulo formado entre esses dois vetores é indicado como 2θ .

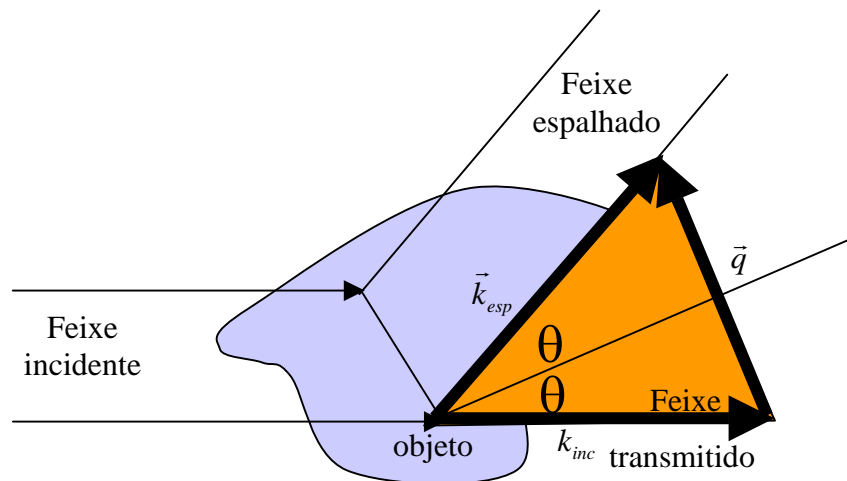


Figura 2.26: Espalhamento de uma onda por um objeto e os vetores de espalhamento e de transmissão.

Para o valor de \vec{q} , vetor entre os feixes espalhado e transmitido, podemos escrever a seguinte equação:

$$\left| \frac{\vec{q}}{2} \right| = \text{sen } \theta |\vec{k}_{\text{esp}}| = \text{sen } \theta |\vec{k}_{\text{inc}}| = \text{sen } \theta \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (2.8)$$

$$|\vec{q}| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen } \theta, \quad (2.9)$$

Na figura 2.27 o espalhamento é mostrado em função dos ângulos formados entre o feixe incidente e o espalhado em vista lateral (α_{inc} , α_{esp}), e em vista superior ($2\theta_{\text{inc}}$, $2\theta_{\text{esp}}$) e as respectivas direções x, y e z:

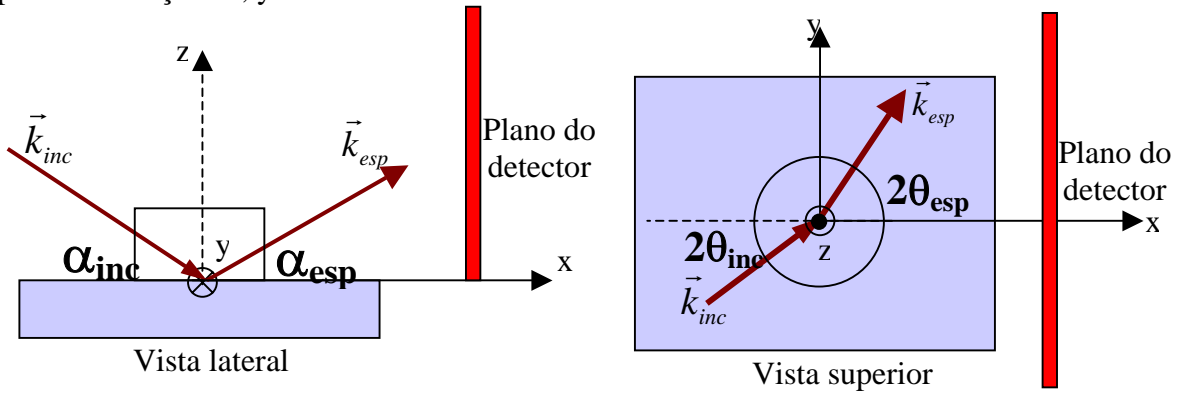


Figura 2.27: Geometria do espalhamento central em ângulo rasante - vista lateral e superior.

Explicitando q em função de x, y e z:

$$\vec{q} = \begin{pmatrix} \vec{q}_x = \vec{k}_{\text{esp}-x} - \vec{k}_{\text{inc}-x} = (\cos \alpha_{\text{esp}} \cdot \cos 2\theta_{\text{esp}} - \cos \alpha_{\text{inc}} \cdot \cos 2\theta_{\text{inc}}) \vec{u}_x \\ \vec{q}_y = \vec{k}_{\text{esp}-y} - \vec{k}_{\text{inc}-y} = (\cos \alpha_{\text{esp}} \cdot \text{sen } 2\theta_{\text{esp}} - \cos \alpha_{\text{inc}} \cdot \text{sen } 2\theta_{\text{inc}}) \vec{u}_y \\ \vec{q}_z = \vec{k}_{\text{esp}-z} - \vec{k}_{\text{inc}-z} = (\text{sen } \alpha_{\text{esp}} - \text{sen } \alpha_{\text{inc}}) \vec{u}_z \end{pmatrix}, \quad (2.10)$$

e considerando $2\theta_{\text{inc}}=0$, teremos para $\text{sen}(2\theta_{\text{inc}}) = 0$ e $\text{cos}(2\theta_{\text{inc}}) = 1$, teremos para q a seguinte expressão:

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} 0 \\ 2\theta_{\text{esp}} \vec{u}_y \\ (\alpha_{\text{esp}} + \alpha_{\text{inc}}) \vec{u}_z \end{pmatrix}, \quad (2.11)$$

considerando que α_{inc} , α_{esp} e $2\theta_{\text{esp}}$ sejam muito pequenos.

Logo, a expressão para o espalhamento (intensidade) que depende diretamente das características morfológicas (forma, tamanho, distribuição em tamanho dos objetos que causam o espalhamento, estejam eles na superfície ou numa camada), pode ser escrita para um objeto como :

$$P(q) = F(q) \times F^*(q) = |F(q)|^2 \quad (2.12)$$

proporcional a
quadrado do
intensidade
módulo
espalhada
do fator de forma
 $I(q)$

onde N objetos que espalham serão descritos como :

$$I_{total}(q) \propto \sum_{i=1}^N P_i(q) \quad (2.13)$$

e $P(q_i)$ caracteriza a forma e o tamanho do objeto i . O sinal do espalhamento pode ser isotrópico ou apresentar sinais em alguma direção específica, nos informando, portanto sobre a distribuição, forma e tamanho dos objetos que sofrem espalhamentos. A informação quantitativa do padrão de GISAXS bidimensional foi corrigido para os efeitos de refração, transmissão e absorção (maiores detalhes nas referências [63,65]), e os gráficos foram extraídos por integração de uma área do espectro de setores a $\pm 45^\circ$, veja um exemplo típico de um espectro obtido de uma amostra de Si implantada com íons de Ne a uma fluência de 2×10^{16} íons/cm² com a temperatura de implantação de 250°C, na figura 2.28:

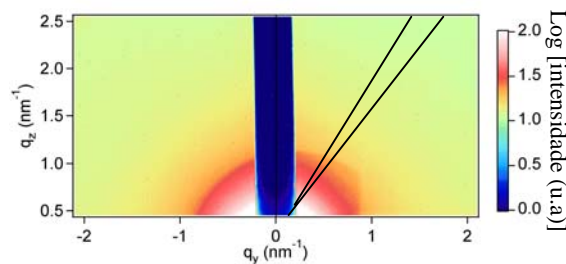


Figura 2.28: Típico espectro do espalhamento dos raios-X coletados no aparato vertical após interagir com a amostra Si implantado com Ne.

A análise do espectro obtido é então realizada através da comparação com simulações de espectro, possibilitando obter a melhor descrição para os pontos experimentais. De um corte à 45° desse espalhamento GISAXS bidimensional, um exemplo

comparativo entre os dados experimentais e a simulação da amostra descrita acima, pode ser vista na figura 2.29.

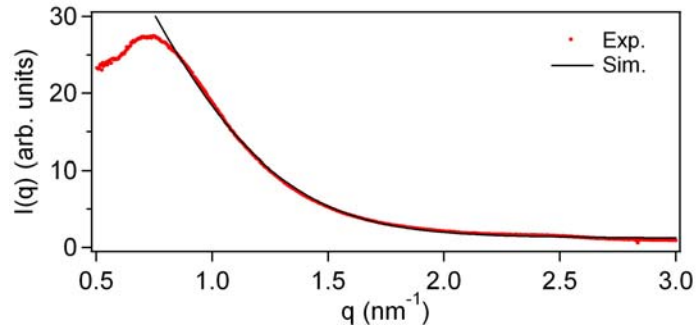


Figura 2.29: Pontos experimentais com os ajustes teóricos supondo uma distribuição log-normal.

Esse estudo complementar simulado é feito para cada espectro, onde são inferidos tamanhos e formas aos objetos espalhadores, já que a intensidade leva em conta fatores de forma.

A partir dos espectros de espalhamento dos raios-X e da integração de uma pequena área desse espectro (como indicado na figura 2.28), as informações a respeito dos objetos que espalham são dadas em função do ângulo de incidência escolhido. Na figura 2.30 um exemplo típico da frequência dos objetos encontrados em função dos seus respectivos tamanhos (dado em diâmetros nesse caso) para os ângulos $0,22^\circ$, $0,30^\circ$ e $0,4^\circ$.

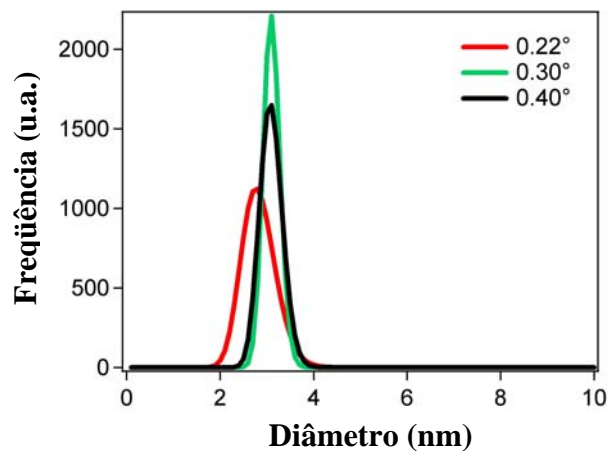


Figura 2.30: Frequência dos objetos espalhadores dos raios-X incidentes, em função dos seus tamanhos.

2.8.3 Detalhes do equipamento presente no ESRF

As medidas de GISAXS mencionadas aqui foram conduzidas no *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) em Grenoble – França, na linha de feixe D2AM. A energia dos fótons incidentes foi de 8.59 keV e o tamanho do feixe na amostra foi de 0.5 x 0.1 mm². O ângulo de incidência utilizado foi fixado em $\alpha_i = 0.4^\circ$, garantindo que a penetração do feixe de raios X na amostra de Si foi de 580 nm. Os feixes transmitido e espalhado foram mapeados por um aparato vertical do feixe e a intensidade espalhada foi coletada com um detector CCD bidimensional localizado a 570 nm atrás da amostra. A informação quantitativa do padrão GISAXS bidimensional foi corrigido para os efeitos de refração, transmissão e absorção [63,65], e os gráficos foram extraídos por integração de setores a $\pm 45^\circ$.

CAPÍTULO 3 – *Implantação de Ne em Si a baixas temperaturas*

Nesse capítulo apresentaremos os resultados obtidos do estudo sistemático da implantação de Ne em amostras de Si com diferentes temperaturas e fluências. Desse modo, quatro secções guiarão nossa apresentação:

3.1 Temperatura de implantação de 25°C até 350°C

Diferentes fluências desde 1×10^{15} até 5×10^{16} Ne⁺/cm²,

3.2 Temperatura de implantação $T_i=250^\circ\text{C}$

Baixas fluências 1×10^{15} – 7×10^{15} Ne⁺/cm²,

3.3 Temperatura de implantação $T_i=250^\circ\text{C}$

Altas fluências 1×10^{16} – 5×10^{16} Ne⁺/cm², e

3.4 Discussão geral dos resultados.

assim separadas, com o intuito de facilitar a leitura desse capítulo.

3.1 Temperaturas de implantação $25^\circ\text{C} \leq T_i \leq 350^\circ\text{C}$ e fluências 1×10^{15} – 5×10^{16} Ne⁺/cm²

3.1.1 Amostras como implantadas

As implantações das amostras realizadas à $T_i=25^\circ\text{C}$ para as fluências $1 \times 10^{15} \leq \phi \leq 5 \times 10^{15}$ Ne/cm² foram analisadas pela técnica de RBS/C. Na figura 3.1a observamos os espectros para a amostra não implantada (silício virgem), usada como referência, apresentando baixas contagens quando na condição de canalização (destacadas por círculos cheios de cor azul) enquanto que o espectro randômico mostra um número maior de contagens (símbolo losangos vermelhos). Para todas as amostras analisadas o espectro começa, simultaneamente como para o caso da amostra de Si virgem em direção aleatória, entre os canais 275 e 300, e não temos a presença do pico de superfície nos espectros das amostras implantadas. Entre os canais 225 e 275 o número de contagens é o mesmo daquele

observado para a amostra de Si virgem randômico. Isso mostra que temos uma banda amorfizada. A medida que a fluência aumenta, 1×10^{15} (de símbolos quadrados de cor preta) para $5 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ (círculos vazados de cor azul), a largura do espectro tende a aumentar levemente, informando que a banda amorfa está crescendo com o aumento da fluência.

Estas bandas ou camadas amorfas também puderam ser identificadas por medidas de XTEM, como por exemplo, para $T_i=25^\circ\text{C}$ a fluência de $1 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ mostrada na fig 3.1b.

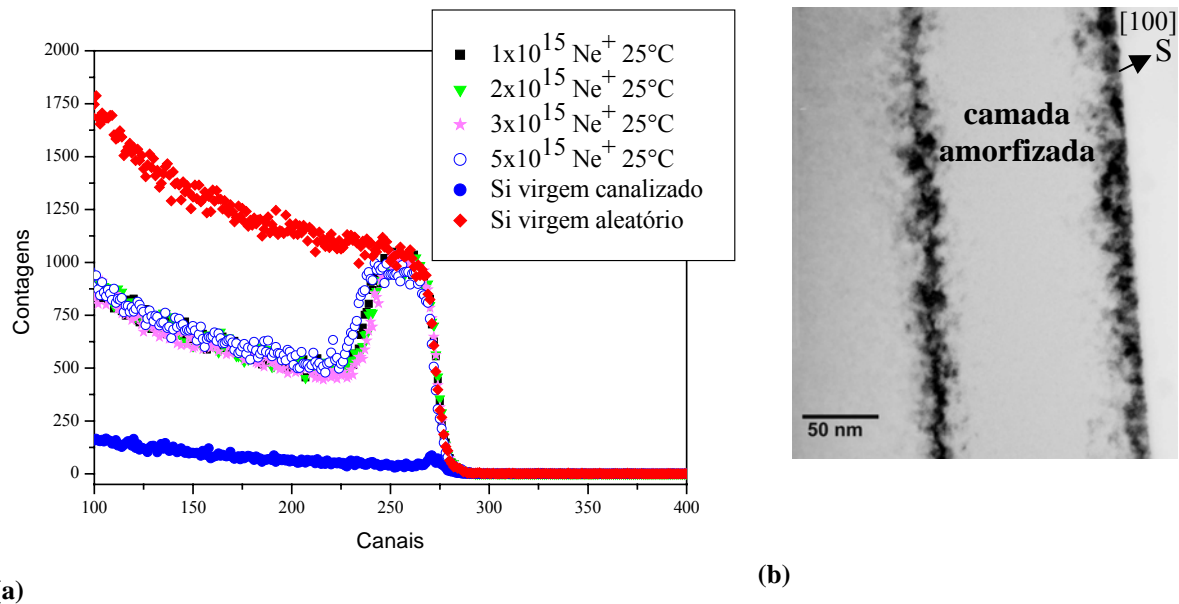


Figura 3.1: (a) Espectros de RBS/C das amostras com $T_i=25^\circ\text{C}$, e fluências indicadas, (b) correspondente imagem de XTEM para o caso da amostra implantada a $T_i=25^\circ\text{C}$ e fluência de $1 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$.

A largura média dessa camada é de $\approx 150 \text{ nm}$, e podemos dividi-la em 3 regiões que nomearemos de A, B e C como mostrado na figura 3.2. As regiões A e C são cristalinas com larguras aproximadas de 25 nm cada uma, apresentando alta concentração de pequenos defeitos intersticiais não sendo possível resolver, através da técnica de TEM, os tamanhos médios e formas.

A largura da região denotada como B é de $\approx 100 \text{ nm}$, amorfizada (veja o padrão de difração), onde não se observa a presença de bolhas, portanto não se pode afirmar que elas ainda não foram formadas ou se apresentam com tamanho muito pequeno para serem detectadas por TEM. Cabe ainda enfatizar que essa camada amorfa está centrada no perfil de vacâncias calculado pelo TRIM (fig 3.3).

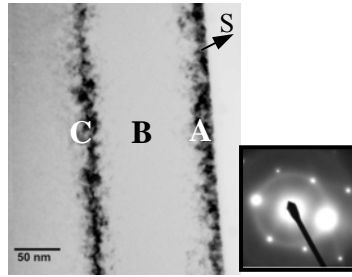


Figura 3.2: Imagem da amostra implantada com $1 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ $T_i=25^\circ\text{C}$, imagem *underfocus* XTEM, e o respectivo padrão de difração.

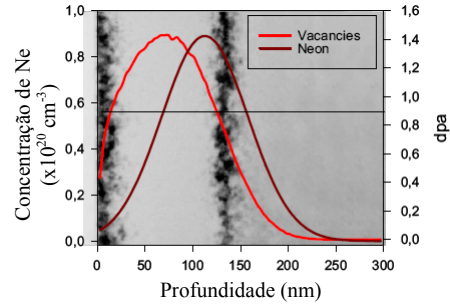


Figura 3.3: Perfil de vacâncias e intersticiais e distribuição dos íons de Ne, calculados pelo TRIM.

As implantações das amostras realizadas à $T_i=25^\circ\text{C}$ para maiores fluências na faixa de $1 \times 10^{16} \leq \phi \leq 5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ também foram analisadas pela técnica de RBS/C [69]. Os resultados são basicamente semelhantes aos descritos na figura 3.1a, onde observa-se uma camada amorfizada.

Portanto, os resultados acima mostram que implantações à temperatura ambiente amorfizam o Si em todas as fluências usadas, ou seja, na faixa de 1×10^{15} até $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$. Como relatado na revisão apresentada no capítulo 1, implantações de outros íons em Si com temperaturas acima da ambiente evitam a amorfização. Neste sentido foi então realizada uma outra etapa, estudando sistematicamente a implantação a uma fluência fixa e variando a temperatura do substrato.

Os resultados para temperaturas na faixa $100^\circ\text{C} \leq T_i \leq 350^\circ\text{C}$ e fluência de $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ estão mostrados na figura 3.4. Os espectros para $T_i=100^\circ\text{C}$ (círculos de cor preta) e 150°C (quadrados de cor vermelha) mostram que ainda ocorre amorfização semelhante ao caso de temperatura ambiente. Já para $T_i=250$ e 350°C (cujos símbolos são triângulos verdes e azuis, respectivamente), os espectros apresentam um pico de superfície indicando que defeitos não são encontrados na mesma, e uma camada com menores contagens em relação aos anteriores, portanto, indicam uma menor amorfização, ou seja, apresentam algum grau de cristalinidade.

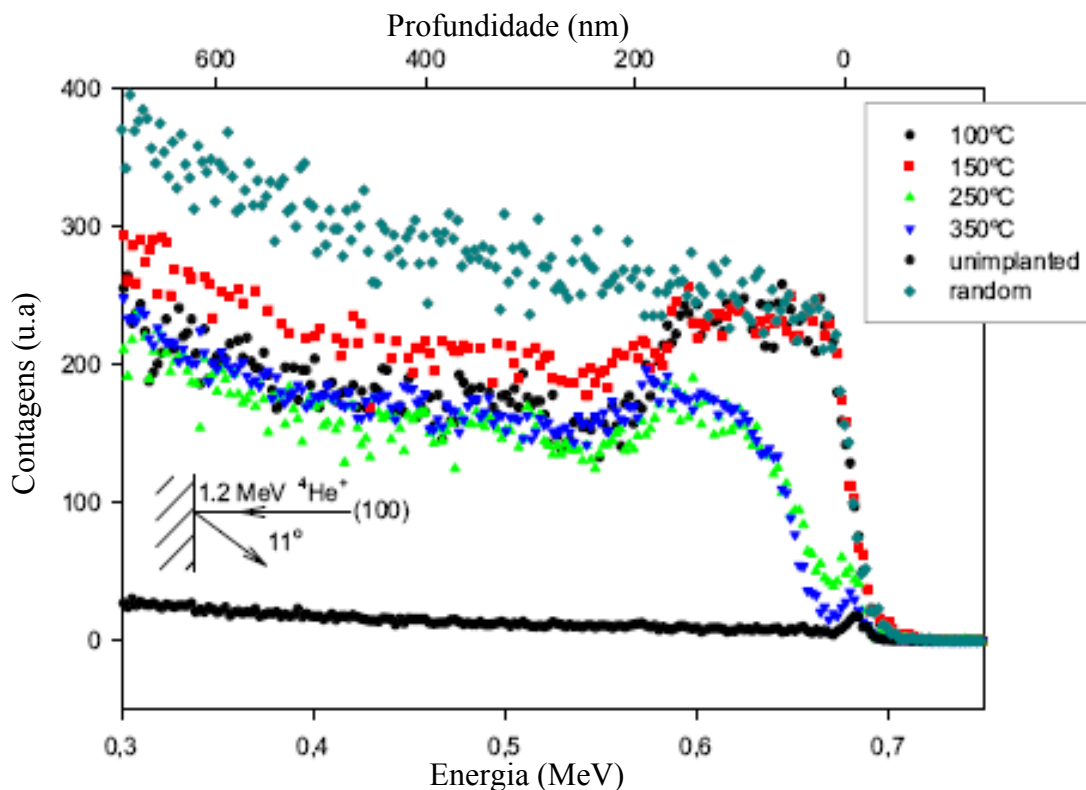


Figura 3.4: Espectro de RBS/C para as amostras implantadas com fluência de $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$, para as temperaturas indicadas.

3.1.2 Amostras tratadas termicamente

Primeiramente vamos apresentar os resultados da amostra implantada a $T_i=25^\circ\text{C}$ com fluência de $5 \times 10^{16} \text{ Ne}/\text{cm}^2$, inicialmente amorfizada e que agora foi tratada termicamente a $900^\circ\text{C}/30\text{min}$, mostrados nas imagens da fig. 3.5.

O tratamento térmico nos revela agora uma estrutura policristalina evidenciada pela imagem de difração mostrada na figura 3.5a, onde os pontos do material cristalino se misturam a pontos extras e aos anéis característicos de um material amorfo, contrastando assim com a situação de implantação a temperatura ambiente na qual se via uma camada amorfa (imagem de TEM e difração de elétrons na fig 3.2).

A imagem de visão planar (fig 3.5b) evidencia uma grande quantidade de defeitos que são formados durante o tratamento térmico. Analisamos a visão transversa da amostra

em questão (fig 3.5c) e percebemos que se formam rupturas na superfície (S). A imagem ótica (fig 3.5d) confirma a ruptura das bolhas e/ou cavidades na superfície.

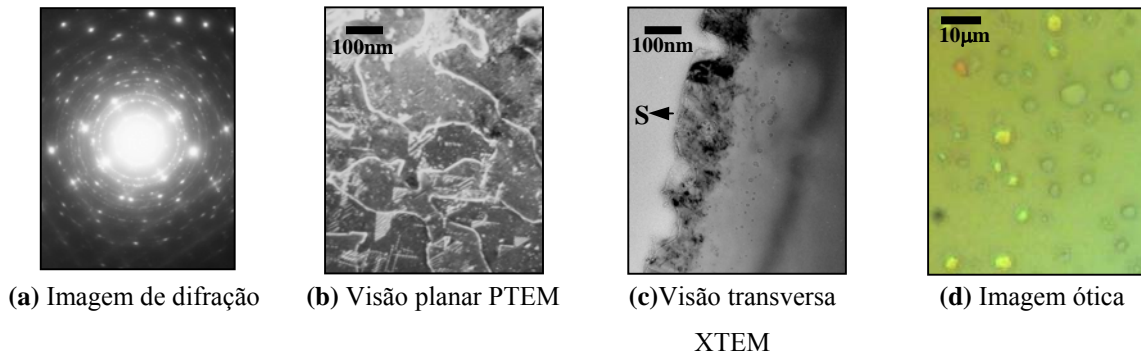


Figura 3.5 Imagens da amostras implantadas a 25°C e tratadas termicamente à 900°C/30 min.

Estes resultados mostram então que o gás Ne pode estar sendo perdido através das rupturas na superfície. Neste sentido procuramos então detalhar e quantificar qual seria esta perda, e quais seriam os mecanismos associados a esse processo.

Na figura 3.6 mostramos os resultados de WDS das amostras implantadas à temperatura ambiente e à 250°C. O procedimento experimental foi realizado considerando a intensidade da linha K_{α} do Ne para a amostra implantada a temperatura ambiente, que deve servir como padrão para as demais medidas da quantidade de Ne retido. Para a amostra como implantada à $T_i=25^\circ\text{C}$ observa-se a quantidade máxima de Ne (simbolizada por círculos cheios). Já a mesma amostra após um tratamento térmico à 1100°C (círculos vazados), durante 30 minutos, mostra que praticamente todo o Ne da amostra foi perdido.

Para a amostra implantada à $T_i=250^\circ\text{C}$ (símbolo triangulares cheios) ocorre uma pequena perda da quantidade de Ne, já que o espectro tem intensidade ligeiramente menor que o caso da amostra implantada à $T_i=25^\circ\text{C}$. Esta mesma amostra após um o tratamento térmico à 1100°C apresenta uma curva (triângulos vazados) que se mantém praticamente no mesmo nível da amostra apenas implantada, indicando assim que não ocorre mais a perda de Ne.

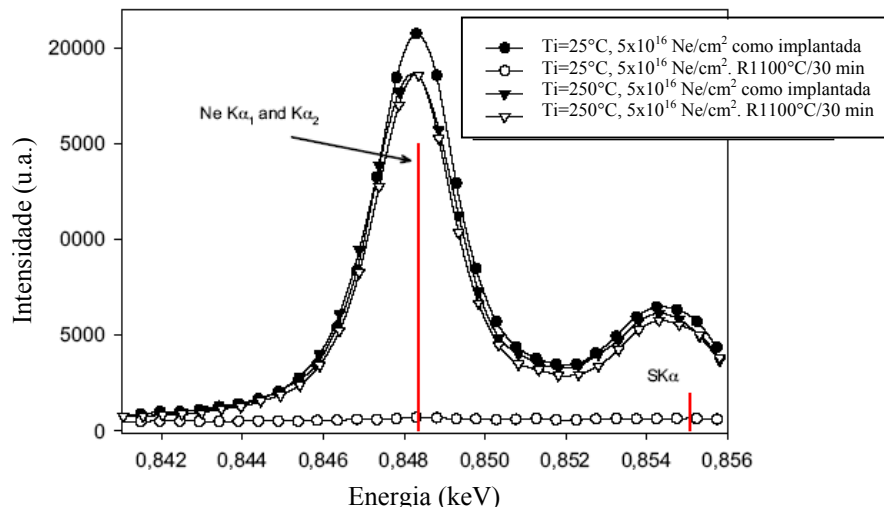


Figura 3.6 Espectro de WDS para as amostras implantadas a 5×10^{16} , com fluência e T_i indicadas.

3.1.3 Discussão dos resultados

Para as fluências maiores ou iguais a 1×10^{15} Ne^+/cm^2 , a implantação em Si apresentou uma camada amorfa centrada entre zonas cristalinas, contendo defeitos e aparentemente sem formação de bolhas. A formação de Si amorfo depende fortemente da acumulação de defeitos e é governada pela competição entre a geração de defeitos e a aniquilação dos mesmos. Nas figuras 3.1 e 3.3 mostramos que a fase amorfa é centrada na região onde os defeitos estão fortemente localizados, ou seja, onde a deposição de energia por perda nuclear é máxima. Isso indica que a implantação à temperatura ambiente induz a amorfização, que ocorre inicialmente nessa região. A espessura da camada amorfa tende a se estender da superfície em direção ao interior do material (*bulk*) com o aumento da fluência de implantação.

Após os tratamentos térmicos a 900°C durante 30 minutos, a região amorfa recristaliza-se e observamos a formação de uma camada policristalina contendo uma alta concentração de defeitos. Além disso, a esfoliação da superfície através de rupturas foi observada pelas análises de microscopia ótica e de transmissão. O tratamento térmico a 1100°C mostra a perda praticamente total do Ne, verificado por medidas de WDS.

Vamos propor um modelo para explicar a recristalização da região amorfa descrita em nossos resultados, o qual será ilustrado esquematicamente na figura 3.7. Inicialmente a camada amorfizada é observada na imagem de XTEM em situação de campo claro, campo escuro, e respectivo padrão de difração (fig. 3.7a).

Ao lado, a distribuição do Ne dada pelo TRIM foi sobreposta ao esquema que descreve esta camada amorfa (fig. 3.7b).

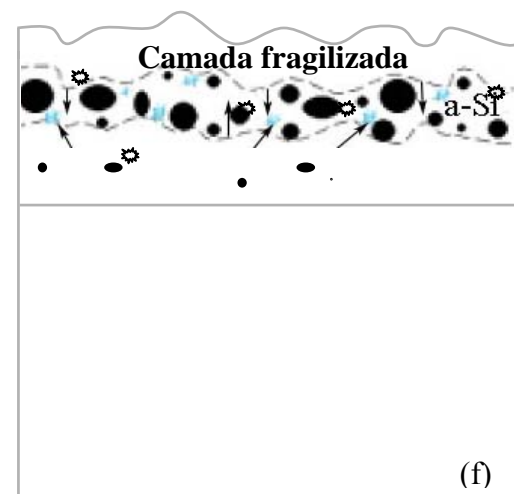
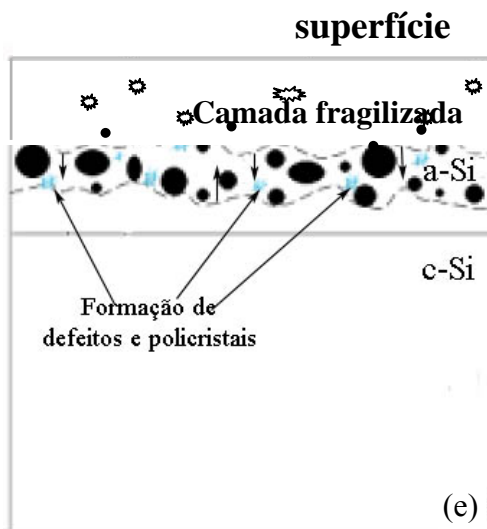
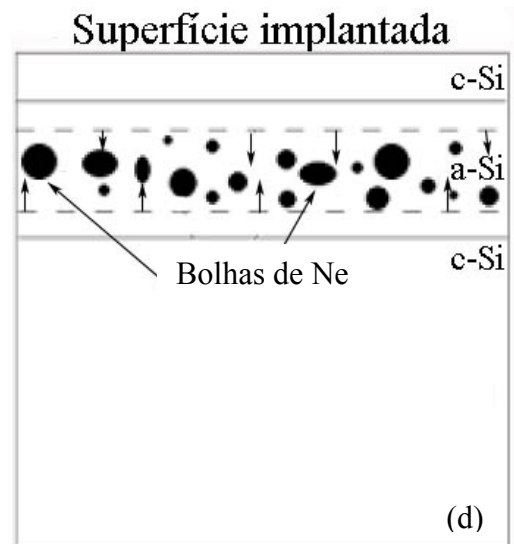
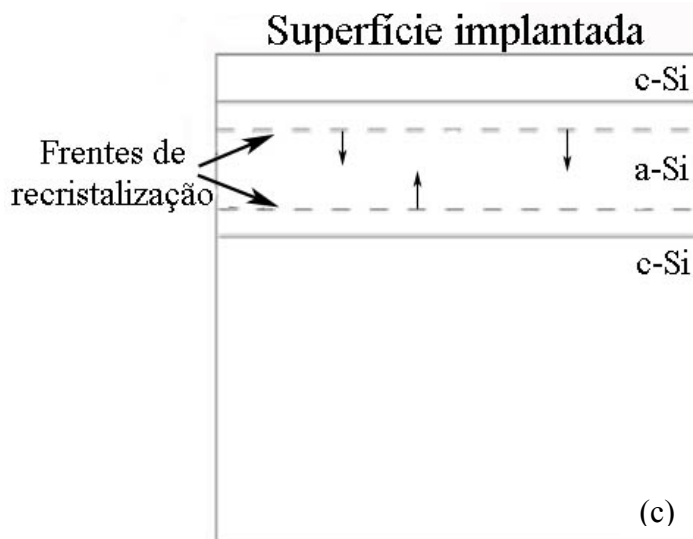
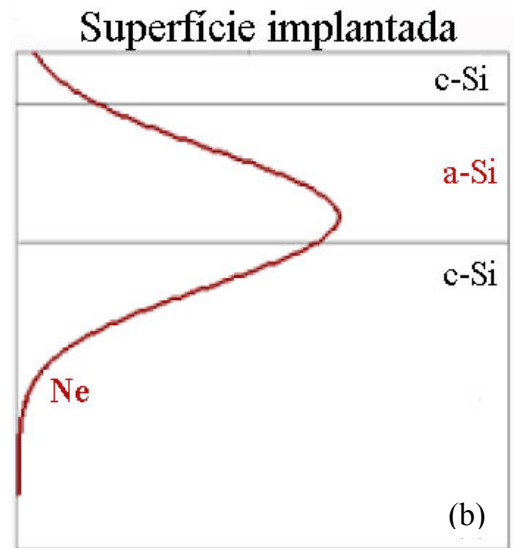
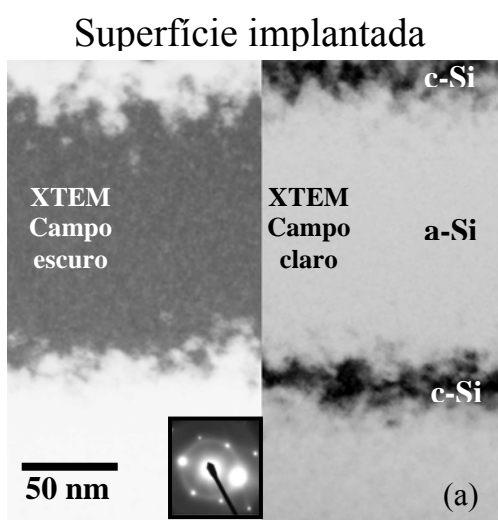
Como o Ne apresenta baixa mobilidade no Si não se espera a difusão do mesmo para as temperaturas utilizadas de tratamento térmico. Com base em nossos resultados onde se observa a recristalização da camada amorfizada após os tratamentos térmicos, sugerimos a formação de duas frentes de recristalização como ilustrado na fig. 3.8c, onde os átomos de Ne acabam sendo empurrados pelas mesmas levando a um estreitamento na sua distribuição.

Supomos que essa situação resulte na aglomeração do gás com a formação de bolhas, ao mesmo tempo em que as frentes de recristalização avançam, como ilustrado na fig. 3.7d. Quando as frentes de recristalização tendem a se encontrar ocorrem tensões em função do estreitamento da distribuição do gás, as quais quebram localmente a simetria da recristalização (fig. 3.7e). Esse processo induz defeitos do tipo falhas de empilhamento no Si policristalino, facilitando a nucleação e o crescimento aleatório de policristais. A formação de policristais é acompanhada pela acumulação de defeitos na rede do Si que acaba por degradar a recristalização da camada (fig 3.7f).

Como as bolhas por sua vez continuam a crescer alcançam uma pressão tal que levam a esfoliação da superfície (rupturas da superfície, esquematizadas como crateras fig. 3.7g-h).

Já a parte recristalizada, quando tomada a sua imagem de difração (fig 3.7i), mostra não só os anéis característicos de uma estrutura amorfa, bem como, pontos correspondentes a uma amostra cristalina (observação de PTEM) (pontos luminosos enumerados de 1 a 6 e destacados por círculos na figura 3.7i-j).

Além dos pontos correspondentes ao hexágono (pontos de 1 a 6) notam-se outros que são interpretados como a difração correspondente aos policristais espalhados na estrutura. Para auxiliar nessa interpretação na fig. 3.7l ilustramos a posição cristalina sem defeitos dos átomos de Si, vistos na direção [110].



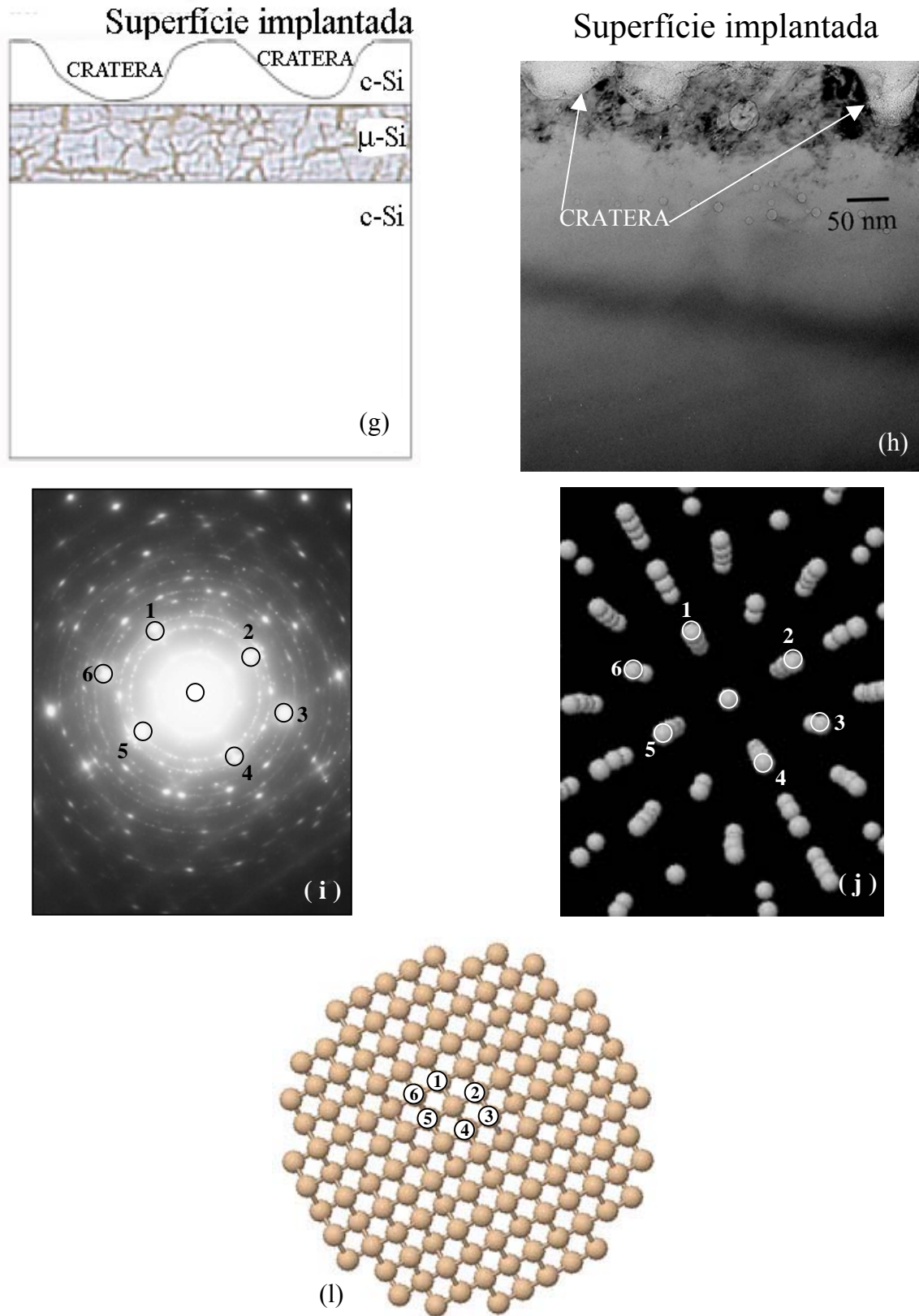


Figura 3.7 Recristalização da amostra implantada a $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ a $T_i=25^\circ\text{C}$, após tratamento térmico a 900°C .

Na literatura, é relatado [67] que tratamentos térmicos de regiões amorfizadas pela implantação iônica podem acarretar um crescimento epitaxial, que ocorre camada por camada. Esse processo é conhecido como crescimento epitaxial da fase sólida (sigla SPEG, em inglês *Solid Phase Epitaxial Growth*) e resulta em uma baixa densidade de defeitos no volume recristalizado.

Quando a camada amorfa avança em direção à superfície os defeitos são empurrados ao mesmo tempo em que a recristalização avança, porém ficando os mesmos atrás da interface amorfo/cristalino [69].

No caso da região amorfa estar muito danificada, os defeitos também poderiam estar localizados no plano de fronteira entre as duas frentes de recristalização [69,70].

Como os nossos resultados não mostraram que existem defeitos localizados atrás ou no meio da camada recristalizada, estes modelos não descrevem satisfatoriamente o nosso caso.

Estas mesmas considerações se aplicam para implantações realizadas com substrato mantido a temperaturas de 100 e 150°C e posteriores tratamentos térmicos.

3.2 Temperatura de implantação $T_i=250^\circ\text{C}$ e baixas fluências 1×10^{15} – 7×10^{15} Ne^+/cm^2

3.2.1 Amostras como implantadas

Na figura 3.8 são mostrados os espectros de RBS/C das amostras implantadas a $T_i=250^\circ\text{C}$ com fluências $1 \times 10^{15} \leq \phi \leq 7 \times 10^{15}$ Ne/cm^2 . Novamente tomando como referência a amostra de Si (na direção aleatória representada por símbolos triangulares e na direção canalizada com símbolos estrela) vemos que as amostras implantadas à $T_i=250^\circ\text{C}$ mantêm cristalinidade. O pico de superfície, com poucas contagens, encontra-se entre os canais 275 e 300.

Como pode ser visto, o espectro da amostra com fluência de 1×10^{15} Ne/cm^2 , (símbolo quadrados vermelhos) é muito semelhante ao Si virgem. Com o aumento da fluência na faixa $1 \times 10^{15} \leq \phi \leq 5 \times 10^{15}$ Ne/cm^2 observa-se que aumenta o número de

contagens, mas ficando ainda bem abaixo do espectro aleatório do Si, indicando assim que a implantação não acarreta uma camada altamente defeituosa.

Para a maior dose, 7×10^{15} Ne/cm² (símbolo asteriscos pretos) observamos um aumento mais significativo nas contagens entre os canais 225 e 275 que aproxima-se do espectro aleatório, porém pode-se dizer que a amostra ainda é cristalina.

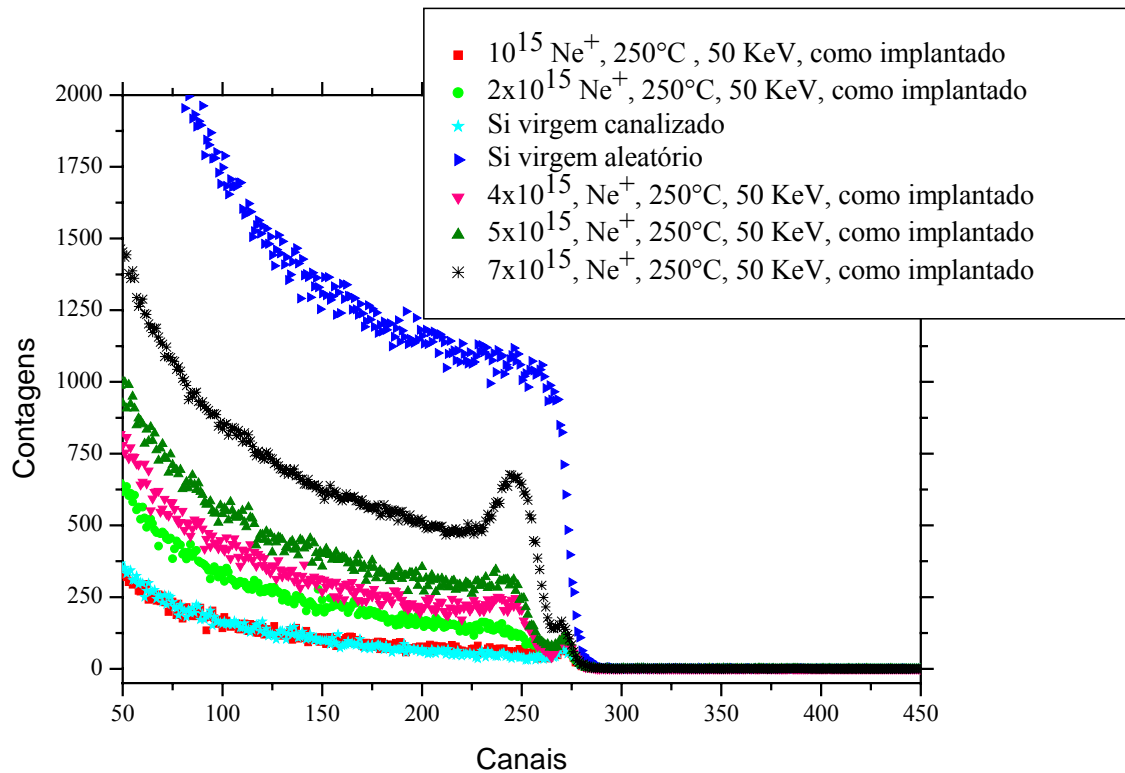


Figura 3.8: Espectro de RBS canalizado para diversas amostras implantadas as fluências indicadas.

As análises de TEM para essas amostras trazem vários resultados. No caso de implantação com fluência de 1×10^{15} Ne/cm² a micrografia XTEM observada na condição *underfocus* (figura 3.9) revela a presença de pequenos pontos pretos (alguns deles circulos na fig. 3.9) numa região de ≈ 200 nm após a superfície, que são interpretados como pequenos aglomerados de defeitos.

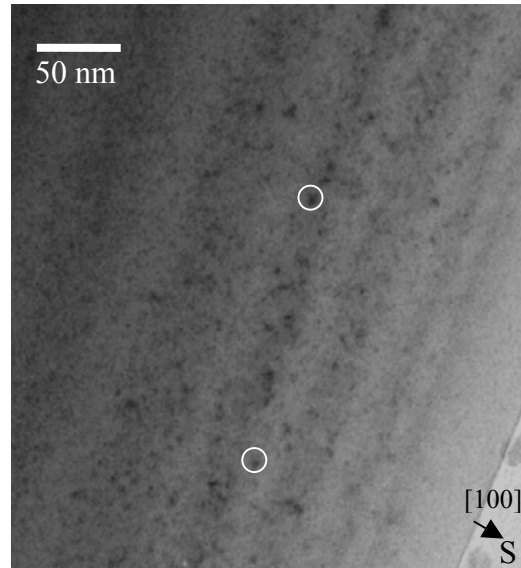
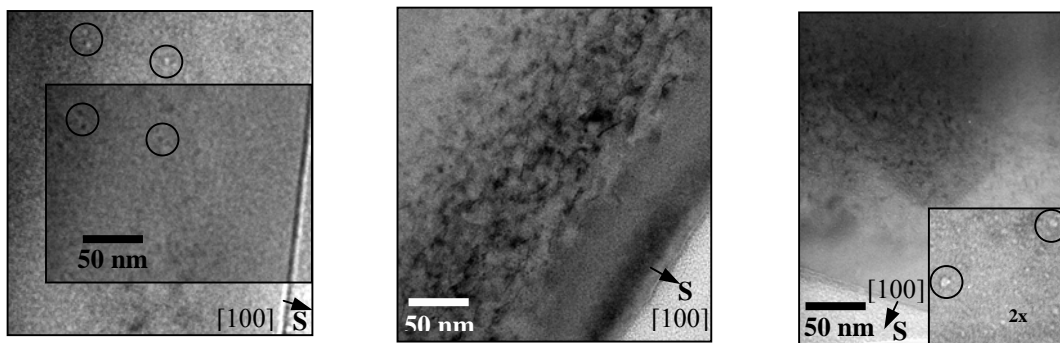


Figura 3.9: fluência de $10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ $T_i=250^\circ\text{C}$, imagem na condição de underfocus, XTEM.

Para a amostra implantada com fluência de $2 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ (figura 3.10a) além dos aglomerados de defeitos temos alguns pontos na amostra (destacados por círculos nas condições de *underfocus* e *overfocus* da figura 3.10a). As imagens nos dois contrastes sugerem que esses aglomerados podem ser associados às bolhas, porém a resolução do nosso microscópio não permite uma total comprovação desta possibilidade, em função do diminuto tamanho destes aglomerados.



(a) fluência de $2 \times 10^{15} \text{ Ne}^+ \text{ cm}^{-2}$
condição *under/overfocus*

(b) fluência de $4 \times 10^{15} \text{ Ne}^+ \text{ cm}^{-2}$

(c) fluência de $5 \times 10^{15} \text{ Ne}^+ \text{ cm}^{-2}$

Figura 3.10 Imagem de XTEM para as diferentes fluências de implantação à $T_i=250^\circ\text{C}$.

Para a fluência $4 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ (fig. 3.10b) a camada implantada apresenta maior contraste de defeitos, nos permitindo concluir que houve o aumento dos mesmos com a fluência. Já para $5 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ observa-se a clara presença de bolhas (destacados na figura 3.10c por círculos) e aglomerados de defeitos.

Para a amostra implantada a uma fluência de $7 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ ocorre uma camada bem definida de defeitos (figura 3.11a,b), com largura média em torno de 200 nm, e uma densa camada de bolhas já pode ser observada para esta fluência.

Conclui-se, portanto, que implantando-se à $T_i=250^\circ\text{C}$ a mínima dose para o aparecimento de bolhas é $5 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$, e que a densidade das mesmas aumenta com a fluência.

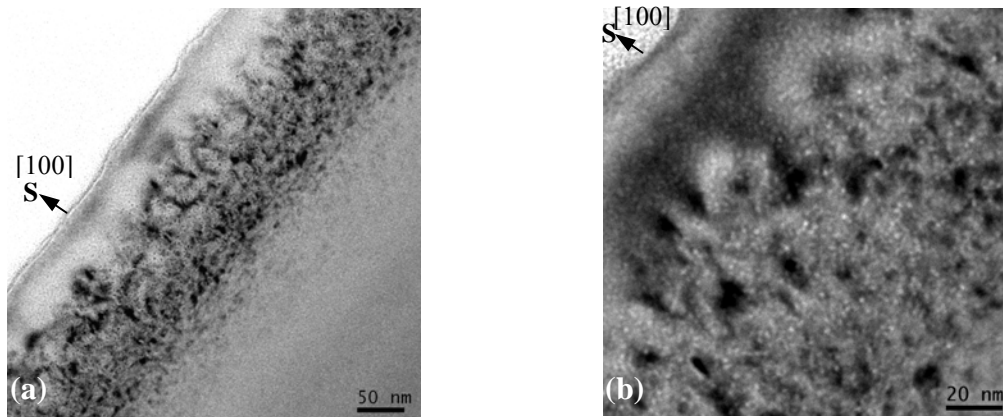


Figura 3.11 Imagem de XTEM para fluência de implantação $7 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ à $T_i=250^\circ\text{C}$, em (a) evidenciando a profundidade da camada implantada e em (b) aumentando o detalhe da camada, com o aparecimento de bolhas na condição de *underfocus*.

3.2.2 Amostras tratadas termicamente

As amostras implantadas à $T_i=250^\circ\text{C}$ com fluências $1 \times 10^{15} \leq \phi \leq 5 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ foram, então, tratadas termicamente a $900^\circ\text{C}/30\text{min}$ na perspectiva de estudar a cinética de evolução das bolhas.

Na figura 3.12a, a imagem da amostra implantada a $1 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ mostra a existência de bolhas e de defeitos do tipo discordâncias. Na fluência de $2 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$

observamos uma maior densidade de bolhas e defeitos do tipo discordâncias, mostrados na figura 3.12b, visão transversa e planar. Quando a fluência alcança o valor de $4 \times 10^{15} \text{ Ne/cm}^2$ ocorre uma divisão em regiões, destacadas como A, B e C na fig. 3.12c. A região A que vai da superfície até aproximadamente 50 nm apresenta bolhas com diâmetros entre 1 e 3 nm. Nessa região não se observam defeitos.

A região B apresenta defeitos e bolhas com diâmetro de 15-20 nm. Os defeitos observados são laços que interligam as bolhas entre si, os quais são conhecidos na literatura como discordâncias. Finalmente na região C algumas discordâncias permanecem e o diâmetro das bolhas novamente diminui, ficando em torno de 5-6 nm.

Na figura 3.12d, cujas imagens são mostradas em visão transversa e planar, a amostra com fluência $5 \times 10^{15} \text{ Ne/cm}^2$, também mostra comportamento similar ao da amostra implantada a fluência de $4 \times 10^{15} \text{ Ne/cm}^2$, discutida acima. Na visão planar dessa figura ficam em evidência maior os defeitos do tipo discordâncias, representados pelo contraste escuro que interliga as bolhas.

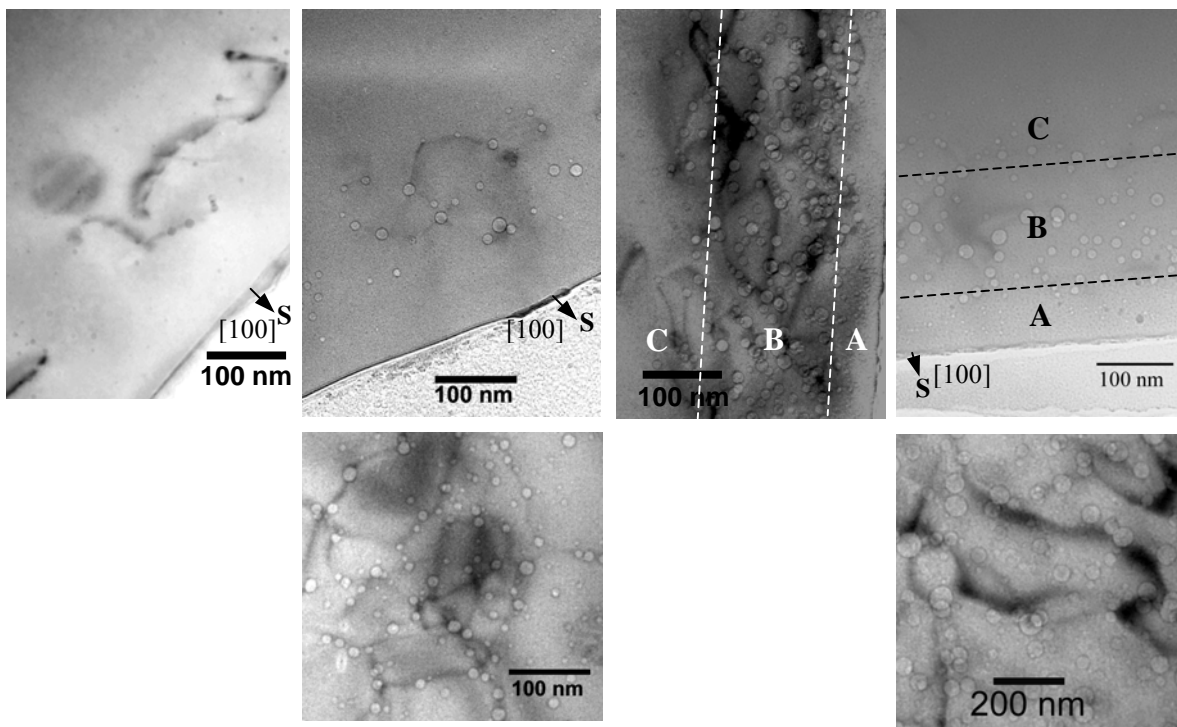
(a) $1 \times 10^{15} \text{ Ne}^+ \text{ cm}^{-2}$ (b) $2 \times 10^{15} \text{ Ne}^+ \text{ cm}^{-2}$ (c) $4 \times 10^{15} \text{ Ne}^+ \text{ cm}^{-2}$ (d) $5 \times 10^{15} \text{ Ne}^+ \text{ cm}^{-2}$

Fig. 3.12: Imagens de TEM para as amostras implantadas à $T_i=250^\circ\text{C}$, a diferentes fluências, tratadas termicamente à 900°C .

3.2.3 Discussão dos resultados

As amostras implantadas à $T_i=250^\circ\text{C}$ permaneceram cristalinas para todas as fluências relatadas (1×10^{15} até 7×10^{15} Ne/cm^2). Para as fluências mais baixas, de 1×10^{15} e 2×10^{15} Ne/cm^2 não conseguimos perceber o aparecimento de bolhas. Para as fluências de 4×10^{15} até 7×10^{15} Ne/cm^2 observamos a presença de bolhas que aumentam sua densidade com o aumento da fluência. Para os defeitos, observamos que para as fluências mais baixas quase não são produzidos defeitos já que o nível de danos é muito próximo daquele medido para uma amostra considerada sem defeitos (espectro de RBS/C). Já para as fluências maiores que 2×10^{15} Ne/cm^2 os danos tendem a aumentar com o aumento da fluência.

Após os tratamentos térmicos ($900^\circ\text{C}/30\text{min}$), são observadas bolhas em todas as amostras, mesmo naquelas que, a priori, não foram possíveis de identificá-las antes do tratamento térmico.

3.3 Temperaturas de implantação $T_i=250^\circ\text{C}$ e altas fluências 1×10^{16} – 5×10^{16} Ne^+/cm^2

3.3.1 Amostras apenas implantadas

Na figura 3.13 mostramos os espectros de RBS para diferentes amostras como implantadas com fluências de implantação de 1×10^{16} até 5×10^{16} Ne^+/cm^2 e $T_i=250^\circ\text{C}$. Estes resultados indicam que nessa faixa de fluências são produzidas regiões bastante danificadas com um aumento da espessura da camada. Para comparação colocamos também os espectros relativos às fluências de 1×10^{15} até 5×10^{15} Ne^+/cm^2 , discutidos na seção 3.2 acima.

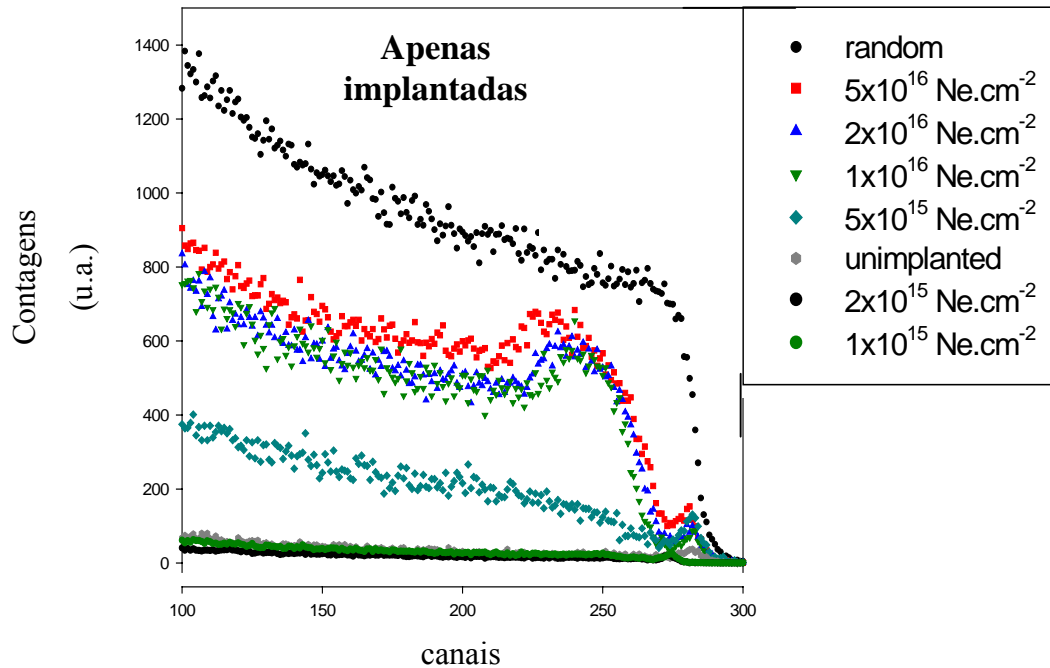
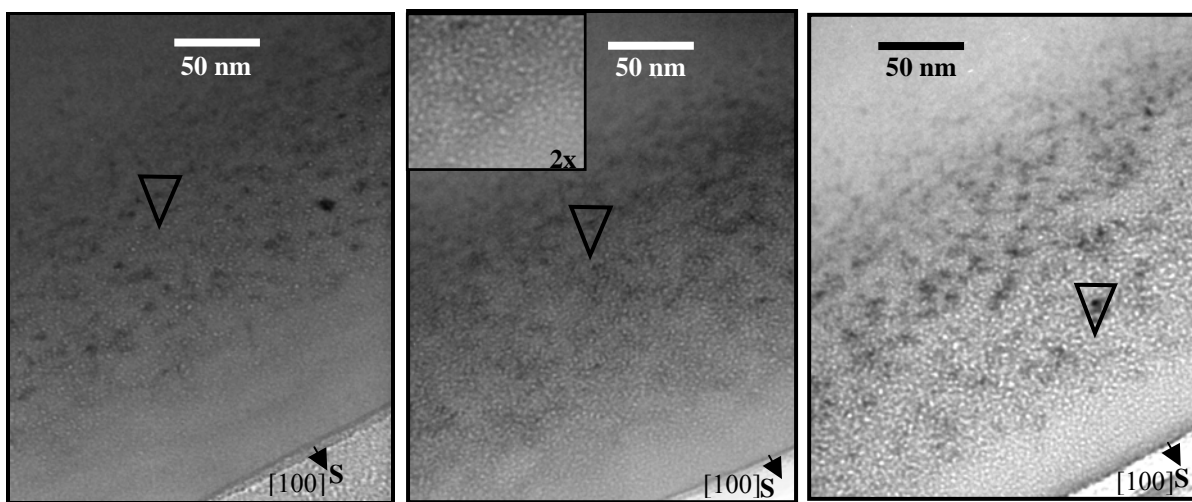


Figura 3.13: Espectro de RBS /C para diversas amostras implantadas as fluências indicadas, $T_i=250^\circ\text{C}$.

Observações de XTEM (fig. 3.14) realizadas nestas amostras evidenciaram que a camada formada se estende desde a superfície até ≈ 300 nm. Essa camada não apresenta defeitos visíveis na profundidade da superfície até 50 nm, para tais amostras. Nesta região apenas a presença de pequenas bolhas com diâmetros em torno de 2 – 3 nm é observada.



(a) fluência de $1 \times 10^{16} \text{ Ne}^+ \text{ cm}^{-2}$

(b) fluência de $2 \times 10^{16} \text{ Ne}^+ \text{ cm}^{-2}$

(c) fluência de $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+ \text{ cm}^{-2}$

Figura 3.14: Amostras apenas implantadas a $T_i=250^\circ\text{C}$ para as diferentes fluências indicadas.

Devido à concentração de aglomerados de defeitos não se obteve um bom contraste de imagem. O contraste escuro nas amostras (destacados com triângulos) é interpretado como aglomerados de defeitos, localizados na parte posterior da camada implantada.

A diferença entre implantar a fluência mais alta, é uma maior concentração de bolhas e de defeitos, mas devido aos tamanhos dos mesmos foi difícil de melhor caracterizá-los nas imagens de XTEM.

3.3.2 Amostras tratadas termicamente

As amostras foram tratadas termicamente a diferentes temperaturas, 400, 600 e 800°C, para as diferentes fluências estudadas.

Para a amostra implantada a $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2/T_i=250^\circ\text{C}$ tratada a 400°C durante 30 minutos (figura 3.15c) notamos que a camada implantada se estende a uma mesma profundidade de $\approx 300 \text{ nm}$, onde bolhas de diâmetros maiores são observadas. As camadas podem ser subdivididas em regiões: região A se situa aproximadamente a 50 nm da superfície e apresenta bolhas de diâmetro entre 2 e 3 nm, e é livre de defeitos. A região B se caracteriza por ser mais extensa e além de apresentar uma maior densidade de bolhas com diâmetros maiores, em média de 5 nm, apresenta aglomerados de defeitos (pontos escuros). Finalmente na região C, a densidade de bolhas é menor e o diâmetro das mesmas também. Observa-se a presença de aglomerados de defeitos.

Para as amostras com fluências 1×10^{16} e $2 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ o comportamento é bastante parecido, porém a densidade de bolhas é ligeiramente menor, assim como o diâmetro das bolhas.

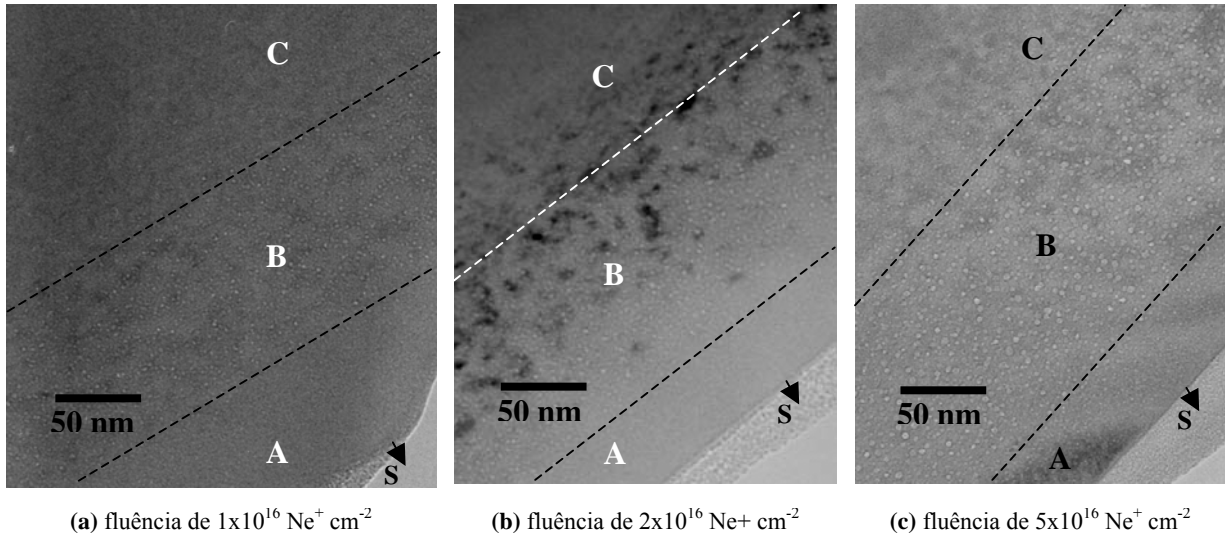
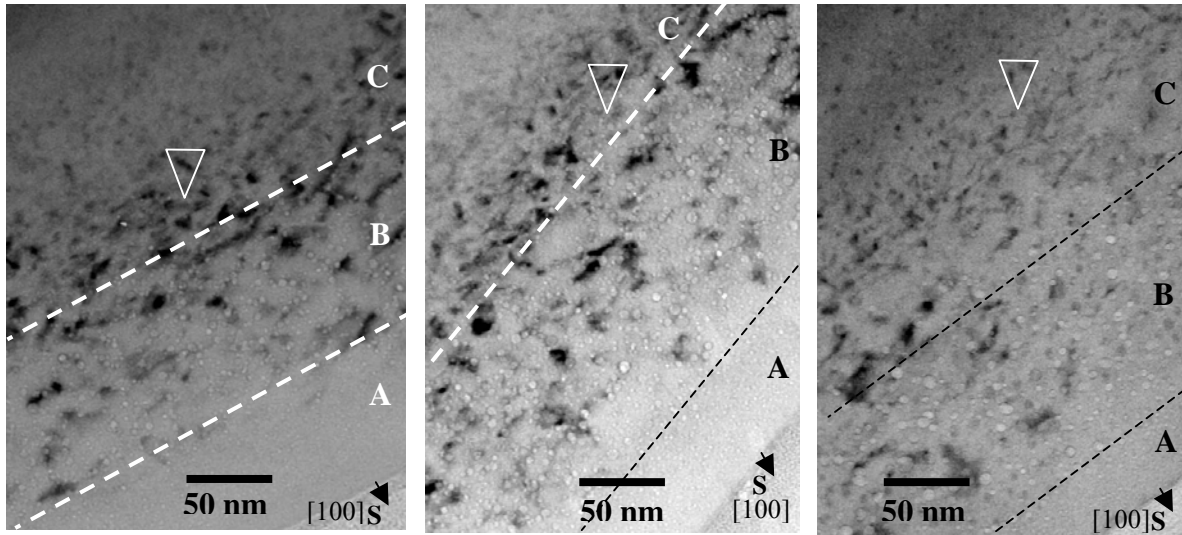
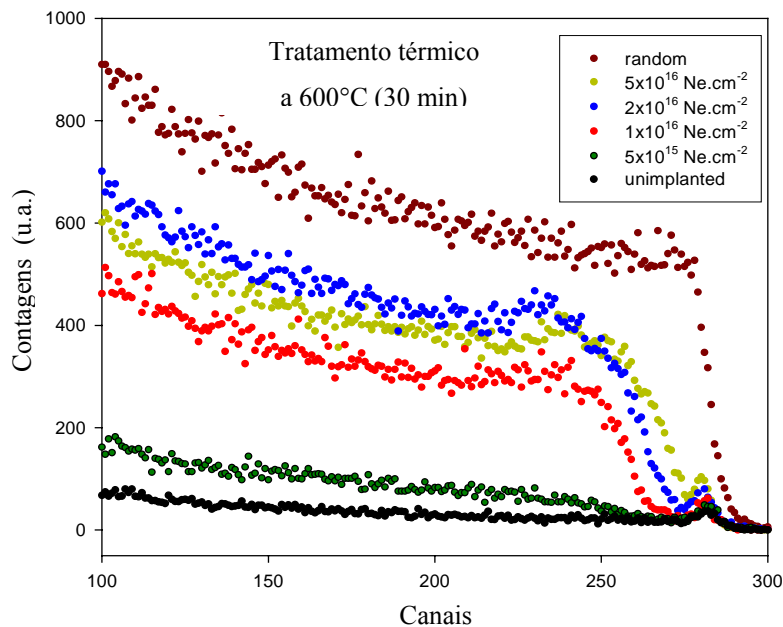


Figura 3.15 Amostras implantadas a $T_i=250^\circ\text{C}$ para as fluências indicadas, tratadas termicamente à 400°C .

Para o tratamento térmico realizado à 600°C da amostra implantada a fluência de $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$, observamos que a camada implantada se estende a uma profundidade de $\approx 400 \text{ nm}$ da superfície (fig 3.16c). A distribuição em regiões se mantém análoga àquela vista no tratamento térmico à temperatura de 400°C , os diâmetros das bolhas aumentam atingindo em média 7 nm . Observamos uma evolução dos aglomerados dos defeitos anteriormente descritos. Eles agora se localizam mais profundamente na camada implantada e, além disso, apresentam tendências a formas lineares, o que sugere a formação de defeitos do tipo $\{311\}$. Destacamos tais defeitos com o símbolo ∇ na figura 3.16. Para as fluências 1×10^{16} e $2 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$, uma menor densidade de bolhas, e um menor diâmetro das mesmas é observado.

(a) fluência de $1 \times 10^{16} \text{ Ne}^+ \text{ cm}^{-2}$ (b) fluência de $2 \times 10^{16} \text{ Ne}^+ \text{ cm}^{-2}$ (c) fluência de $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+ \text{ cm}^{-2}$ **Figura 3.16** Amostras implantadas a $T_i=250^\circ\text{C}$ para as diferentes fluências indicadas, tratadas termicamente à 600°C .

Por completude mostramos na figura 3.17 os espectros de RBS/C para essas amostras cujo comportamento é bastante parecido com as amostras como implantadas. Para efeito de comparação a fluência de $5 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ é apresentada também, para destacar o menor nível de danos, comparado às fluências mais altas que acabamos de apresentar.

**Figura 3.17:** Espectro de RBS canalizado para as fluências indicadas, tratadas termicamente à 600°C .

Finalmente, os resultados de TEM para o tratamento térmico realizado à 800°C, durante 30 minutos é mostrado na figura 3.18. Para as três fluências observa-se agora que a camada implantada se estende até uma profundidade de ≈ 350 nm. A distribuição em regiões após o tratamento térmico também é similar ao observado nos recozimentos de 400 e 600°C se mantém.

Na figura 3.18c, a imagem da amostra com fluência de 5×10^{16} Ne^+/cm^2 mostra que comparativamente às fluências mais baixas (1×10^{16} e 2×10^{16} Ne^+/cm^2), a densidade de bolhas é maior, bem como seus diâmetros. Analisando a região destacada nessa figura com a letra A verifica-se que o diâmetro médio das bolhas é de 7-8 nm. Na região B, o diâmetro médio atinge 15 nm, e em C torna a diminuir, apresentando diâmetro médio para as bolhas em torno de 9 nm. Observamos ainda que na região C, os defeitos são lineares, e se estendem além da camada implantada. Tais defeitos são interpretados como sendo do tipo $\{311\}$. Esse mesmo comportamento é observado nas amostras que foram implantadas com fluências menores, e estão apresentadas nas fig 3.18a-b. Nessas mesmas figuras, a diminuição da fluência de implantação, mostra comportamento similar aos casos tratados à 400 e 600°C, ou seja, menor densidade de bolhas e menor diâmetro para as mesmas. Defeitos igualmente classificados como do tipo $\{311\}$ estão localizados para além da camada implantada.

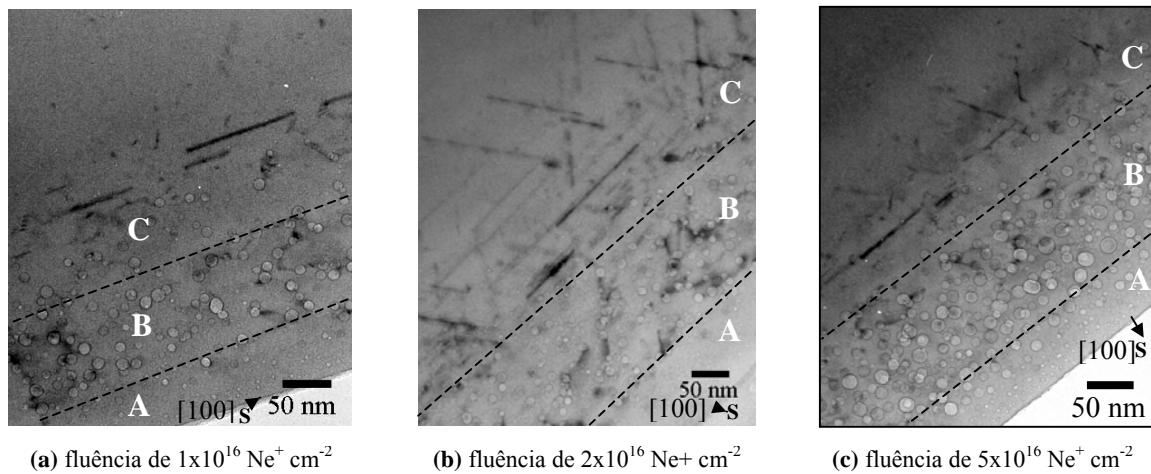


Figura 3.18 Amostras implantadas a $T_i=250^\circ\text{C}$ para as diferentes fluências indicadas, tratadas termicamente à 800°C.

Para complementar, na figura 3.19 são mostrados os espectros de RBS para essas amostras. Diferentemente do que ocorria em 400 e 600°C não temos agora uma bem definida região, que após a mesma as contagens deveriam diminuir. Porém os espectros

mostram que não correspondem à situação do Si aleatório. Assim, o conjunto desses resultados pode ser interpretado como sendo uma mudança dos defeitos associados aos aglomerados de defeitos pontuais, que passam agora a serem do tipo lineares e se estendem mais profundamente na amostra.

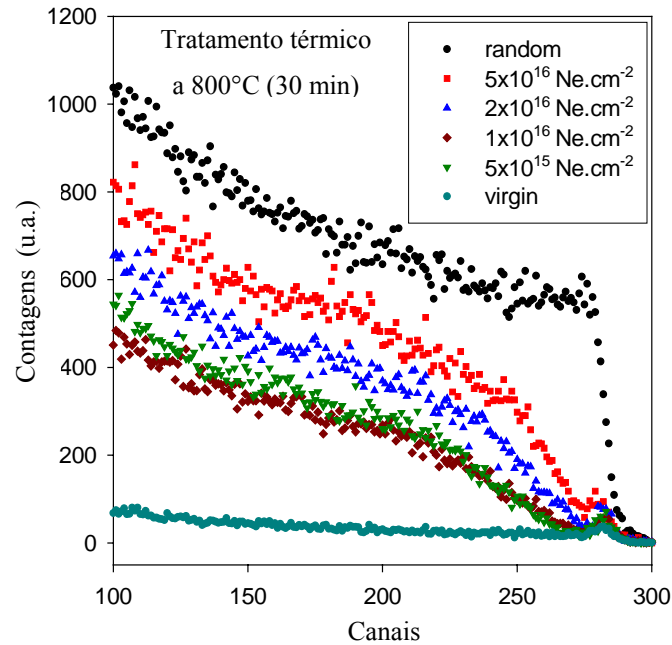


Figura 3.19: Espectro de RBS canalizado para as fluências indicadas, tratadas termicamente à 800°C.

3.3.3 Discussão dos resultados

Para as amostras como implantadas com fluências desde $1 \times 10^{16} \leq \phi \leq 5 \times 10^{16}$ Ne/cm² observamos que aumentando a mesma, a densidade de bolhas e defeitos também aumenta. Para fluência de 5×10^{16} Ne/cm² observa-se a maior concentração de bolhas na região central de implantação, ou seja, temos $R_p \pm \Delta R_p$ na região B.

Os espectros RBS/C indicam que em todas as fluências temos uma região danificada, porém com aumento da espessura da camada defeituosa. Esse mesmo resultado foi confirmado pelas análises de TEM.

Após os tratamentos térmicos com temperaturas de 400, 600 e 800°C as amostras aumentaram o grau de cristalinidade, sendo que os aglomerados de defeitos evoluíram para formas lineares, defeitos do tipo $\{311\}$, enquanto as bolhas aumentaram seu diâmetro.

3.4 Discussão geral dos resultados

Na figura 3.20 o gráfico da variável χ , definida na equação 2.6 (capítulo 2), *versus* as fluências de implantação. Como mencionado o valor de χ representa uma maior ou menor quantidade de defeitos na amostra, ou seja, se $\chi = 0$ idealmente teríamos uma amostra sem defeitos e $\chi = 100$ uma amostra completamente amorfizada.

Como pode ser visto, quando das implantações à temperatura ambiente (25°C) mesmo na menor fluência já temos praticamente uma amorfização total das amostras.

Já para implantações realizadas a 250°C as baixas fluências produzem poucos danos e os mesmos aumentam, porém sem atingir o nível amorfo mesmo nas mais altas fluências.

Esses resultados mostram, portanto, que a temperatura de implantação tem um papel importante durante os experimentos. Tal papel é descrito claramente quando a implantação é realizada a 25°C, pois observamos que a amostra é amorfizada, independente da fluência utilizada.

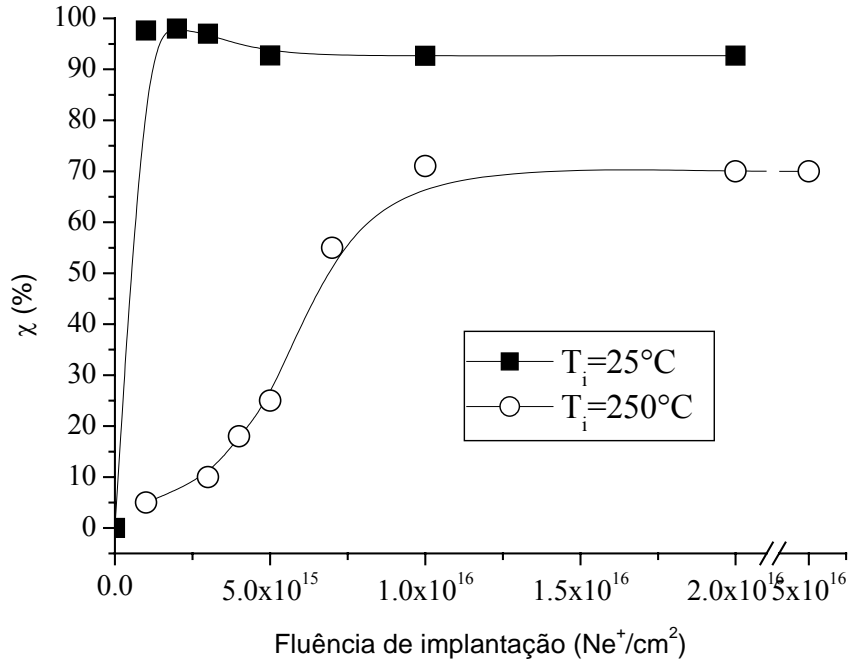


Figura 3.20: Acumulação máxima de danos em função da fluência implantada, obtida do espectro de RBS/C das amostras implantadas à $T_i=25^\circ\text{C}$ e $T_i=250^\circ\text{C}$, onde as linhas servem apenas como guia para os olhos.

Quando da implantação à 250°C , evitamos a amorfização e os danos gerados agora dependem da fluência de implantação.

Nossos resultados mostram diferentes comportamentos quando comparados com a implantação do gás He em Si, resultados que estão descritos na literatura. Como mencionamos no capítulo 1, o He implantado à temperatura ambiente não amorfiza o substrato, mas sim forma defeitos e bolhas, dependentes da fluência [71]. Tratando-se de fluências em torno de $2 \times 10^{15} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ é observada a formação de bolhas planas, e quando a fluência aumenta para $5 \times 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$, é relatada a formação de um sistema condensado de bolhas esféricas após a implantação.

A implantação de He é discutida para temperaturas de implantação $\leq 250^\circ\text{C}$ [11] onde os autores assumem que defeitos do tipo $\{311\}$ são produzidos ligados às bolhas e que os átomos de He tendem a difundir, saindo das amostras.

Para o caso do Ne em Si, relatado por J.G. Swadener e M. Nastasi [24], é descrito a não amorfização do substrato quando as fluências de implantação são de 5×10^{14} até $2 \times 10^{15} \text{ }^{20}\text{Ne}^{++}/\text{cm}^2$ (temperatura ambiente e energia de 300 keV). Passando para fluências maiores os autores observam a amorfização, concordando com os nossos resultados.

Uma interpretação possível para os resultados descritos à temperatura de 250°C, pode ser feita tomando os resultados combinados de RBS/C e TEM, e graficando-os pela média em faixas de fluências. Isto resulta em 3 estágios, I, II e III respectivamente indicados na figura 3.21.

O menor nível de danos é representado pelo estágio I, onde se pressupõe que a concentração dos defeitos é muito pequena ou não observada devido ao limite de detecção pelas técnicas TEM ou RBS.

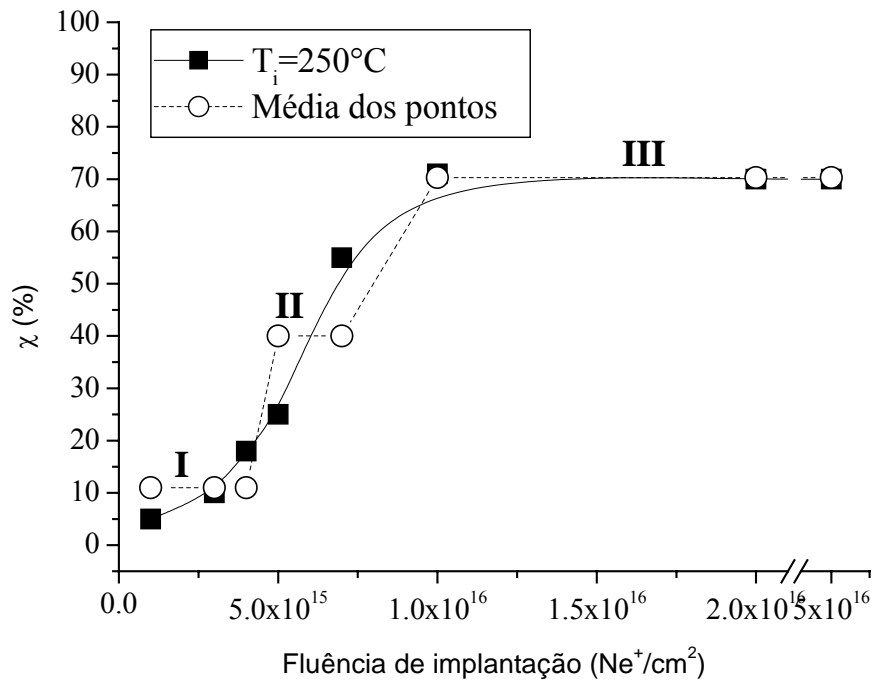


Figura 3.21: Acumulação máxima de danos versus fluência implantada, obtida do espectro de RBS/C das amostras implantadas a T_i=250°C, onde as linhas servem apenas como guia para os olhos.

No estágio II, os aglomerados de defeitos pontuais estão localizados a uma profundidade observada por TEM de 125 nm, ou seja, na banda que contém bolhas.

No estágio III, relatado como estágio de saturação da acumulação para os danos, o máximo de danos é encontrado a profundidade de 200 nm que corresponde ao $R_p \pm 2\Delta R_p$, isto é, no final da trajetória dos íons.

Aglomerados de defeitos e bolhas observados são supostos por derivar da interação entre íons de Ne implantados, intersticiais e vacâncias. Como mostrados na fig 3.3, os

perfis de vacâncias e de átomos de Ne são mostrados por estarem separados (cálculo do TRIM), localizando as vacâncias mais próximas da superfície e os átomos de Ne mais profundamente na amostra. Dessa forma é esperado que bolhas e aglomerados de defeitos se formem dependentes da fluência implantada, para definir a densidade e o tamanho dos mesmos.

Enquanto o recozimento das amostras implantadas a 25°C resultam na recristalização com formação de rupturas na superfície e perda do gás, aquelas implantadas a 250°C com tratamentos térmicos posteriores (400, 600 e 800°C) nos permitem traçar o comportamento dos danos, a partir das observações de RBS/C, resumido na figura 3.22.

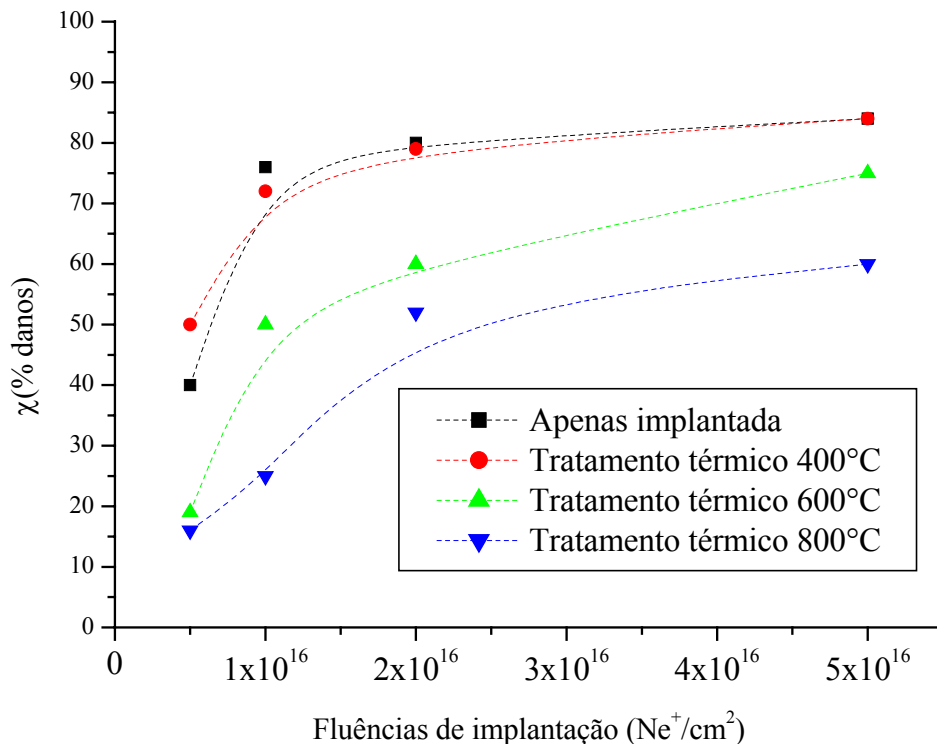


Figura 3.22: Porcentagem de danos para diferentes fluências das implantações a 250°C após tratamentos térmicos (30 min). Linhas pontilhadas para guiar os olhos.

Como pode ser verificado na figura temos que a amostra implantada a 250°C com ou sem recozimento a 400°C tem um mesmo comportamento no que se refere à evolução dos defeitos. Se os recozimentos forem feitos com temperaturas de 600 e 800°C nota-se

uma clara redução da quantidade de defeitos em função da temperatura. Os resultados de TEM correspondentes a essas amostras mostram uma mudança de aglomerados para defeitos lineares em concordância com os resultados de RBS que indicam uma menor quantidade de defeitos.

Estes resultados mostram dois aspectos importantes:

- (i) o nível de danos sempre está aumentando com a fluência de implantação, e tende a uma saturação, a partir da fluência de $2 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$,
- (ii) após tratamentos térmicos a 600 e 800°C, os danos diminuem, e podem ser associados ao aparecimento de defeitos lineares (observados por TEM).

A redução do nível de defeitos nas nossas amostras, após os tratamentos térmicos é interpretada como uma possível evolução de aglomerados de defeitos para outros com formas lineares, ou seja, do tipo $\{311\}$. Para o caso do He em Si, tais defeitos já estão presentes durante a implantação [11,71] e quando tratamentos térmicos à 700°C são realizados, os mesmos são dissolvidos.

No que diz respeito à evolução das bolhas, nossos resultados mostram que seus tamanhos aumentam com o aumento da temperatura dos tratamentos térmicos. Esse resultado concorda com o caso da implantação de He, quando realizada a 25°C. Já para He implantado em Si a 250°C e após tratamentos térmicos (800°C), esse mesmo comportamento não é verificado: nesse último as bolhas diminuem seus tamanhos e muitas desaparecem, deixando apenas defeitos no Si [71].

Em termos da presença do gás, nossos resultados mostraram que, mesmo após tratamentos térmicos (resultado de WDS, fig 3.6) o gás permanece nas amostras que não foram amorfizadas durante a implantação. Esse resultado é novamente diferenciado daqueles conhecidos para o He nos seguintes aspectos:

- 1°) a implantação de He com energia de 40 keV e temperatura de 250°C mostra que 80% do gás implantado permanece na amostra (medido por ERDA [71]), e

2º) após tratamento térmico a 400°C, o substrato continua perdendo He (70% retido), a 600°C : 30% He é retido, e a 700°C somente bolhas vazias são observadas [71].

Como percebemos a morfologia dos defeitos observados após os tratamentos térmicos é dependente do tipo de interação entre íon implantado, vacâncias e intersticiais gerados. Tal interação depende da localização dos mesmos e da temperatura do tratamento que foi escolhida.

Como comentado anteriormente, os nossos resultados podem ser interpretados em função de as vacâncias se localizarem próximas da superfície e os átomos de Ne mais profundamente na amostra (cálculo do TRIM). Da interação resultante entre eles, se observa que a localização dos mesmos é que vai definir a posição dos defeitos para trás da camada implantada.

Quando os aglomerados de defeitos pontuais estão localizados na banda onde existem as bolhas, uma alta interação entre eles é esperada, levando a aniquilação que resulta numa baixa densidade de bolhas e não há a formação de defeitos lineares, ou os mesmos são dissolvidos com a temperatura, exatamente como é conhecido da literatura para o caso do He em Si.

CAPÍTULO 4 – *Implantação de Ne em Si a altas temperaturas*

Neste capítulo apresentamos os resultados para as implantações com fluência 5×10^{16} Ne^+/cm^2 em temperaturas de 250°C até 900°C , assim divididos:

- 4.1 Amostras como implantadas,
- 4.2 Amostras tratadas termicamente, e
- 4.3 Investigação da retenção do gás nas mesmas.
- 4.4 Discussão dos Resultados

4.1 Amostras como implantadas (250°C até 900°C)

As amostras foram inicialmente analisadas por RBS/C e TEM. Na figura 4.1, o espectro de RBS/C resume as medidas de canal *versus* contagens. A curva referência é a de uma amostra não implantada monocristalina (de símbolos quadrados) com o pico de superfície situado entre os canais 280 a 300 e uma baixa contagem no restante do espectro. A curva correspondente a uma medida com a amostra orientada em direção aleatória (círculos cheios) representa um máximo de defeitos na amostra. Como já vimos, os demais espectros estão entre estas duas condições e podemos inferir sobre o nível de defeitos de cada amostra. Entre os canais 280 a 300 o nível de defeitos é relativamente baixo (pico de superfície com poucas contagens) para todas as amostras analisadas, mas logo a seguir se observa uma banda de defeitos que apresenta um alto nível de contagens entre os canais 225 e 275.

Por exemplo, para as amostras implantadas à temperatura de 250 e 400°C (símbolos quadrados vermelhos e estrelas, respectivamente), os espectros são similares, ou seja, uma região entre os canais 225 e 275, onde as contagens estão quase no nível do espectro aleatório. Para 800°C (símbolos triângulos), notamos que o espectro está um pouco afastado da superfície, e tem um relativo decréscimo no número de contagens (entre canais 225 e 275) relativamente ao caso randômico. A razão para isso se deve a recombinação dos defeitos pontuais criados durante a implantação nestas mais altas temperaturas.

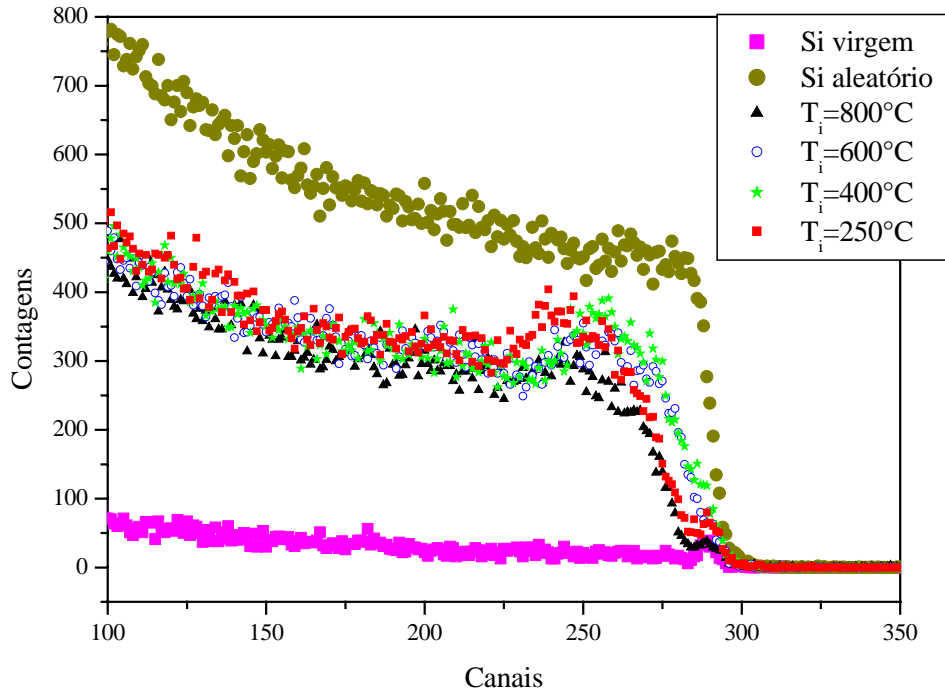


Figura 4.1: Espectro de RBS/C para amostras implantadas a diferentes temperaturas indicadas.

Na figura 4.2 mostramos a TEM para a amostra implantada a $T_i=250^\circ\text{C}$, na qual se observa uma camada de danos que se estende desde a superfície até ≈ 300 nm. Em destaque um aumento detalha tal camada, que foi dividida em três regiões, denominadas de A, B e C.

A região "A" inicia na superfície da amostra e se estende até 50 nm, com bolhas de tamanhos 2 – 3 nm e livre de defeitos.

Na região "B", observa-se pequenos pontos brancos (que foram destacados com círculos na figura 4.2 da imagem XTEM obtida na condição de *underfocus*). Estes pontos foram interpretados como bolhas de tamanhos da ordem de 3 - 5 nm. Nessa região, aglomerados de defeitos pontuais são observados e caracterizados por regiões mais escuras (destacadas na figura por losangos).

Finalmente a região, "C", é caracterizada por conter apenas pequenos aglomerados de defeitos e poucas bolhas. Nessa região, bem como na região "B" devido à alta concentração dos aglomerados de defeitos é bem mais difícil obter-se um bom contraste de imagem.

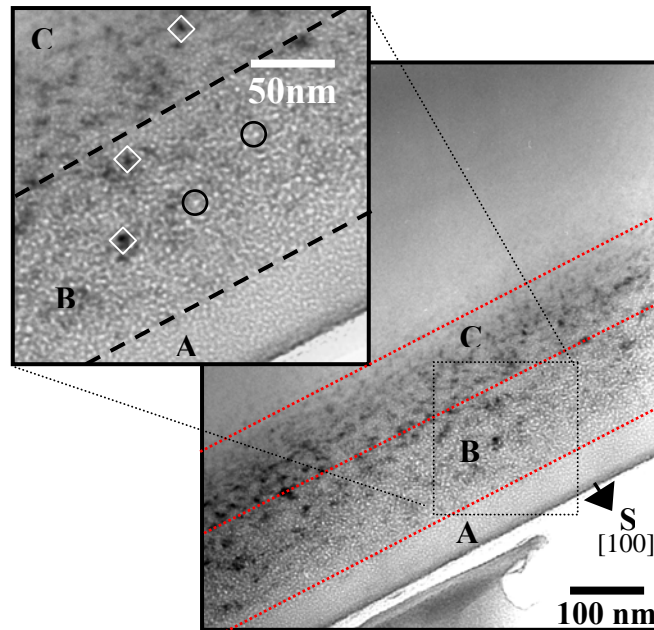


Figura 4.2: XTEM da amostra implantada a 250°C

Para a amostra implantada a 400°C (fig. 4.3a) a camada se estende aproximadamente a mesma profundidade (300 nm). Nesse caso, entretanto, observamos que tal camada pode ser dividida em até quatro regiões A, B, C e D.

As regiões "A" e "B" apresentam as mesmas características observadas para a amostra anterior, porém é observado um aumento do diâmetro médio das bolhas, que atingem agora 5 nm.

A região "C" se destaca por conter bolhas e também defeitos do tipo aglomerados e alguns com aspecto linear. Na região D, ficam mais evidentes formatos lineares para os defeitos, destacados com losangos na figura. A figura 4.3b mostra a difração de elétrons da amostra cristalina.

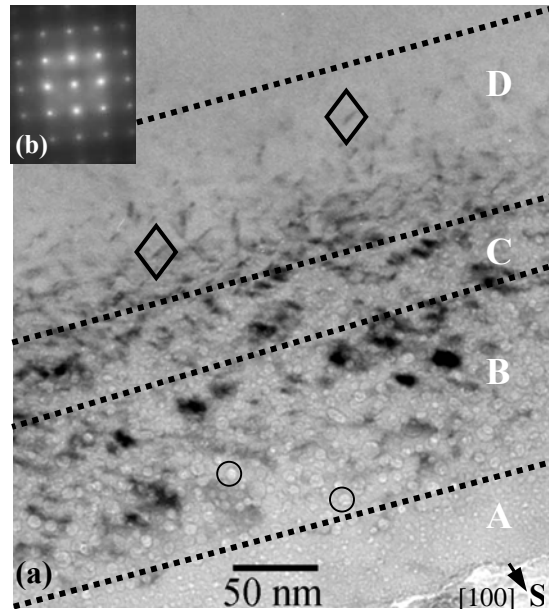


Figura 4.3 : a) XTEM da amostra implantada a 400°C, b) imagem difração de elétrons.

Na figura 4.4, mostramos duas imagens de TEM da amostra implantada a 500°C. A primeira imagem corresponde a uma visão geral de toda a camada implantada e a segunda evidencia as bolhas. A camada dos danos pode ser dividida em 4 regiões semelhantes ao caso de 400°C. Na região D, defeitos com formatos lineares estão destacados.

Para a amostra implantada a $T_i=600^\circ\text{C}$, e mostrada nas imagens de TEM da Fig 4.5, observamos que a imagem de visão geral evidencia uma região danificada e estendida até 500 nm da superfície, mas cristalina (difração de elétrons). Dividindo-a como feito nos casos anteriores, a região A mostra pequenas bolhas, com diâmetro médio de 4 nm. A região B apresenta as bolhas maiores (com até 15 nm de diâmetro) e aglomerados de defeitos pontuais. Na região C observam-se bolhas e aglomerados de defeitos.

Finalmente na região D, que começa a 300 nm da superfície, defeitos lineares classificados como do tipo $\{311\}$, são observados. As dimensões de tais defeitos são da ordem de 20-30 nm. Nessa região não se observa a presença de bolhas.

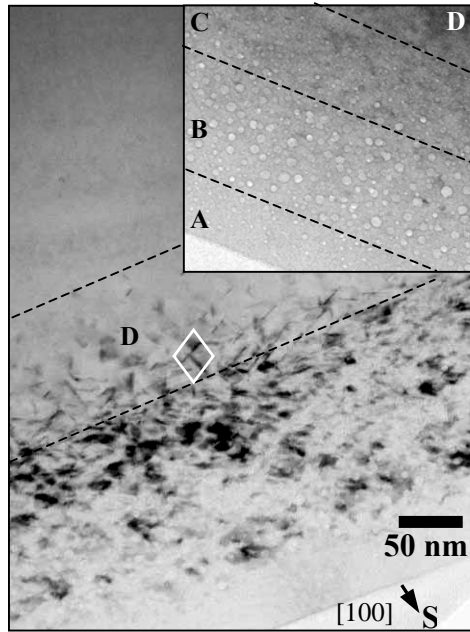


Figura 4.4 : XTEM da amostra implantada a 500°C

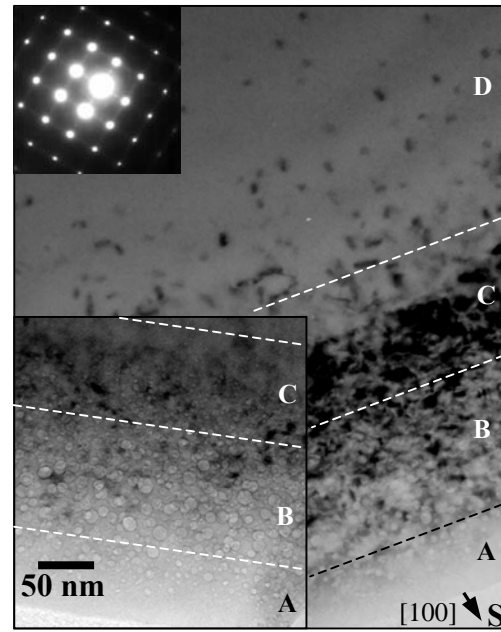


Figura 4.5 : XTEM da amostra implantada a 600°C

As implantações realizadas a $T_i=800^\circ\text{C}$ nos mostram que a camada de danos se situa a 500 nm da superfície, como indicado na imagem de campo escuro de TEM da figura 4.6a. Na figura 4.6b mostramos uma visão de campo claro da mesma amostra, que evidencia as bolhas formadas. A distribuição em regiões A, B, C e D da camada implantada se manteve, sendo que o diâmetro médio das cavidades é de 10 nm. Na profundidade de 300 nm da superfície, apresenta defeitos lineares que medem 10 – 40 nm.

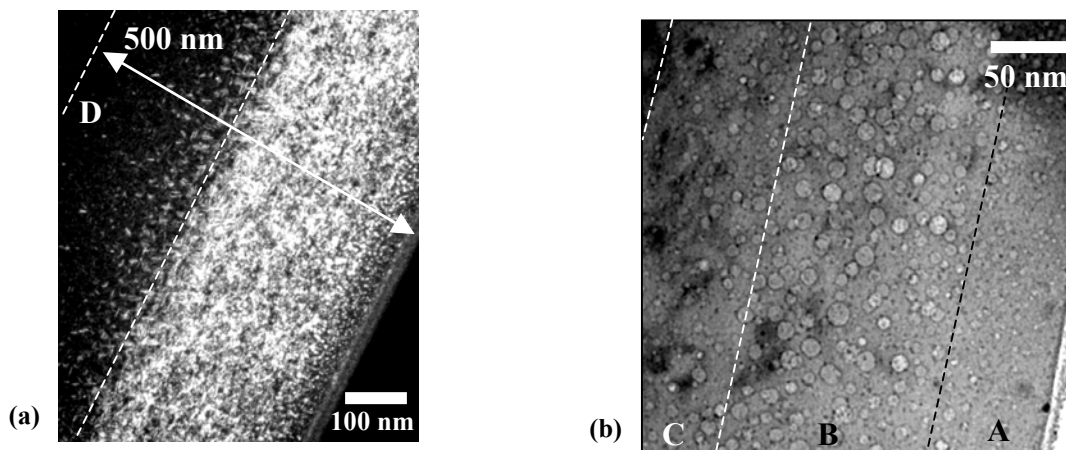


Figura 4.6: XTEM implantação a 800°C (a) imagem de campo escuro: defeitos pontuais e estendidos, e em (b) imagem de campo claro: evidenciando as bolhas.

Na figura 4.7 a amostra implantada a temperatura de 900°C é apresentada, onde os defeitos estão evidenciados na figura 4.7a e as bolhas na fig. 4.7b. As regiões A, B, C e D podem ser igualmente identificadas nas imagens. O diâmetro médio das bolhas é de 10 nm, e alguns dos defeitos do tipo $\{311\}$ chegam a medir até 50 nm.

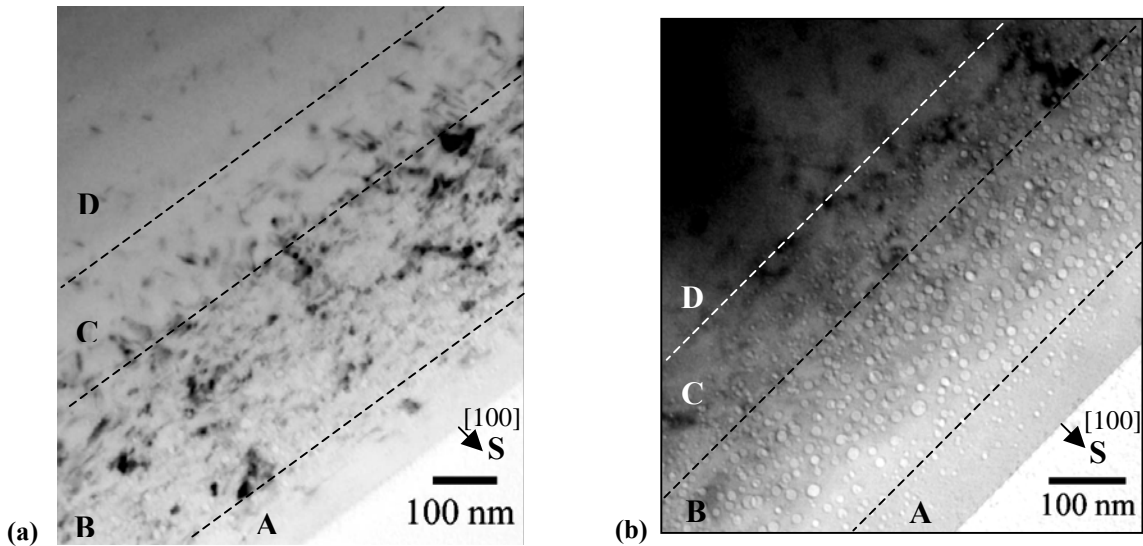


Figura 4.7: XTEM da amostra $T_i=900^\circ\text{C}$: (a) campos de tensão devido aos defeitos, (b) cavidades.

A presença de muitos defeitos (bolhas, defeitos pontuais e lineares) identificados através da técnica de TEM, acaba dificultando a observação dos tamanhos dos mesmos. Entretanto obtivemos valores quantitativos, com alguma imprecisão, para o tamanho médio das bolhas e dos defeitos observados. Posteriormente, vamos comparar tais valores com aqueles obtidos através do estudo sobre a forma e o tamanho das bolhas feito pela técnica de GISAXS.

A tabela 4.1 resume os valores obtidos das observações de TEM, para os diâmetros das bolhas a diferentes profundidades nas amostras, e para os comprimentos dos defeitos:

Tabela 4.1: Diâmetros das bolhas (em função da profundidade) e tamanho de defeitos para as diferentes temperaturas de implantação.

	250°C	400°C	500°C	600°C	800°C	900°C
Região A (~ 60 nm)	2-5 nm	2.5-5 nm	3-6 nm	3-6 nm	3-6 nm	4-11 nm
Região B (~180 nm)		3-10 nm	4-10 nm	6-15 nm	5-15 nm	10-18 nm
Região C (100 à 250 nm)		2-5 nm	3-6 nm	3-7 nm	3-8 nm	4-10 nm
Média TEM	3 nm	5 nm	5-6 nm	8 nm	10 nm	10 nm
tamanho dos defeitos pontuais	defeitos pontuais	4-10 nm	6-25 nm	20-30 nm	10-40 nm	22-50 nm

Como mencionado, devido à essa dificuldade existente para a caracterização das amostras, algumas destas foram também analisadas por GISAXS. Através dessas medidas, resultados mais acurados sobre a distribuição em tamanho e a morfologia das bolhas foram possíveis.

A figura 4.8 mostra o espectro da amostra implantada à $T_i=250^\circ\text{C}$. Esse espectro apresenta diferentes intensidades, expressas em função das coordenadas do objeto espalhador, $q = (q_y, q_z)$, e colhidas num detector bidimensional, em torno de um aparato central, como detalhamos no capítulo 2.

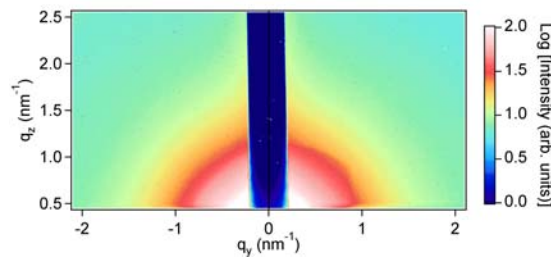


Figura 4.8: Espectro do espalhamento colhido no detector bidimensional para a amostra implantada a 250°C .

Para se obter informação a partir do espectro coletado, foi necessário calcular um padrão de GISAXS bidimensional, no qual os efeitos de refração, transmissão e absorção foram corrigidos [72].

A análise foi realizada através da comparação entre espectros e simulações, onde se simula a intensidade de espectros que levam em conta os fatores de forma (sejam esféricas, elípticas, facetadas para direções preferenciais da rede) e de tamanhos dos objetos

espalhadores (no nosso caso o diâmetro das bolhas). Desse modo, é possível de inferir valores de tamanho e formas para as bolhas.

Para a amostra referida acima ($T_i=250^\circ\text{C}$) temos uma distribuição dos diâmetros das bolhas, que está mostrada na figura 4.9, em função de diferentes ângulos de incidência do feixe rasante, que acaba por atingir diferentes profundidades da amostra.

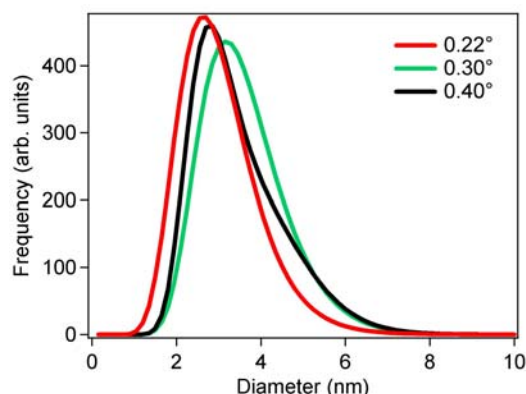


Figura 4.9: Distribuição das bolhas que sofreram espalhamento em função do diâmetro.

A forma assumida para as bolhas foi esférica, com diâmetro médio de 3,5 nm e distribuídas obedecendo a uma função do tipo monomodal, que é descrita pelo maior ângulo de incidência do feixe (0.4°), que garante a integração de toda a camada implantada.

Do mesmo modo, o espectro medido da amostra $T_i=400^\circ\text{C}$ (fig. 4.10a) em termos de sua intensidade foi relacionado com as simulações. Para essa amostra, observamos duas populações de bolhas: a primeira assume um valor médio de 3 nm para o diâmetro e a segunda de 6.5 nm (fig. 4.10b). Dizemos que tal distribuição é do tipo bimodal, sendo que para o ângulo 0.4° temos valores muito próximos, que acabam por sobrepor as curvas.

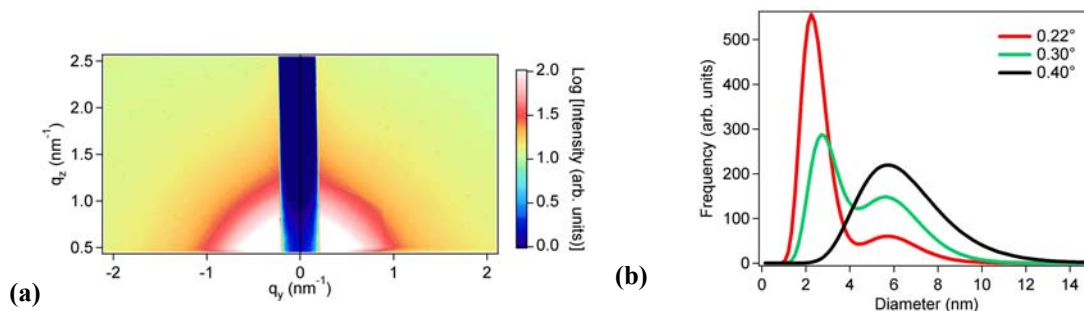


Figura 4.10: $T_i=400^\circ\text{C}$, (a) espectro do espalhamento colhido no detector, e (b) distribuição das bolhas que sofreram espalhamento em função do diâmetro.

As medidas de GISAXS da amostra implantada com $T_i=600^\circ\text{C}$ mostraram que o diâmetro das bolhas aumentou para em média 10 nm, mostradas no espectro da fig. 4.11a e correspondente distribuição dos seus tamanhos (fig. 4.11b).

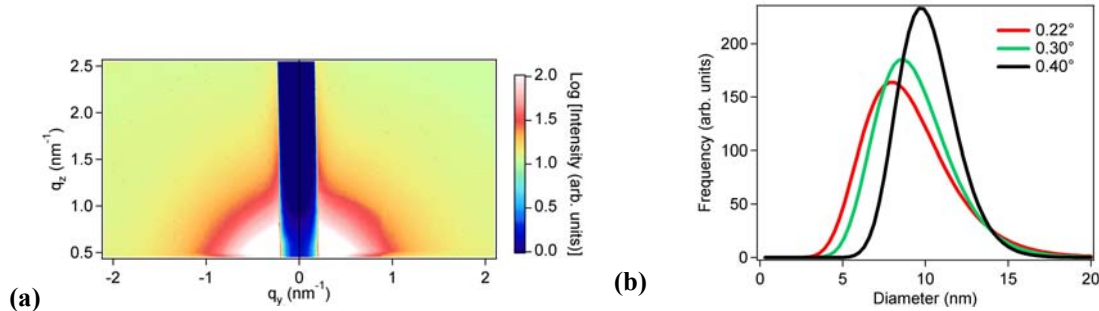


Figura 4.11: $T_i=600^\circ\text{C}$, (a) espectro do espalhamento colhido no detector, e (b) distribuição das bolhas que sofreram espalhamento em função do diâmetro.

Para a amostra implantada com $T_i=800^\circ\text{C}$, não foi possível obter informações devido ao limite de detecção da técnica.

Na tabela 4.2, comparamos os resultados de GISAXS com os valores médios obtidos por TEM.

Tabela 4.2: Comparação dos diâmetros das bolhas obtidos pelas técnicas de GISAXS e TEM, para as diferentes temperaturas de implantação.

	250°C	400°C	500°C	600°C	800°C	900°C
Média GISAXS	3,5 nm	4 nm	x	10 nm	x	x
Média TEM	3 nm	5 nm	5-6 nm	8 nm	10 nm	10 nm

Os resultados acima resumidos mostram que temos uma boa aproximação para os diâmetros medidos nas amostras implantadas a diferentes temperaturas.

4.2 Implantações desde 250°C até 900°C e com tratamentos térmicos posteriores

A temperatura de implantação induz mudanças na formação do sistema de bolhas e de defeitos como mostramos na secção 4.1. Com o objetivo de estudar tais efeitos realizamos uma série de tratamentos térmicos nessas amostras.

A apresentação desses resultados dará ênfase maior aos tratamentos térmicos realizados durante um período de 30 minutos. Em alguns casos ressaltaremos alguns tratamentos mais longos, feitos com duração de 5 horas.

4.2.1 *Tratamentos térmicos da amostra implantada a 250°C*

A amostra implantada a $T_i=250^\circ\text{C}$ e tratada termicamente a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ já foi abordada no capítulo 3 (fig. 3.18c). Para efeito de comparação vamos retomá-la na fig. 4.12. A camada implantada após sofrer o tratamento térmico se mantém a uma profundidade de 350 nm e apresenta uma forte evolução dos defeitos. As três regiões distintas são destacadas e os diâmetros das bolhas estão resumidos na tabela 3. Os defeitos do tipo {311} situados na região C atingem comprimentos entre 60 – 100 nm.

Na figura 4.13 apresentamos a amostra que foi implantada a 250°C e tratada posteriormente a 900°C durante 30 min. Podemos observar que uma profundidade da camada implantada é ligeiramente aumentada para 400 nm. As bolhas crescem seus tamanhos, em cada uma das regiões nomeadas A, B, e C cujos valores estão resumidos na tabela 3. A região C se diferencia por não conter defeitos do tipo {311}, mas apenas defeitos do tipo discordâncias, que são interpretados pelo contraste escuro que aparece interligando algumas bolhas.

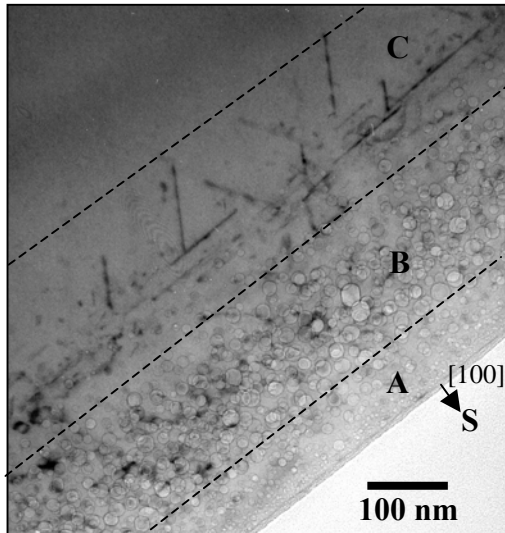


Fig. 4.12: $T_i=250^\circ\text{C}$ tratada a 800°C (30 min).

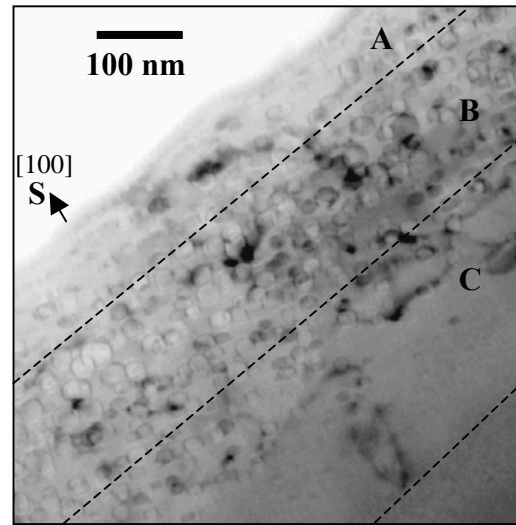


Fig. 4.13: $T_i=250^\circ\text{C}$ tratada a 900°C (30 min).

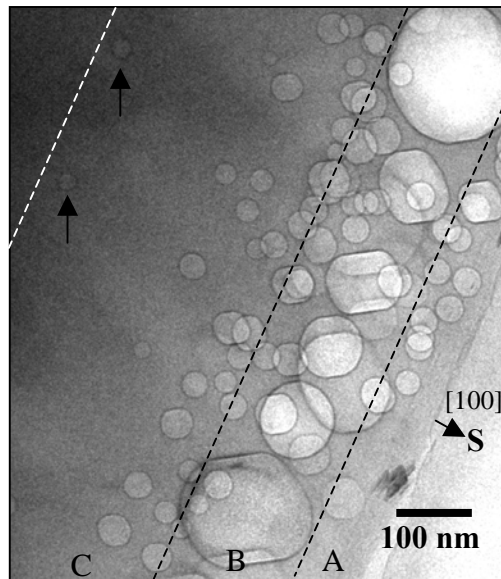


Fig. 4.14: $T_i=250^\circ\text{C}$ tratada a 1100°C (5 horas).

Na figura 4.14 apresentamos a imagem de TEM, para a amostra implantada a 250°C e tratada termicamente a 1100°C durante 5 horas. A camada implantada se estende além de 500 nm da superfície e as setas indicam algumas das bolhas que caracterizam tal profundidade. As regiões são nomeadas e analisadas em função dos tamanhos das bolhas, onde as maiores apresentam-se na região nomeada B, com diâmetros de até 190 nm, e estão resumidas na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Resumo dos tamanhos das bolhas e dos defeitos presentes nas amostras implantadas com $T_i = 250$ e após tratamento térmico.

	250°C + 800°C	250°C + 900°C	250°C + 1100°C (5h)
Região A (~ 60 nm)	4-10 nm	10-12 nm	32-63 nm
Região B (~180 nm)	7-20 nm	15-30 nm	30-190 nm
Região C (~100 nm)	9-15 nm	10-20 nm	18-48 nm
Média	10 nm	12 nm	44 nm
Defeitos {311}	25-120 nm	não apresenta	não apresenta

4.2.2 Tratamento térmico da amostra implantada a 400°C

Na figura 4.15 o resultado da amostra implantada com $T_i = 400^\circ\text{C}$ seguida de recozimento a 800°C por 30 min mostra comportamento similar, e os valores para diâmetros das bolhas e tamanhos de defeitos estão dispostos na tabela 4.4.

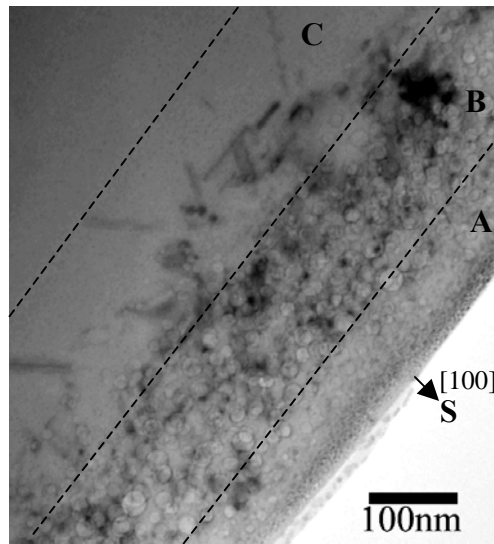


Fig. 4.15: $T_i = 400^\circ\text{C}$ tratada a 800°C (30 min).

Tabela 4.4: Diâmetros das bolhas presentes nas amostras para a amostra implantada a 400°C.

	400°C + 800°C
Região A (~ 60 nm)	10-15 nm
Região B (~180 nm)	15-30 nm
Região C (~100 nm)	13-15 nm
Defeitos {311}	30-120 nm

4.2.3 Tratamento térmico da amostra implantada a 600°C

Após tratamento térmico (900°C) da amostra implantada a 600°C, o resultado de TEM é mostrado na figura 4.16. A camada implantada se estende a uma profundidade de 400 nm e novamente os diâmetros das bolhas crescem (tabela 4.5), permanecendo divididos por regiões como indicado. É observada também uma tendência ao facetamento de algumas dessas bolhas.

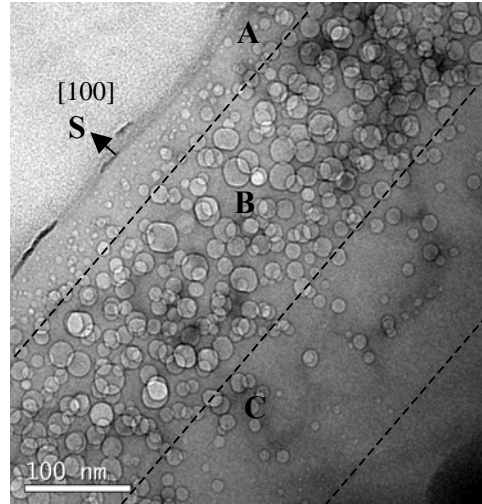
**Fig. 4.16:** $T_i=600^\circ\text{C}$ tratada a 900°C (30 min).

Tabela 4.5: Diâmetros das bolhas presentes nas amostras implantadas a 600°C após tratamento térmico a 900°C.

	600°C+ 900°C
Região A (60 nm)	10-15 nm
Região B (180 nm)	20-30 nm
Região C (100 nm)	10-15 nm
Média	11 nm
Defeitos {311}	não apresenta

4.2.4 Tratamentos térmicos das amostras implantadas a 800 e 900°C

Nas figuras 4.17 e 4.18, os resultados de TEM para as amostras que foram implantadas a 800°C e 900°C com posterior tratamento térmico a 1100°C durante 30 minutos, são mostradas. Observamos que a região implantada permite ser dividida em regiões e o diâmetro médio das bolhas atinge um valor de 30 nm (apresentaremos posteriormente as distribuições em diâmetros para tais amostras, contidos na tabela 4.6).

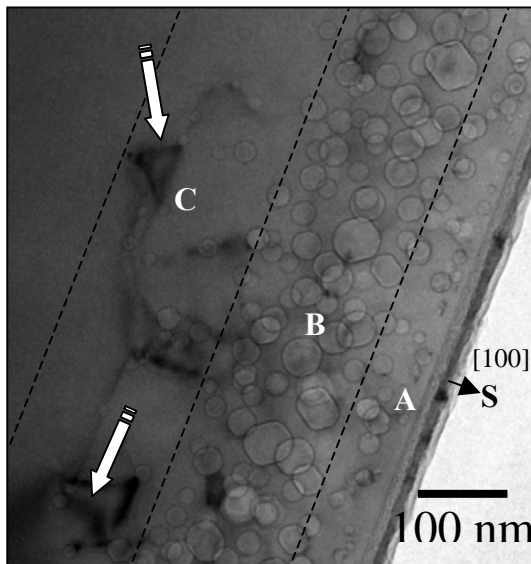


Fig. 4.17: $T_i=800^\circ\text{C}$ tratada a 1100°C (30 min).

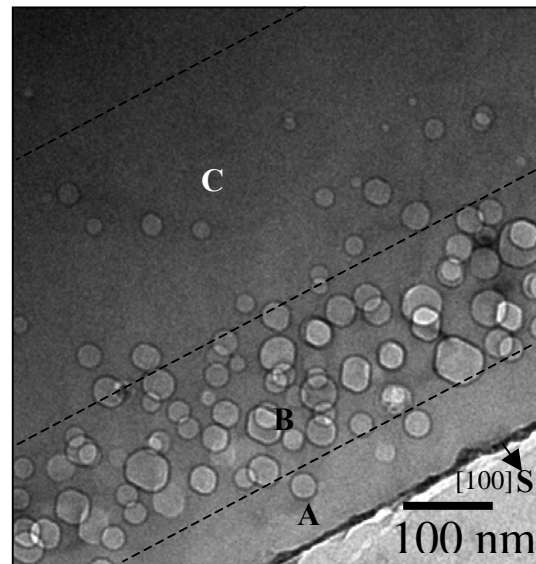


Fig. 4.18: $T_i=900^\circ\text{C}$ tratada a 1100°C (30 min).

Para tais amostras se verificam algumas bolhas com superfícies facetadas, e na região denotada como C, apenas a presença de discordâncias (sinalizadas) e algumas bolhas.

Essas amostras foram igualmente tratadas com a mesma temperatura, porém com duração de 5 horas, como mostradas nas figuras 4.19 e 4.20. Os resultados mostram que a camada implantada permanece apresentando regiões A, B e C, e que o diâmetro médio das bolhas continua crescendo. Percebemos o claro aparecimento de facetagens para as bolhas, que representamos pelas setas finas (orientações preferenciais).

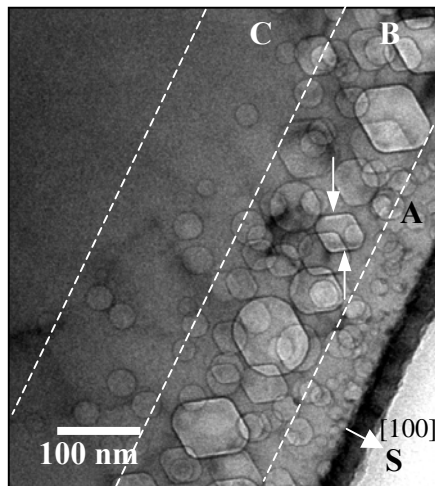


Fig. 4.19: $T_i=800^\circ\text{C}$ tratada a 1100°C (5 h).

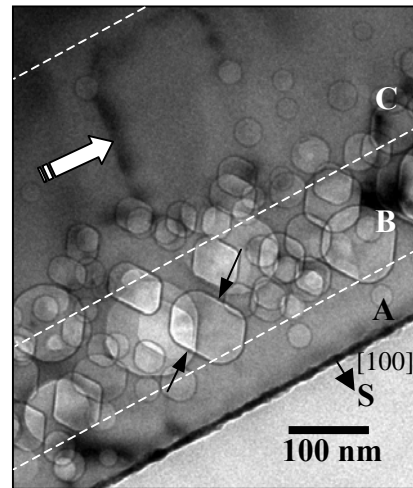


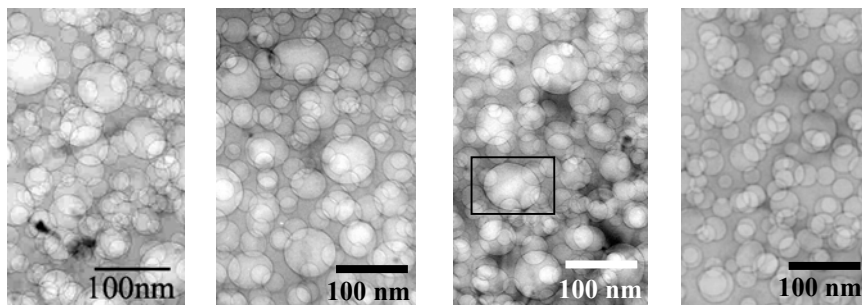
Fig. 4.20: $T_i=900^\circ\text{C}$ tratada a 1100°C (5 h).

A tabela 4.6 resume os diâmetros para estas situações. Notemos também que as discordâncias se mantêm mesmo após 5 horas de tratamento térmico (destacada pela seta alargada na fig. 4.20). A parte central da camada (denominada com a letra B) continua apresentando os maiores diâmetros para as bolhas. Para as amostras implantadas com $T_i=800$ e 900°C , os maiores diâmetros encontrados para as bolhas, são de 95 nm e 115 nm, respectivamente.

Tabela 4.6: Diâmetros das bolhas presentes nas amostras para as diferentes temperaturas de implantação, seguidas do tratamento térmico a 1100°C.

	800°C (30 min)	900°C (30 min)	800°C (5 hrs)	900°C (5 hrs)
Região A (60 nm)	12-30 nm	18-25 nm	10-40 nm	17-41 nm
Região B (180 nm)	36-68 nm	25-59 nm	22-95 nm	25-115 nm
Região C (100 nm)	15-30 nm	14-30 nm	12-58 nm	17-70 nm
Valor médio	29 nm	28 nm	36 nm	41 nm

Um estudo comparativo para algumas das amostras implantadas a diferentes temperaturas (250, 500, 600 e 800°C) e analisadas em imagens de visão planar será apresentado. Na figura 4.21 as amostras que foram tratadas termicamente a 1100°C, durante 30 minutos, são mostradas:



(a) 250°C R1100°C (b) 500°C R1100°C (c) 600°C R1100°C (d) 800°C R1100°C

Fig. 4.21: PTEM dos tratamentos térmicos a 1100°C, 30 min, para diferentes temperaturas de implantação.

Dos resultados após o tratamento térmico, podemos ressaltar que:

- i) nas amostras implantadas com $T_i=250$ e 500°C, figura 4.21a-b, percebemos uma menor homogeneidade dos diâmetros das bolhas do que naquelas implantadas com $T_i=600$ e 800°C.
- ii) As bolhas têm formas esféricas, e em alguns casos, percebe-se facetas.

Devido à obtenção desses dados, realizamos um tratamento estatístico, mostrado na figura 4.22, em função da distribuição em tamanhos das bolhas e do volume ocupado pelas mesmas:

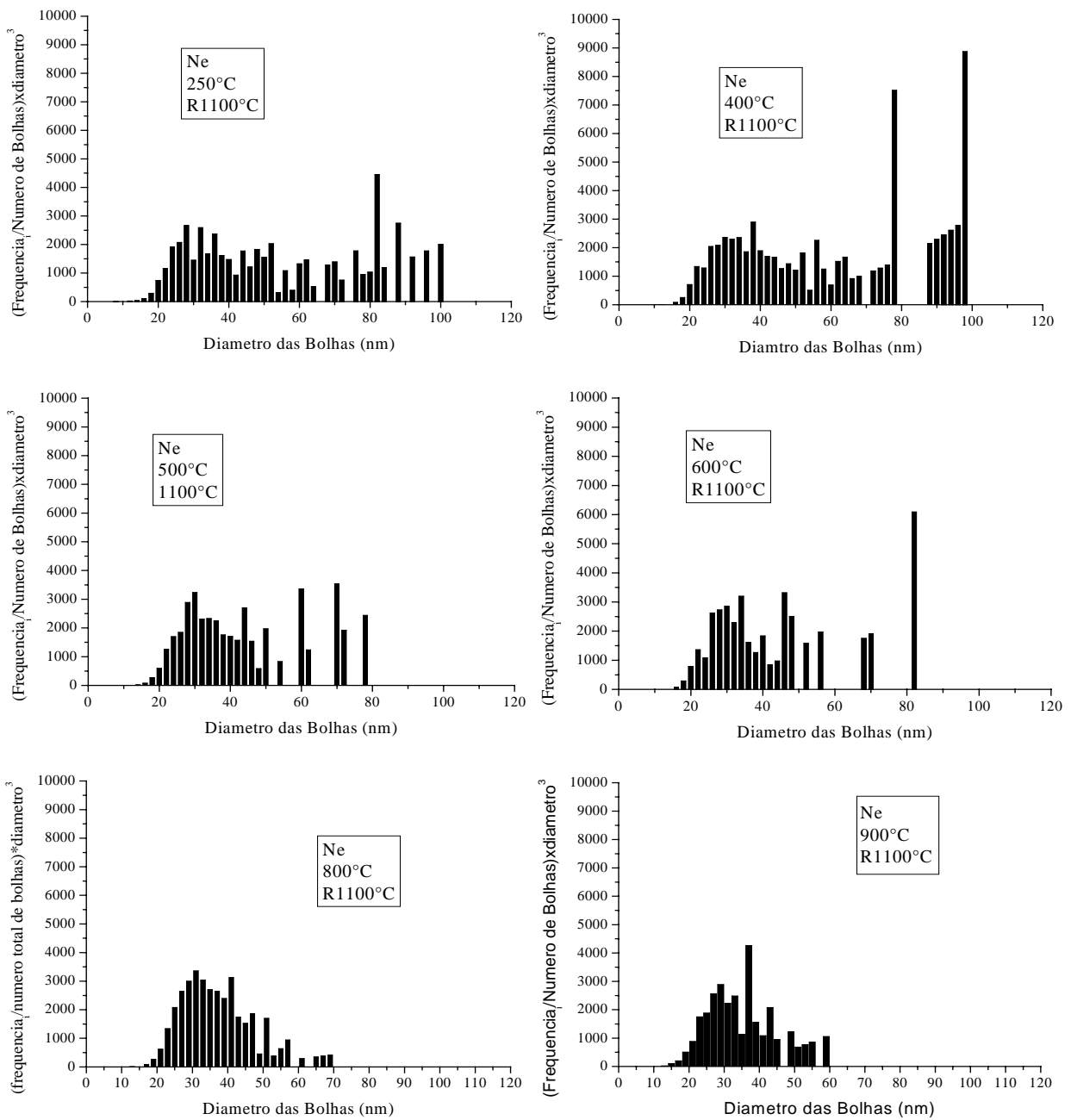


Fig. 4.22: Frequência de bolhas nas amostras tratadas termicamente à 1100°C, 30 minutos, em função do volume.

Resumindo na tabela 4.7, apresentamos os valores dos diâmetros encontrados para as amostras analisadas nas imagens apresentadas na figura 4.21:

Tabela 4.7: Diâmetros das cavidades presentes nas amostras para as diferentes temperaturas de implantação após tratamento térmico 1100°C, 30 minutos.

	250°C	400°C	500°C	600°C
Região A (60 nm)	15-100 nm (análise da amostra na visão planar)	16-98 nm (análise da amostra na visão planar)	16-78 nm (análise da amostra na visão planar)	16-80 nm (análise da amostra na visão planar)
Região B (180 nm)				
Região C (100 nm)				
Média	33 nm	30 nm	31 nm	30 nm

de onde se pode concluir que:

- i) com $T_i=250$ e 400°C , a variação dos diâmetros é de 15 nm até 100 nm.
- ii) $T_i=500$ e 600°C , as bolhas maiores tendem a desaparecer, e os diâmetros ficam em torno de 16 a 80 nm.
- iii) $T_i = 800$ e 900°C , apresenta menor variação para os valores dos diâmetros, restando entre 12 e 70 nm.
- iv) os valores para os diâmetros médios tendem ao valor de 30 nm.

A evolução dos diâmetros médios das bolhas em toda a camada é mostrada, na figura 4.23, para todos os casos estudados. Para as amostras como implantadas a diferentes temperaturas de implantação, a variação no diâmetro das bolhas tende a aumentar. Porém após os tratamentos térmicos dessas amostras não se percebe grandes variações para o diâmetro dessas bolhas.

Vejamos o exemplo de o tratamento térmico ter sido realizado a 900°C durante 30 minutos: notamos que o diâmetro das bolhas permanece similar independente da temperatura de implantação do substrato durante a implantação. Ou seja, para cada tratamento térmico, independente da temperatura de implantação o sistema não apresenta grandes diferenças em termos do diâmetro médio.

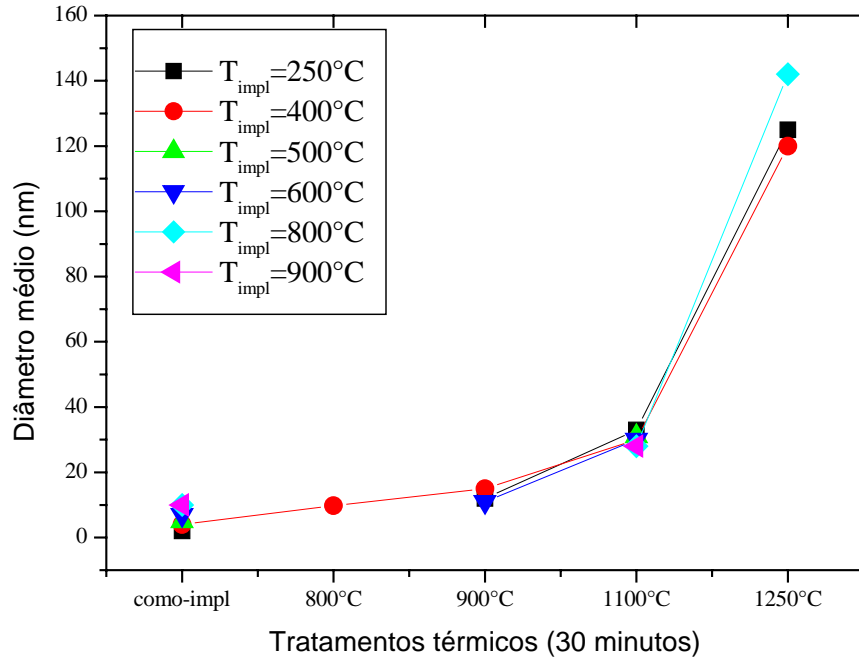


Fig. 4.23: Evolução dos diâmetros em função da temperatura de implantação (representados por símbolos diferentes e cores diferentes), nos casos como implantados, e tratados termicamente durante 30 minutos.

4.3 Investigação da retenção de Ne nas amostras

A retenção de Ne nas amostras foi estudada pelas técnicas de WDS e ERD. Primeiramente vamos relatar os resultados de WDS, onde detalhes da técnica se encontram no capítulo 2. A interpretação dos resultados apresentados na figura 4.24 está baseada nas seguintes hipóteses:

- a área do sinal da linha do K_{α} do Ne é proporcional à quantidade total de Ne contida na amostra ;
- os valores de área medida nas amostras implantadas à $T_i = 25^{\circ}C$ sem recozimento representam a quantidade nominal implantada. Esses valores serão usados como padrão.

A partir das diferentes fluências vamos apresentar os casos: como implantado e após tratamentos térmicos às temperaturas de 400, 600, 800 e 1100°C. Em todos esses casos não

se observam variações significativas na área, para uma mesma fluência implantada. Observa-se a perda de Ne em apenas um dos casos, onde a amostra implantada à temperatura ambiente ($T_i=25^\circ\text{C}$) é tratada termicamente à 1100°C durante 30 minutos, como relatamos no capítulo 3.

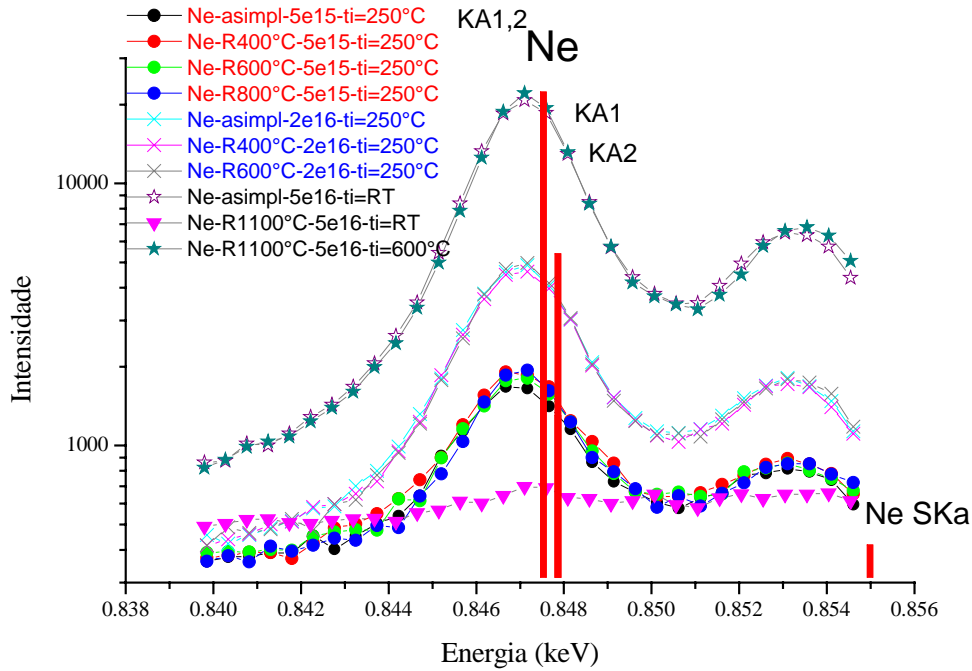


Fig. 4.24: Dispersão em comprimento de onda para as diferentes amostras indicadas.

A segunda técnica utilizada foi a análise pela detecção do recuo elástico dos átomos do alvo (ERD). Um feixe de íons de Cu^{8+} com energia de 50 MeV incide sobre a superfície da amostra em um ângulo de 20° , e as partículas resultantes arrancadas da amostra são recolhidas no detector. O espectro resultante da energia de Ne convertida em perfis de profundidade nos remete ao valor do poder de freamento com a profundidade. Os resultados são apresentados na figura 4.25, para as seguintes amostras:

- fluência $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$, com $T_i=25^\circ\text{C}$, após tratamento térmico a 800°C durante 30 minutos (curva verde),
- fluência $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$, a $T_i=25^\circ\text{C}$, após tratamento térmico a 1050°C durante 30 minutos (curva azul),
- fluência $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$, a $T_i=900^\circ\text{C}$, como implantada (curva vermelha).

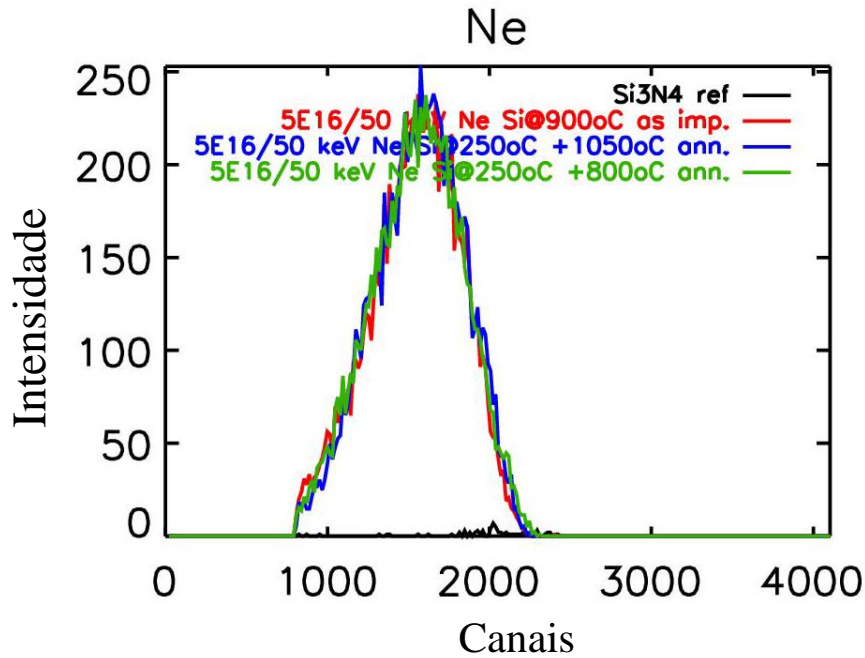


Fig. 4.25: Detecção do recuo elástico (ERD) em evidência para o caso do Ne.

Os resultados mostram que as curvas se sobrepõem para as amostras medidas, o que revela a permanência do gás em nossas amostras.

4.4 Discussão dos resultados

Vamos discutir primeiramente os resultados para as amostras como implantadas, e posteriormente abordaremos os resultados relativos aos posteriores tratamentos térmicos.

As amostras como implantadas com fluência de $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ e energia de 50 keV, com temperaturas (T_i) que variaram desde 250°C até 900°C não apresentam camadas amorfizadas, mas sim uma camada com defeitos (compare as imagens de difração das figuras 3.2 e 4.3b).

Devido à alta fluência utilizada para todas as temperaturas de implantação investigadas, observamos uma alta densidade de pequenas bolhas distribuídas ao longo da

trajetória dos íons. Do mesmo modo, para essas amostras os aglomerados de defeitos intersticiais se localizam na parte mais profunda da camada implantada, correspondendo ao final da trajetória dos íons.

Nossos resultados mostraram que, se aumentamos T_i , o tamanho das bolhas também aumenta, desde as menores visíveis a partir de 2 nm, atingindo 18 nm para as maiores encontradas na amostra implantada à 900°C.

Estimando o nível de danos acarretado, medido através da técnica de RBS/C, mostram-se espectros similares para as amostras implantadas com $250^{\circ}\text{C} \leq T_i \leq 800^{\circ}\text{C}$. O que percebemos é que quando aumentamos a temperatura de implantação, a camada de danos é mais alargada e com menor nível de danos, ou seja, um menor número de contagens no espectro (por exemplo, para a amostra implantada a $T_i=800^{\circ}\text{C}$). Esse resultado é atribuído ao aparecimento de defeitos lineares com o aumento da temperatura de implantação.

Das análises das amostras através das imagens de TEM, observamos que as camadas implantadas podem ser divididas, em função de sua heterogeneidade, seja pelo tamanho das bolhas formadas, pela presença ou não de defeitos, ou ainda pela evolução dos mesmos em cada uma das regiões.

A camada implantada é centrada a aproximadamente 110 nm da superfície, correspondendo ao alcance projetado (R_p) dos íons implantados. Para as temperaturas de 600, 800 e 900°C, os danos observados se estendem mais profundamente na amostra, porém preservam a mesma profundidade para a camada de bolhas, resultados esses, observados pelas imagens de TEM. Tal comportamento por sua vez não é consistente com as medidas de RBS/C, nas quais, a camada implantada se mantém praticamente inalterada no que diz respeito à profundidade. Esse comportamento é relatado devido à evolução dos defeitos com a temperatura, os quais apresentam formatos lineares, e mesmo se estendendo a uma profundidade maior, causam um menor retroespalhamento, por isso acabam por inalterar as medidas de RBS/C.

Um novo aspecto na caracterização das bolhas foi investigado utilizando a técnica de GISAXS. Esta técnica permitiu obter informações sobre o tamanho das bolhas e a forma das mesmas. Nossos resultados mostraram apenas formas esféricas para as bolhas para as amostras estudadas. Esses resultados são diferenciados daqueles conhecidos da literatura, onde foi investigado as bolhas e os defeitos ocasionados pela implantação de He em Si a altas temperaturas. Nesse último, o espectro de GISAXS apresentou raias, ao longo da direção [111], que foi interpretado como a presença de bolhas facetadas [72].

Os diâmetros encontrados pela técnica GISAXS para as bolhas de Ne são duas vezes maiores do que aqueles encontrados nas amostras implantadas com He a altas temperaturas. Por exemplo, para a implantação à $T_i=600^\circ\text{C}$ de Ne, temos diâmetro médio das bolhas de 10 nm, enquanto que para He é 5 nm [73].

Para a implantação de He à $T_i=800^\circ\text{C}$ não se observam bolhas, enquanto que para o caso da implantação de Ne, mesmo a $T_i=900^\circ\text{C}$ o sistema ainda apresenta bolhas em permanente crescimento. Esse comportamento é explicado pela alta mobilidade dos átomos de He durante o processo de implantação, o que acaba por perdê-lo das amostras, e acarreta o desaparecimento das bolhas que ficaram vazias. No caso das implantações de Ne todos os casos estudados por GISAXS apresentaram formas esféricas para as bolhas o que sugere que a pressão no interior das mesmas pode ser maior do que para o caso do He ou ainda que precisamos de temperaturas maiores de implantação ou de tratamentos térmicos para a relaxação dessas bolhas.

Quando da implantação de Ne em Si à mais alta temperatura, $T_i=800$ e 900°C , verificamos por imagens de TEM, que algumas bolhas começam a apresentar facetas. Mesmo nesses casos, as medidas da retenção do Ne (ERD na fig. 4.25) mostraram que o gás está retido na amostra.

Resumidamente, alguns pontos relevantes cabem ser destacados:

- 1º) A implantação de Ne leva à formação de um sistema condensado de bolhas para as temperaturas estudadas.

- 2º) O diâmetro médio para as bolhas cresce com a temperatura de implantação utilizada.
- 3º) O formato das bolhas é esférico, apresentando apenas algumas superfícies facetadas nos casos de implantações à $T_i=800$ e 900°C . Tal resultado difere daqueles obtidos com a implantação de He a altas temperaturas, que mostram:
 - i) facetagens das bolhas com o acréscimo da temperatura de implantação,
 - ii) formação de bolhas dependente com a temperatura de implantação [11].
- 4º) Ne é retido na amostra mesmo quando implantada à $T_i=900^\circ\text{C}$.

Discutiremos agora, os principais resultados das amostras que sofreram posteriores tratamentos térmicos.

Quando do tratamento térmico à temperatura de 800°C durante 30 minutos, observamos comportamento similar, ou seja, crescimento no tamanho das bolhas e formação de defeitos lineares para trás da camada implantada.

Observações das amostras que foram tratadas termicamente a 800°C durante 5 horas (não apresentados), mostram resultados similares aos encontrados para o tratamento realizado com a duração de 30 minutos. O diâmetro das bolhas não aumenta substancialmente e não apresenta facetagens mesmo após 5 horas de tratamento térmico. Os defeitos por sua vez, continuam a ter formas lineares, apresentando um crescimento substancial, que chega a atingir 200 nm de comprimento (contra 120 nm para as amostras tratadas por um período mais curto).

Dos tratamentos térmicos realizados com a temperatura de 900°C , as observações das amostras revelam um maior número de bolhas facetadas. Os defeitos lineares ou do tipo $\{311\}$ acabam sendo dissolvidos, e algumas discordâncias permanecem nessa mesma região.

Alguns trabalhos que estudaram a implantação de He em Si e posterior tratamento térmico mostraram que o sistema resultante é fortemente dependente da temperatura de implantação. Por exemplo, da implantação de He em Si, considerando-se $T_i=800^\circ\text{C}$ e posterior recozimento, os autores David et al. [14] revelam apenas a existência de discordâncias. As mesmas possuem energia de formação menor do que defeitos lineares ou do tipo $\{311\}$ [42]. Os defeitos do tipo discordâncias são considerados fortes sumidouros de átomos intersticiais que seriam emitidos durante a dissolução dos defeitos do tipo $\{311\}$.

Os tratamentos térmicos realizados com a temperatura de 1100°C para as amostras implantadas a diferentes temperaturas, mostraram que as regiões A, B e C se mantiveram em todas as amostras analisadas. O diâmetro médio das bolhas atinge 30 nm para todas as amostras.

Observa-se que o diâmetro médio das bolhas independe da temperatura de implantação após os tratamentos térmicos a 1100°C . Porém em alguns casos percebemos que existem diferenças na homogeneidade dos tamanhos das bolhas. Por exemplo, a amostra implantada a 250°C e tratada a 1100°C , mostra diâmetros mínimos e máximos atingindo valores de 15-100 nm respectivamente, enquanto que para a amostra implantada a 900°C e tratada a 1100°C os diâmetros são de 14 e 60 nm. Além disso, apenas laços de discordâncias permanecem nessas amostras.

Com base nesses resultados podemos afirmar que o sistema mostra um comportamento de perda de memória inicial: lembremos do caso apenas implantado, onde para diferentes T_i , o sistema apresentou diferentes valores para o diâmetro médio das bolhas, os quais aumentaram com o aumento de T_i . Após o tratamento térmico a 1100°C para todas as diferentes T_i estudadas, notamos que o diâmetro médio das bolhas é muito similar, ~ 30 nm.

Quando T_i é mais baixa, temos uma maior variação nos valores para o diâmetro após os tratamentos térmicos (1100°C). À medida que T_i aumenta, uma homogeneização é percebida após o tratamento térmico. Isso pode ser visto na figura 4.22 onde é possível perceber que os diâmetros das bolhas tendem a ser mais homogêneos, e com isso o volume também, não apresentando grandes saltos no gráfico. Conectando esse resultado com o

resultado de WDS, apresentado na fig 4.24 e o resultado de ERD, figura 4.25, vemos que até esse estágio o gás Ne está presente nas amostras analisadas. Assumimos que as bolhas formadas pela implantação de Ne em Si são estáveis e tendem a se agruparem significativamente, aumentando sempre os seus diâmetros (veja a figura 4.23) e permanecendo na sua grande maioria esféricas, sem a perda do gás.

Outro resultado importante foi o obtido após as amostras terem sido tratadas durante 5 horas a 1100°C. Para as amostras analisadas, nossos resultados mostraram que bolhas estão presentes e que as mesmas continuam a crescer, apresentando diâmetros médios em torno de 40 nm. Além do crescimento das bolhas, percebemos um maior número de bolhas facetadas e a permanência de algumas discordâncias.

Essa maior ocorrência de bolhas facetadas pode ser explicada pelo tempo dado ao sistema de relaxar a sua estrutura buscando a minimização de energia, onde as facetas na superfície das bolhas tendem a assumir os planos atômicos do Si. Esse mesmo comportamento não foi atingido no período de tratamento térmico durante 30 minutos.

No capítulo 6, retomaremos alguns desses resultados para tentar explicar a presença do gás nas bolhas, através de um modelo de aproximação de gás ideal.

CAPITULO 5 – *Implantação de Ne por imersão a plasma*

Vamos apresentar nossos resultados da implantação de Ne em Si através do uso da técnica de imersão a plasma. Essa técnica consiste em imergir as amostras de Si em um plasma de Ne e aplicar uma tensão negativa nas amostras.

Trataremos de duas fluências de implantação, 5×10^{15} e 5×10^{16} Ne^+/cm^2 , mantendo a temperatura de implantação de 250°C e energia de 35 kV. A seqüência de apresentação será:

- 5.1 Amostras como implantadas,
- 5.2 amostras tratadas termicamente a 800°C – 30 minutos,
- 5.3 amostras tratadas termicamente a 900°C – 30 minutos.
- 5.4 Discussão dos Resultados.

5.1 Amostras como implantadas

As amostras foram implantadas com respectivamente 5×10^{15} e 5×10^{16} Ne^+/cm^2 , mantendo-se a temperatura em 250°C , com energia de 35 kV. A corrente utilizada durante as implantações foi de 4 A. A acumulação de defeitos foi investigada usando TEM e RBS/C.

Na figura 5.1a mostramos a imagem de TEM para 5×10^{15} Ne^+/cm^2 , onde se observa que a camada implantada se estende da superfície até a profundidade de 110 nm com a presença de bolhas, que iniciam desde a superfície e se estendem até a profundidade de 80 nm (em detalhe na figura 5.1b). As bolhas são pequenas, com diâmetros médios de 3 nm e estão homogeneamente distribuídas ao longo da camada implantada, ou seja, tal camada não pode ser dividida em regiões como acontecia nas amostras implantadas convencionalmente. Junto à superfície temos uma região de 40 nm que visivelmente apresenta somente bolhas. Posteriormente a essa região, existem defeitos pontuais e/ou aglomerados de defeitos (destacados com um círculo na figura 5.1a) e bolhas, que foram observados nas imagens de TEM.

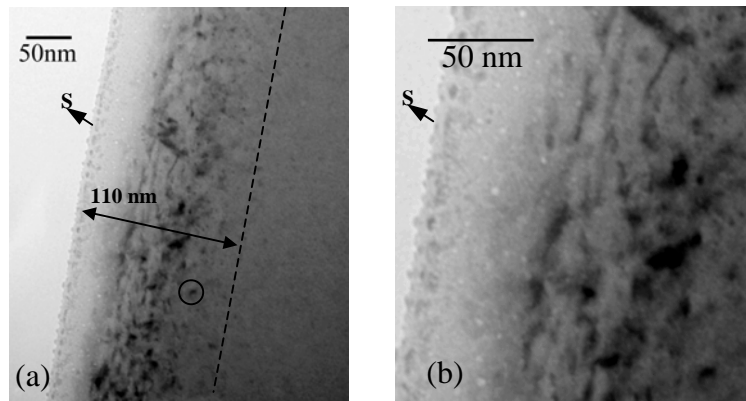


Figura 5.1: (a) PBII a $5 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$, 35 KV e $T_i = 250^\circ\text{C}$, (b) região próxima da superfície em detalhe.

Este resultado não difere muito da implantação convencional, cujo resultado para fluência de $5 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ a 50 keV com $T_i = 250^\circ\text{C}$. (figura 3.10c) também mostrava a formação de bolhas com diâmetros médios de 3 nm. Porém, a camada implantada é localizada mais profundamente na amostra no caso convencional.

Aumentando-se a fluência de implantação para $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ observamos que a camada implantada atinge uma similar profundidade (110 nm) com a presença de bolhas cujos tamanhos são 2-4 nm, como mostrado na figura 5.2. Em detalhe mostramos um aumento da camada implantada na figura 5.2 (b).

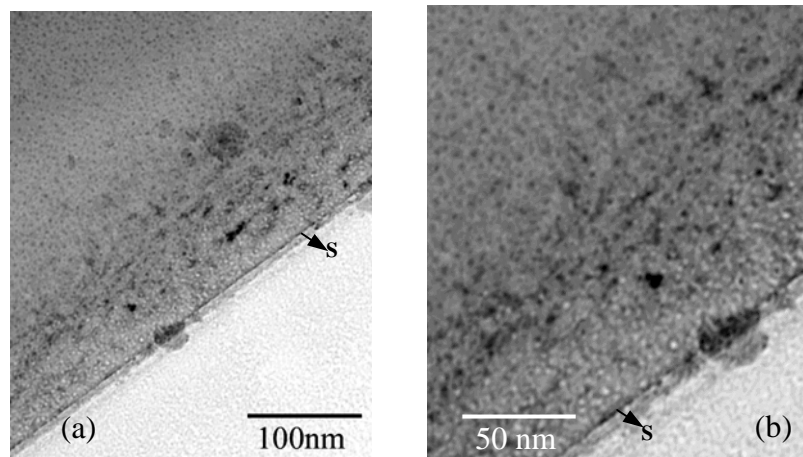


Figura 5.2: (a) PBII a $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ a 35 kV e a temperatura do forno de 250°C , (b) aumento para detalhar a distribuição das bolhas.

Quando da implantação convencional, para a fluência de $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$, e energia de 50 keV e a temperatura de 250°C (figura 3.14c), a camada implantada se estende mais profundamente na amostra, atingindo a profundidade de $\approx 300 \text{ nm}$. As bolhas têm diâmetro

médio de 4 nm, e existem aglomerados de defeitos os quais não são observados nos primeiros 50 nm.

O estudo da região de danos nas amostras implantadas por imersão a plasma está mostrado na figura 5.3 na qual, novamente, os espectros de RBS medidos em direção canalizada e aleatória servem para comparação. Também, para comparação, a amostra implantada convencionalmente com $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$, 50 keV de energia e $T_i = 250^\circ\text{C}$ é mostrada no gráfico.

As medidas das amostras implantadas pela imersão das amostras num plasma de Ne são representadas pelos triângulos na figura 5.3. As curvas são representadas por triângulos azuis quando implantada a $5 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ e por triângulos de cor rosa quando implantada a $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$.

Nesses espectros podemos observar que ambos iniciam as contagens nos mesmos canais da amostra medida aleatoriamente e não é observado um pico de superfície, tal como ocorre para a amostra implantada convencionalmente.

O espectro de RBS/C obtido para a amostra implantada por imersão a plasma com a maior fluência ($5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$) se estende mais profundamente do que o espectro para a fluência menor, mostrando assim, que os danos acarretados pela implantação a plasma tendem a se distribuir mais profundamente na amostra com o aumento da fluência.

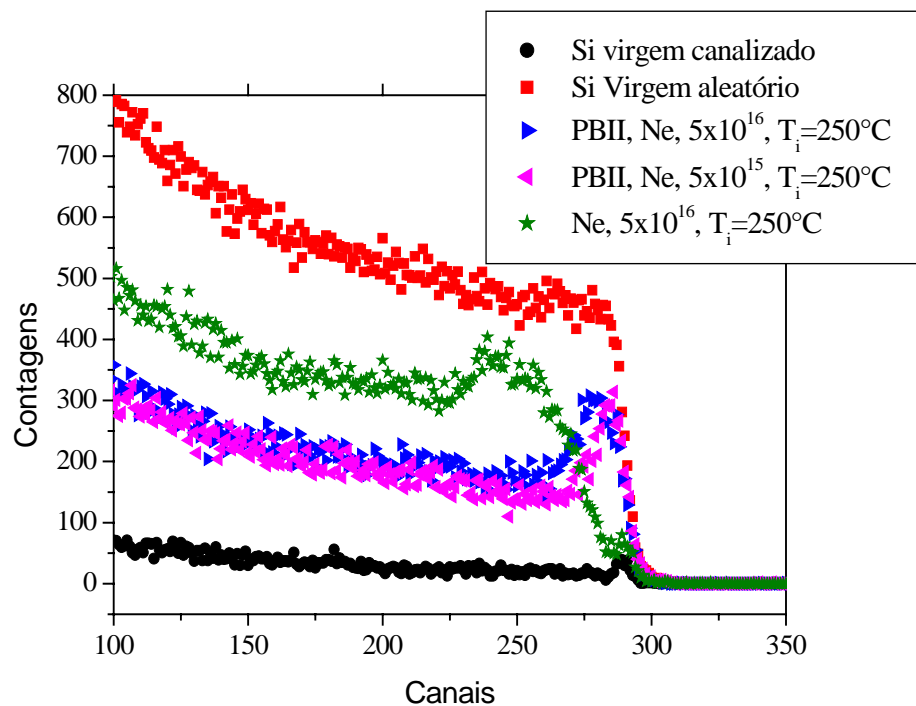


Figura 5.3: Espectro de RBS/C comparativo das amostras indicadas.

Os espectros concordam bem com as observações obtidas das imagens de TEM, ou seja, a técnica de implantação por imersão a plasma produz uma banda implantada mais estreita e localizada próxima da superfície. Entretanto o campo máximo de acumulação de defeitos é menor usando-se imersão a plasma do que a implantação convencional.

5.2 Amostras tratadas termicamente à 800°C – 30 minutos

Um tratamento térmico à 800°C foi realizado nas amostras apresentadas na sessão 5.1. A camada implantada mostra comportamento similar ao que já foi observado nas amostras implantadas convencionalmente, onde as principais mudanças ficam a cargo do crescimento das bolhas e da evolução térmica dos defeitos.

Na figura 5.4 apresentamos a comparação entre as amostras implantadas por imersão a plasma (fig. 5.4a) e convencionalmente (fig. 5.4b) com fluência de $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$. As bolhas crescem em ambas as amostras, apresentando diâmetros de 10 nm para a amostra implantada convencionalmente e 8 nm para plasma.

Defeitos lineares são igualmente observados nessas amostras. As diferenças, entretanto são dadas em termos dos tamanhos dos defeitos. Os defeitos observados nas amostras que foram implantadas pela imersão a plasma são menores do que aqueles gerados pela implantação convencional, passando de 80 nm para 150 nm, respectivamente.

Outra diferença observada nas imagens da figura 5.4 é que os defeitos estão distribuídos desde a superfície da amostra implantada por plasma, diferentemente do caso convencional. Essa característica está intimamente relacionada com a distribuição em energia que é típica da técnica de implantação por plasma, a qual não acontece na implantação convencional.

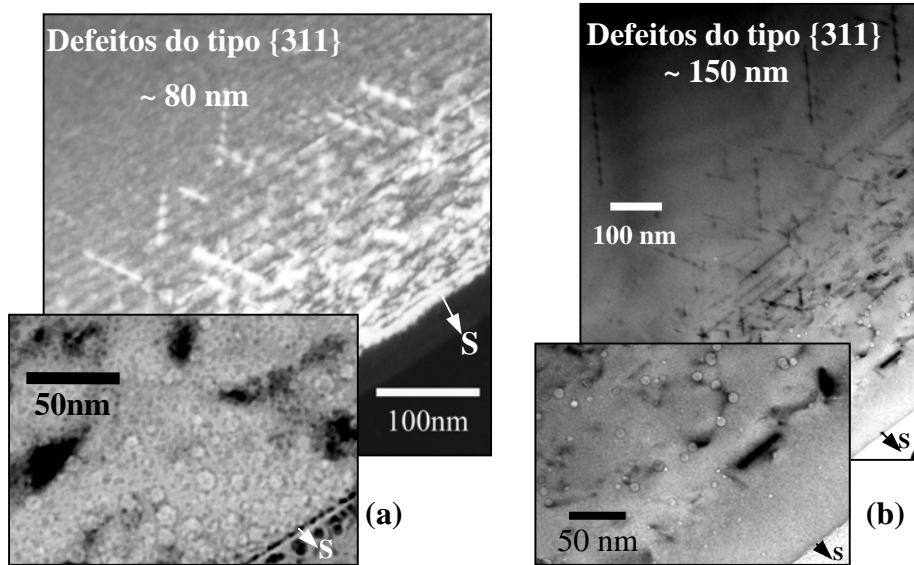


Figura 5.4: (a) Imagem de campo escuro de TEM da amostra implantada por imersão a Plasma e (b) imagem de campo claro da amostra implantada convencionalmente a $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$, após tratamentos térmicos à 800°C durante 30 minutos.

5.3 Amostras tratadas termicamente à 900°C – 30 minutos

Após um tratamento térmico à temperatura de 900°C observa-se que a camada danificada pela implantação se localiza mais próxima da superfície para o caso implantado pela imersão a plasma do que para o caso convencional, como mostram as imagens de TEM da figura 5.5a-b. As bolhas estão presentes e possuem diferenciados tamanhos, passando de 8 nm no caso da amostra imersa e para 15 nm no caso da amostra convencionalmente implantadas.

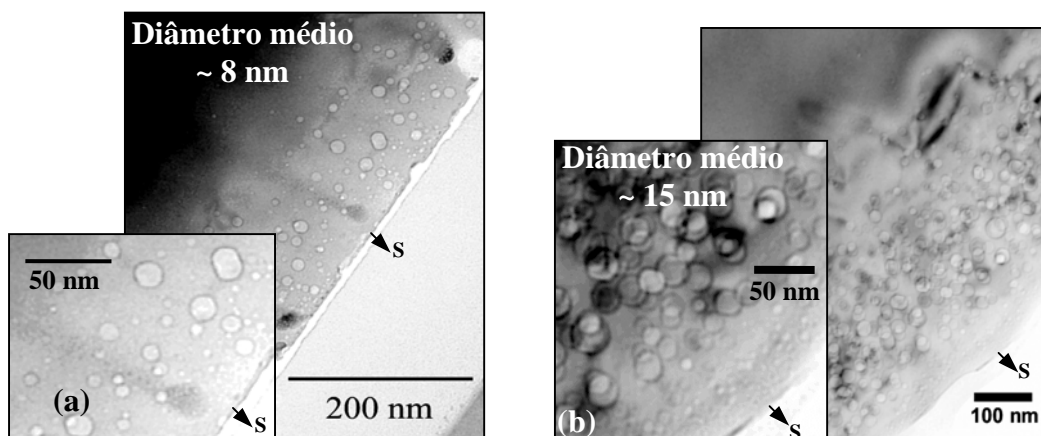


Figura 5.5: (a) Imagem de TEM da amostra implantada por imersão e (b) a daquela implantada convencionalmente com fluência de $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ após um tratamento térmico à 900°C durante 30 minutos.

Uma baixa concentração de pequenas bolhas é observada logo abaixo da superfície (camada em torno de 50 nm). Além disso, os defeitos lineares que eram observados nas amostras tratadas a 800°C, aqui não estão presentes. Apenas discordâncias têm sido observadas nas amostras.

5.4 Discussão dos resultados

Como anteriormente mencionado o estudo da implantação de amostras de Si por imersão num plasma de Ne, permitiu um estudo comparativo com os resultados da implantação convencional.

Para as duas fluências estudadas os resultados, então, mostram que:

- (i) na amostra implantada por imersão a plasma, a camada de bolhas e de defeitos se estende até uma profundidade de ≈ 150 nm, enquanto na implantação convencional a mesma se estende a 250 nm.
- (ii) após tratamento térmico à 800°C o tamanho das bolhas é similar.
- (iii) os defeitos lineares apresentam forma igual e diferentes tamanhos, sendo menores nas amostras implantadas por imersão a plasma.
- (iv) um tratamento térmico a 900°C não aumenta o diâmetro das bolhas para as amostras implantadas por imersão a plasma, diferentemente do que ocorria na implantação convencional, onde as bolhas aumentavam seus diâmetros com o aumento da temperatura do tratamento térmico.

Esses resultados indicam que certamente existem outros fatores que influenciam a formação de bolhas e de defeitos quando se implanta Ne em Si pela técnica de implantação a plasma ou implantação convencional.

Em resumo podemos dizer que as diferenças são atribuídas à energia variável no caso da implantação por plasma, o que produz uma camada mais uniforme, até uma profundidade em torno de 150 nm.

Como segundo fator que depende do primeiro, podemos sugerir que o gás esteja uniformemente distribuído, desde a superfície até uma profundidade em torno de 150 nm. Esse pode ser um indício do porque o tamanho dos defeitos lineares na amostra tratada a 800°C é diferente, e de o diâmetro das bolhas ser menor no caso da amostra tratada a 900°C. Já a proximidade do gás e da superfície igualmente deve ser considerada (apesar de não ter

sido investigada) como um fator que pode levar à perda do mesmo durante os tratamentos térmicos.

Finalmente cabe mencionar que o nosso trabalho apresenta os primeiros resultados sobre a implantação por imersão num plasma de Ne em Si, e como consequência fica caracterizado que na eventualidade de aplicação deste sistema em algum processo poder-se-ia utilizar esta técnica para geometrias de implantações não possíveis na técnica convencional.

CAPÍTULO 6 – Estudo da natureza do gás e da distribuição dos diâmetros das bolhas.

6.1 Aproximações de gás real e de gás ideal

Nesse capítulo faremos uma análise detalhada das amostras implantadas a altas temperaturas (250 - 800°C), com fluência de 5×10^{16} Ne^+/cm^2 e energia de 50 keV, e posteriormente tratadas termicamente à 1100°C durante 30 minutos e 5 horas, respectivamente. A partir das micrografias em visão planar (figura 6.1 a,b,c) obtivemos informações sobre o volume do gás e a densidade de bolhas presentes em cada amostra.

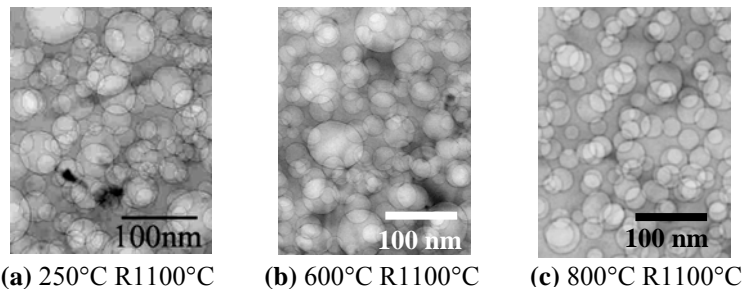


Figura 6.1: Imagens de TEM - visão planar, para as temperaturas de implantação indicadas.

Inicialmente cabe enfatizar que as microscopias foram cuidadosamente preparadas para permitir uma análise que garantisse uma visão de uma camada homogênea de bolhas. Isto permitiu integrar a totalidade de bolhas e de defeitos, como mostrado no esquema da figura 6.2.

Percebemos que se nos afastarmos da região fina da amostra (como mencionado no capítulo 2, ou seja, afastando-se das bordas do furo ocasionado pelo desbaste iônico), vamos integrar uma região muito espessa na nossa imagem, a qual será observada na tela do microscópio com demasiado contraste dificultando a análise. Como consequência, buscamos otimizar uma região (região ideal na fig. 6.2) que garanta uma combinação entre a totalidade da camada que queremos observar e o contraste necessário para formar uma imagem com boa resolução e qualidade. Além disso, as bolhas aqui estudadas têm na sua grande maioria, formatos esféricos, o que permite estimar seu tamanho através da medida do diâmetro das mesmas.

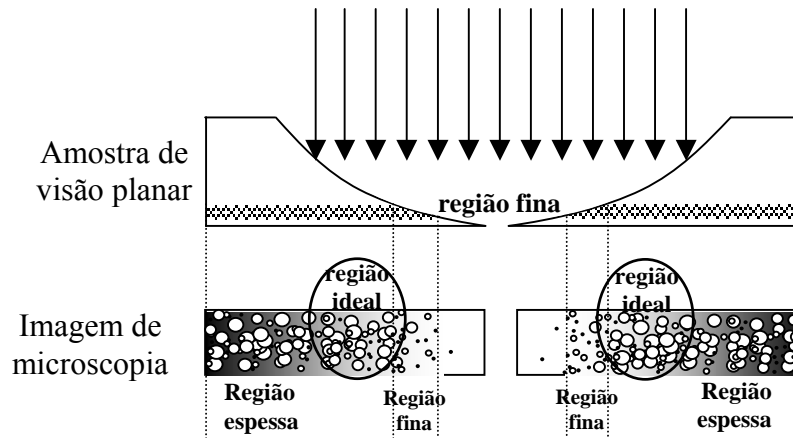


Figura 6.2: Amostra de visão planar de TEM, onde se garantiu uma região ideal de análise dessa camada homogênea.

Os diâmetros (figura 6.3) foram estimados através de um algoritmo que dispõe de uma ferramenta de medição, a qual é calibrada para a respectiva magnificação da imagem de TEM. Em uma área A onde a camada de bolhas está projetada em um plano, faz-se uma contagem para um número maior ou igual a 350 bolhas, foram obtidos o valor médio (d) e o desvio padrão (σ), para cada uma das amostras.

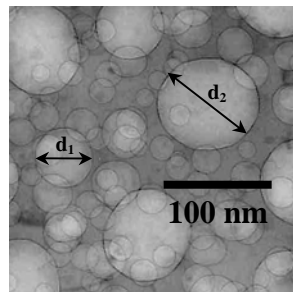


Figura 6.3: Imagem de microscopia na visão planar, de onde os diâmetros (d_1 e d_2) das bolhas e a função distribuição dos mesmos são obtidos como comparação para a escala de medida (indicada como 100 nm).

Um resumo para as diversas temperaturas de implantação é apresentado na tabela 6.1 e, para exemplificar, apresentamos os histogramas correspondentes para dois dos casos estudados (figuras 6.4 e 6.5).

Tabela 6.1: Diâmetro médio das bolhas e respectivos desvios padrão, para diversas temperaturas de implantação e recozimento à 1100°C

	diâmetro médio d (nm)	desvio padrão σ (nm)
$T_i = 250^\circ\text{C}$	33	13,67
$T_i = 500^\circ\text{C}$	31	10,65
$T_i = 600^\circ\text{C}$	30	10
$T_i = 800^\circ\text{C}$	29	7

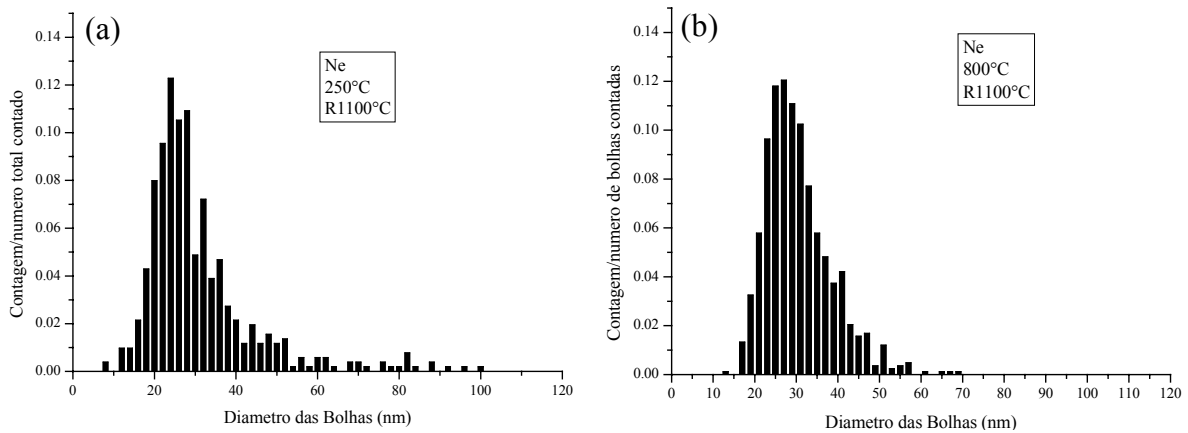


Figura 6.4: Distribuição em tamanho das bolhas após recozimentos à 1100°C (a) $T_i = 250^\circ\text{C}$ e (b) $T_i = 800^\circ\text{C}$.

Cabe enfatizar, observando-se esta tabela, que as diferentes temperaturas de implantação ($T_i = 250, 500, 600$ e 800°C) somadas a um posterior tratamento térmico a 1100°C , apresentam diâmetros médios muito similares, em torno de 30 nm.

Já no que se refere ao desvio padrão a situação é diferente, pois o mesmo varia de 14 nm na amostra implantada a 250°C para ~ 7 nm na amostra implantada à 800°C .

Como o volume das bolhas por unidade de área é expresso por:

$$V = \frac{N_B \times \left(\frac{\pi}{6} D^3 \right)}{A}, \quad (6.1)$$

os dados da tabela 6.1 e a contagem do número de bolhas N_B numa área A , permitem estabelecer a distribuição dos volumes das mesmas (fig 6.5).

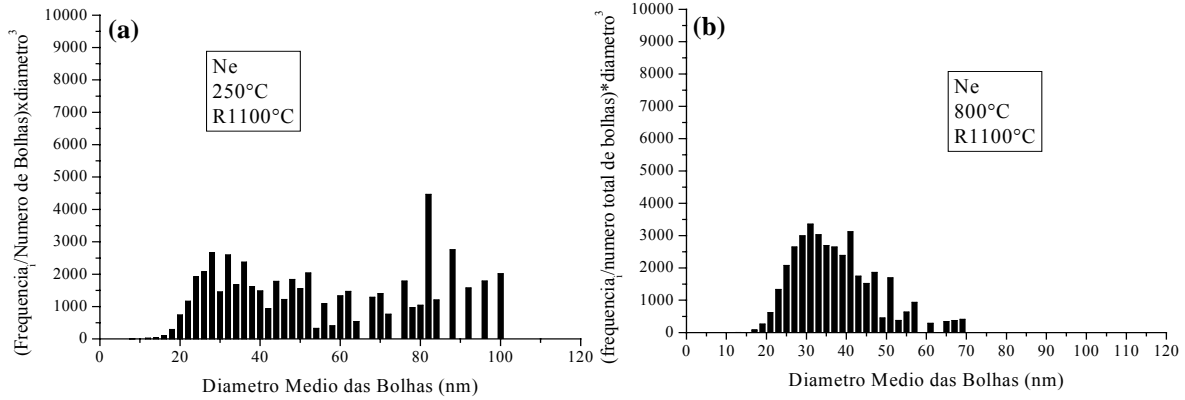


Figura 6.5: Distribuição em função do volume das bolhas após recozimentos a 1100°C (a) $T_i=250^\circ\text{C}$ e (b) 800°C .

Tomando-se a densidade ρ do Si como 5×10^{22} Si/cm², estes valores de V determinam o número de átomos de Si deslocados, sumarizados na tabela 6.2:

Tabela 6.2: Volume e densidade de bolhas calculados com base nos diâmetros medidos nas microscopias de TEM.

	$T_i=250^\circ\text{C}, R1100^\circ\text{C}, 30 \text{ m}$	$T_i=600^\circ\text{C}, R1100^\circ\text{C}, 30 \text{ m}$	$T_i=800^\circ\text{C}, R1100^\circ\text{C}, 30 \text{ m}$
Volume x ρ	$1,9 \times 10^{17}$ átomos Si/cm ²	$1,44 \times 10^{17}$ át. Si/cm ²	$1,35 \times 10^{17}$ át. Si/cm ²
Densidade das bolhas	$1,41 \times 10^{11}$ bolhas/cm ²	$1,47 \times 10^{11}$ bolhas/cm ²	$1,5 \times 10^{11}$ bolhas/cm ²

A seguir usaremos estes resultados para verificar a adequação dos modelos teóricos sobre gases em Si, apresentados no capítulo 1.

O número N de átomos de gás, como uma função do raio r da bolha, da densidade de energia de superfície γ e do fator de compressibilidade z , para uma dada temperatura T , é expresso como:

$$N(\gamma, r, T) = \frac{8\pi\gamma r^2}{3zkT} \quad (6.2)$$

Para calcular N , então, precisamos adotar um valor para a energia de superfície γ , que é comumente relatado na literatura como sendo igual a 1 (um) J/m^2 para gases inertes em metais. Outros trabalhos assumem $\gamma = 1.4 J/m^2$ [33] e outros autores consideram até mesmo valores para $\gamma > 2 J/m^2$ [37]. Como consequência, resolvemos proceder com os cálculos usando três valores ($\gamma = 1, 2$ e $3 J/m^2$).

O valor para o fator de compressibilidade z para gases ideais é igual a 1 (um), enquanto que para gases reais deverá ser dado por um modelo, como, por exemplo, o proposto por Carnahan-Starling, anteriormente apresentado no capítulo 1 [36].

Nas figuras 6.6a e 6.6b, para duas diferentes temperaturas de implantação, apresentamos o número de átomos de Ne previsto pela eq. 6.2 em função do raio das bolhas para a situação de gás real e ideal, usando $\gamma = 1 J/m^2$ para a temperatura $T=1100^\circ C$, e $z = 1,000000001$:

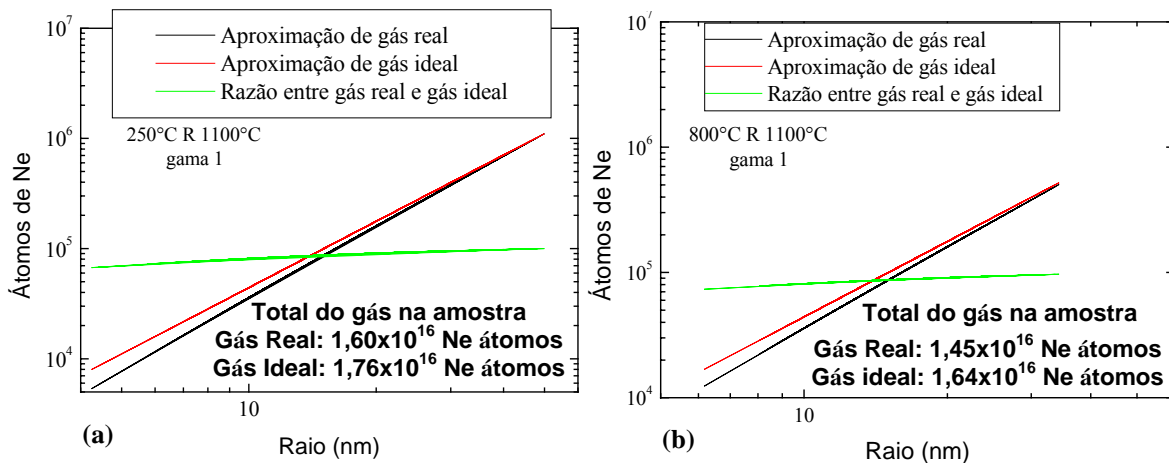


Figura 6.6: Quantidade de átomos de Ne estimado dentro das bolhas em função do raio medido para, (a) a amostra implantada a $T_i=250^\circ C$ e (b) $T_i=800^\circ C$ após tratamento térmico a 1100° .

Observamos que o resultado para o gás ideal mostra uma quantidade sempre maior de Ne que a aproximação de gás real. Calculando com valores para $\gamma = 2$ e $3 J/m^2$ obtemos os resultados sumarizados na tabela 6.3.

Tabela 6.3: Valores para o número N de átomos de gás na amostra baseado nos cálculos de gás real e ideal.

		$T_i=250^\circ\text{C}$, R1100°C,30 m	$T_i=600^\circ\text{C}$, R1100°C,30 m	$T_i=800^\circ\text{C}$, R1100°C,30 m
$\gamma = 1$	Gás ideal	$1,76 \times 10^{16}$ átomos Ne	$1,55 \times 10^{16}$ átomos Ne	$1,64 \times 10^{16}$ átomos Ne
	Gás real	$1,60 \times 10^{16}$ átomos Ne	$1,39 \times 10^{16}$ átomos Ne	$1,45 \times 10^{16}$ átomos Ne
$\gamma = 2$	Gás ideal	$3,53 \times 10^{16}$ átomos Ne	$3,11 \times 10^{16}$ átomos Ne	$3,2 \times 10^{16}$ átomos Ne
	Gás real	$2,87 \times 10^{16}$ átomos Ne	$2,48 \times 10^{16}$ átomos Ne	$2,58 \times 10^{16}$ átomos Ne
$\gamma = 3$	Gás ideal	$5,3 \times 10^{16}$ átomos Ne	$4,68 \times 10^{16}$ átomos Ne	$4,92 \times 10^{16}$ átomos Ne
	Gás real	$3,97 \times 10^{16}$ átomos Ne	$3,4 \times 10^{16}$ átomos Ne	$3,54 \times 10^{16}$ átomos Ne

Outra maneira de visualizar os valores da tabela acima está representada nos gráficos mostrados nas figuras 6.7 e 6.8, para as amostras implantadas a 250°C e 800°C , respectivamente.

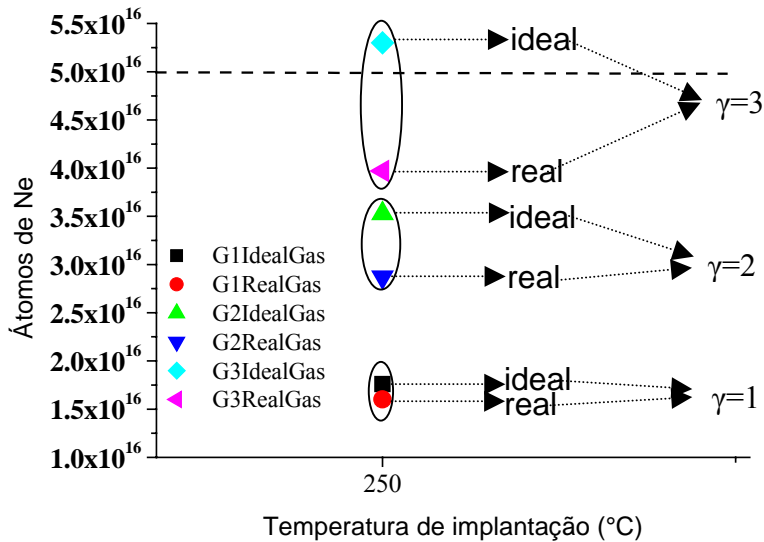


Figura 6.7: Aproximações de gás real e ideal usando diferentes valores para o γ para a amostra implantada a $T_i=250^\circ\text{C}$ tratada termicamente a 1100°C . A linha tracejada representada a quantidade de gás inicialmente implantada $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$.

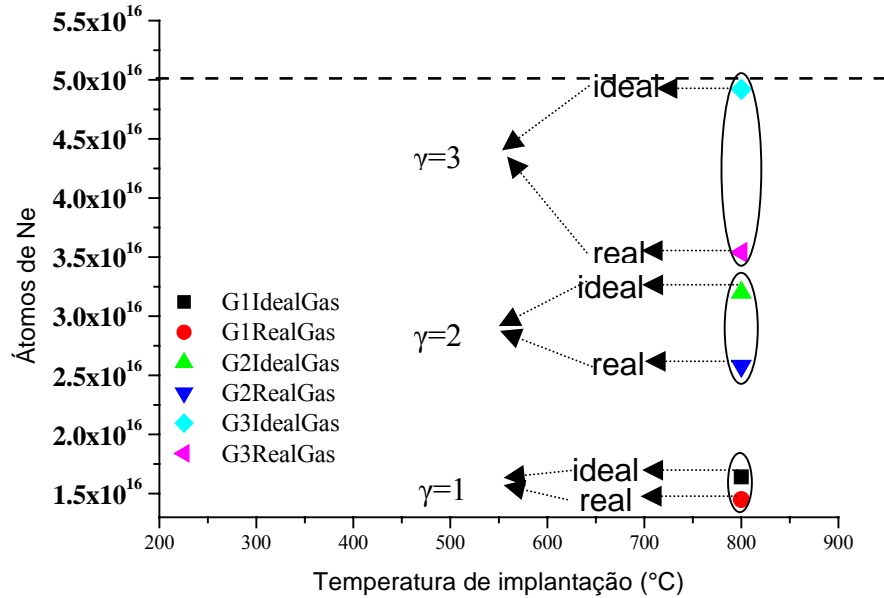


Figura 6.8: Aproximações de gás real e ideal usando diferentes valores para o γ para amostra implantada a $T_i=800^\circ\text{C}$ tratada termicamente a 1100°C . A linha tracejada representa a quantidade de gás inicialmente implantada 5×10^{16} Ne⁺/cm².

Observamos que o melhor resultado que se aproxima à quantidade de gás inicialmente implantada (5×10^{16} Ne⁺/cm²) é quando se calcula com $\gamma = 3$ J/m².

Em resumo, os resultados acima indicam que as amostras implantadas com 250°C e 800°C e tratadas termicamente a 1100°C , apresentam algumas diferenças na homogeneidade para os tamanhos das bolhas formadas. Por exemplo, a amostra implantada com $T_i = 800^\circ\text{C}$ (figura 6.4b) apresenta uma distribuição mais homogênea do que a amostra implantada a 250°C (figura 6.4a). Essa diferença é atribuída à temperatura de implantação, que determina a nucleação inicial das bolhas, cavidades e defeitos, e por consequência, gera um sistema mais ou menos homogêneo.

Apesar dessa diferença quanto à homogeneidade, o volume total e a densidade de bolhas não se diferenciam substancialmente, o que deve ser atribuído ao fato de que a quantidade de gás permanece praticamente a mesma em ambas as amostras.

A quantidade de gás foi modelada com base em equações de estado para os gases real e ideal, resultando nas seguintes hipóteses:

i) $\gamma = 3$ J/m²,

- ii) gama menor que este valor, mas necessariamente com bolhas superpressurizadas, e/ou
- iii) gás contido nas bolhas e também em defeitos não visíveis por TEM.

A hipótese i) apresenta a dificuldade de ser um valor muito alto, contrário aos citados na literatura. A hipótese ii), por sua vez, parece ser menos provável já que poucos defeitos e campos de tensão são observados nas nossas amostras, o que seria característico de sistemas com bolhas superpressurizadas. A hipótese iii) é até o presente momento a mais aceitável, permitindo o uso do valor de gama igual a 1 J/m^2 .

Como não existem outros trabalhos na literatura que mediram quantitativamente a presença do gás em forma de bolhas de Ne em Si, como foi feito nas condições aqui estudadas, entendemos que o nosso trabalho pode, portanto, elucidar os mecanismos de crescimento das bolhas nesse sistema.

6.2 Distribuição normal e log-normal dos diâmetros das bolhas

Nos últimos anos foram feitos vários estudos sobre como controlar o tamanho e as distribuições de nanoaglomerados de modo a assegurar uma específica propriedade física.

A literatura mostra que, independentemente da natureza do material ser metálico, semiconductor, cerâmico ou isolante, os sistemas estudados apresentam preferencialmente uma distribuição log-normal.

Neste sentido vamos proceder a análise de alguns dos nossos resultados sobre diâmetros médios das bolhas e respectivas distribuição em tamanho, tentando avançar em duas questões: i) verificar se a formação de nanocavidades em Si apresenta uma distribuição normal ou log-normal e ii) tentar associar a quais mecanismos físicos elas dependem.

Para exemplificar e servir de referência mencionaremos, brevemente, alguns trabalhos descritos na literatura.

Miotello et al [74] investigaram a formação de aglomerados de átomos de Au implantados em sílica e posteriormente submetidos a tratamentos térmicos na faixa de temperatura em torno de 800°C, em atmosfera de Ar ou H₂Ar. Os autores discutem sobre processos de difusão e nucleação do Au e a dependência da falta ou excesso de O na matrix SiO₂, mas não mencionam quais seriam os mecanismos que determinariam os valores dos diâmetros médios dos aglomerados medidos por TEM e a distribuição lognormal observada.

Borsela et al [75] sintetizaram nanocristais de GaN por implantação sequencial de íons de Ga e N em safira e sílica amorfa, seguida de recozimento a 900°C em fluxo de NH₃ para estudar fotoluminescência neste material. Uma distribuição lognormal é observada e um deslocamento para o azul nos espectros de fotoluminescência é associado a nanocristais de um certo diâmetro. No entanto, os autores também como no caso do trabalho de aglomerado de Au, acima citado, não discutem os mecanismos que determinariam a função distribuição observada.

Já o recente trabalho de Lamaestre et Bernas [76] investigou nanocristais de PbS sintetizados pela implantação sucessiva de íons de Pb e S acrescida de tratamento térmico posterior, argumentando que a técnica apresenta a vantagem de ser um processo finamente controlável, interferindo nos mecanismos de nucleação e crescimento. Para a análise da função distribuição dos raios dos PbS procuraram se valer de exemplos de outras áreas que definitivamente são mencionados como distribuições log-normais, tais como abundância de espécies animais, processos de coagulação, período latente de infecções de doenças, distribuição de recursos minerais na crosta terrestre, etc. Os resultados do sistema de PbS mostram que as distribuições em alguns casos são normais e em outros log-normais, em função das concentrações de Pb e S implantados e da faixa de temperatura dos recozimentos. Os autores, apesar de avançar algumas hipóteses relacionando as diferentes concentrações advindas do perfil de implantação com a difusão dos elementos como se fossem solutos independentes, apenas afirmam como conclusão que nos casos em que a distribuição log-normal é observada a mesma parece, absolutamente, não depender dos estágios iniciais de nucleação e crescimento tais como são conhecidos para sistemas desta natureza.

Para proceder a análise dos nossos resultados vamos utilizar a formulação proposta no trabalho de Lamaestre and Bernas [76], em particular a função lognormal, normalizada, como sendo:

$$f_{\log normal} = \frac{1}{r \ln \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left(- \frac{\left(\ln \frac{r}{\mu} \right)^2}{2(\ln \sigma)^2} \right), \quad (6.3)$$

onde r é o raio dos precipitados medido nas amostras, μ é a média geométrica e σ é o desvio geométrico padrão.

Usando então os valores experimentais da amostra implantada com fluência de $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ na temperatura de 250°C e tratada termicamente à 1100°C durante 30 minutos, com a equação 6.3 acima apresentamos, na figura 6.9, os ajustes normal e log-normal para as distribuições.

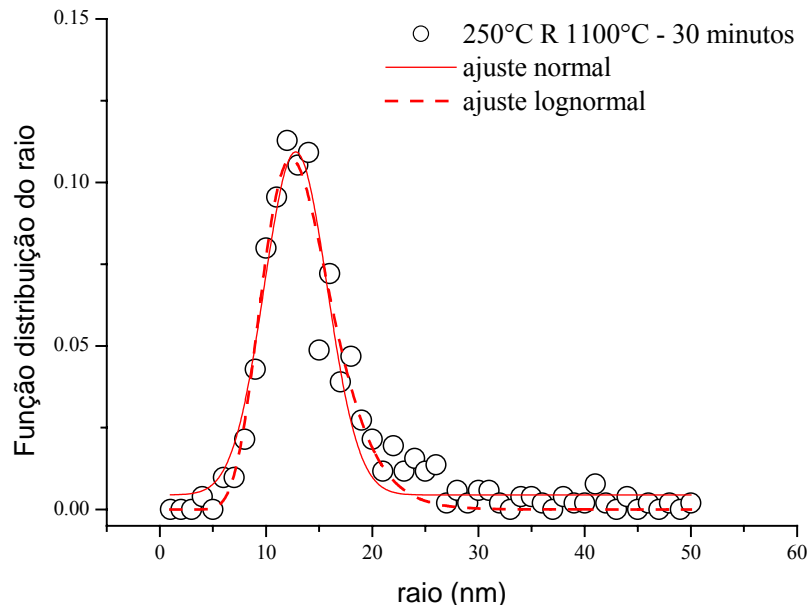


Fig. 6.9: Ajustes, normal e log-normal dos raios das bolhas de Ne em Si, para o caso implantado à 250°C .

Já para a mesma amostra tratada à 1100°C durante 5 horas os ajustes estão plotados na figura 6.10:

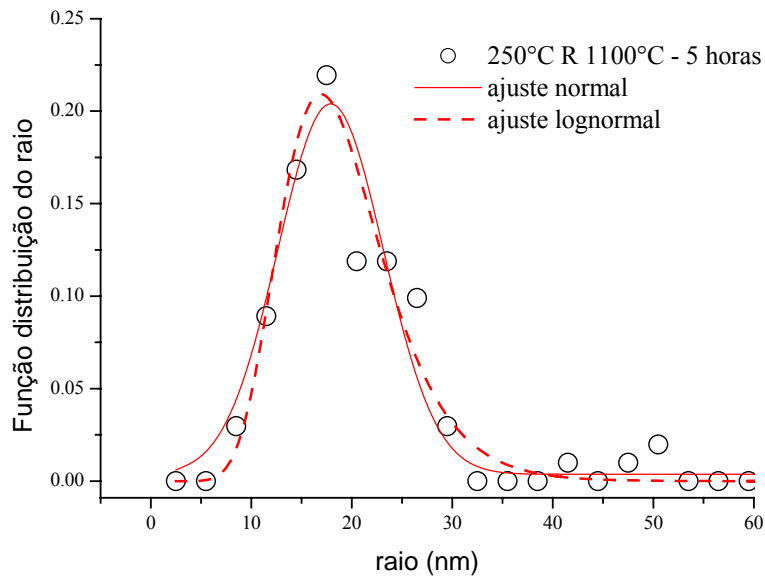


Fig. 6.10: Ajustes, normal e log-normal dos raios das bolhas de Ne em Si, para o caso implantado à 250°C.

Para a amostra implantada à fluência de $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$, com temperatura de 900°C e tratada termicamente à 1100°C por 30 minutos, os ajustes normal e log-normal da função distribuição em tamanhos estão apresentados na figura 6.11:

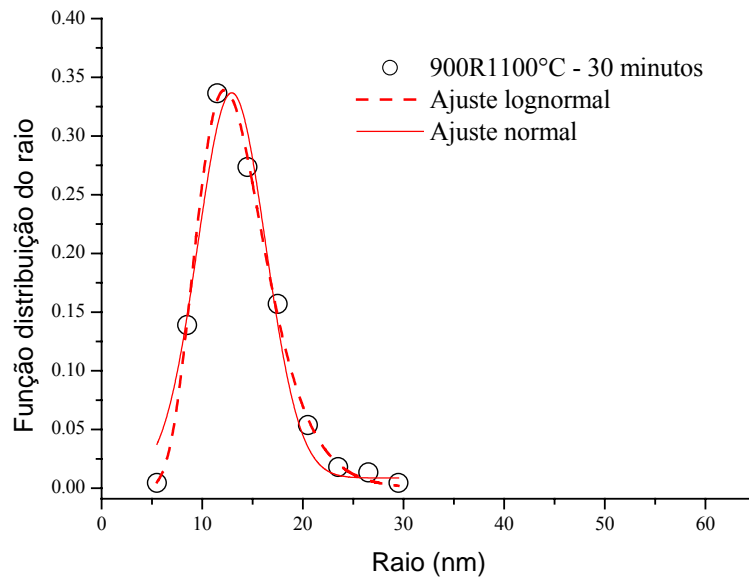


Fig. 6.11: Ajustes, gaussiano e lognormal dos raios das bolhas de Ne em Si, para o caso implantado à 900°C.

E, finalmente, após tratamento térmico com duração de 5 horas para a mesma amostra, obtemos a figura 6.12:

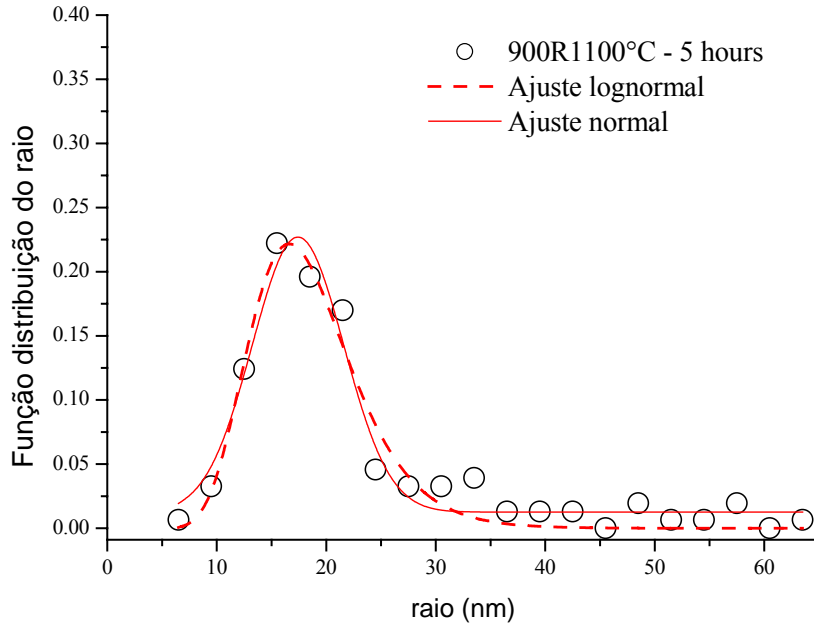


Fig. 6.12: Ajustes, normal e log-normal dos raios das bolhas de Ne em Si, para o caso implantado à 900°C.

Como pode ser visto nas figuras não é evidente que se possa imediatamente inferir a exata natureza das distribuições. Para guisa de comparação, reproduzimos na figura 6.13 o resultado experimental do trabalho de Lamaestre and Bernas [76], a partir do qual eles concluem tratar-se de uma distribuição log-normal para os nanocristais de PbS em sílica.

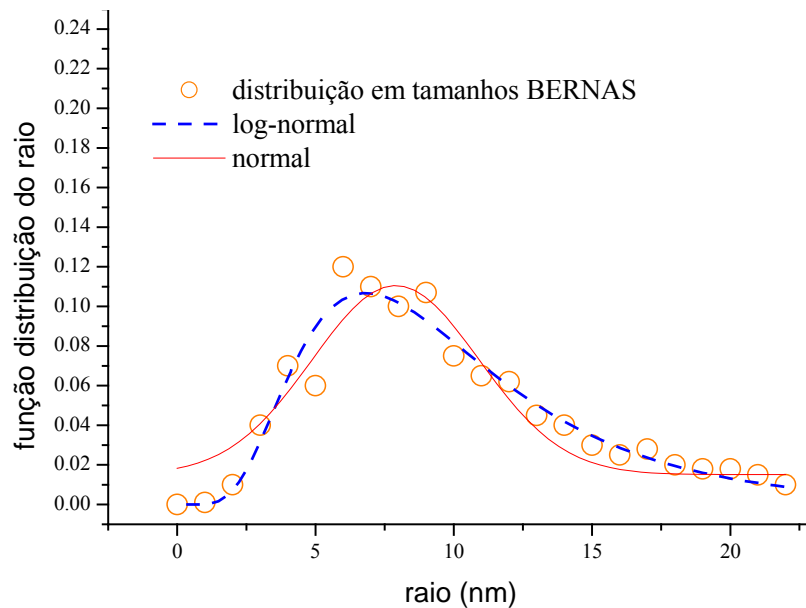


Figura 6.13 Função distribuição do raio para a amostra PbS1 recozida durante 8 horas à 900°C. Linhas pontilhada e cheia representam respectivamente as funções lognormal e normal. Adaptado de [76].

Evidentemente ao trabalho deles, assim como ao nosso, cabe a crítica de que na ausência nos gráficos do erro associado, a cada ponto experimental, fica ainda mais difícil afirmar de modo definitivo que se trata desta ou daquela distribuição. No nosso caso, várias são as fontes de erros, mas a principal é inerente à microscopia. Como mencionado na preparação (secção 2.6.3 do capítulo 2) a espessura de amostra pode variar de uma situação a outra (veja a figura 6.2 deste capítulo). Já que a nucleação e formação de bolhas não são homogêneas em profundidade pode ocorrer que na contagem do número de bolhas com um dado raio algumas existam, mas não sejam visíveis ou estejam sobrepostas na imagem planar observada. Deste modo, o tamanho dos pontos redondos marcados como valores experimentais nas figuras de 6.9 a 6.12 devem ser tomados como uma estimativa do que possa ser o erro associado a cada medida experimental.

Outra consideração também relevante pode ser vista na figura 6.14 reproduzida do trabalho de Limpert et al. [77]. Os autores plotam, normalizada de forma algo diversa, a equação 6.3 para diferentes valores de σ e fazem duas observações: i) quando o valor de σ é menor que 1.3 é extremamente difícil afirmar que um fenômeno não possa ser igualmente descrito como distribuição normal ou log-normal e ii) numa ampla coleção de exemplos indo da geologia até a aerobiologia passando pela medicina humana são encontrados valores para σ desde 1 até 33, mas a maioria dos casos está entre 1.17 e 5.6.

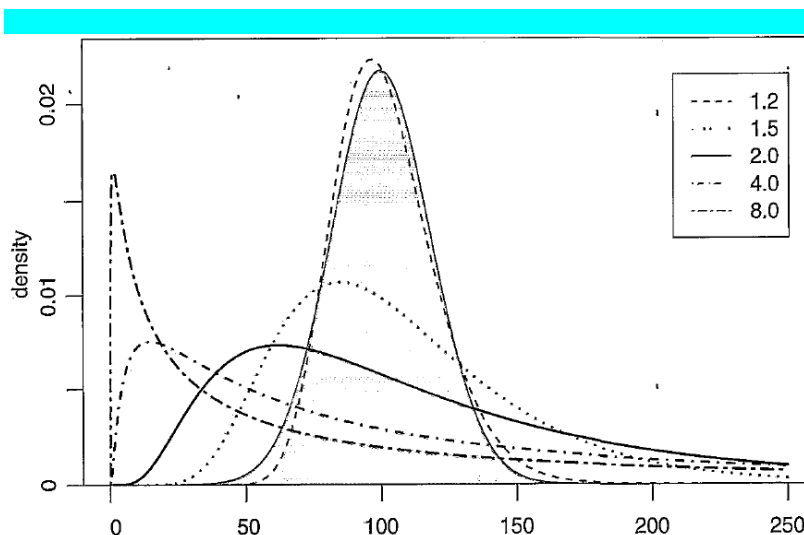


Figura 6.14: Funções densidade de distribuições log-normal comparadas com a distribuição normal (linha cheia). As distribuições log-normais são mostradas para cinco valores diferentes de desvio padrão σ .

Adaptado de [77].

Mesmo considerando os erros aqui mencionados, o conjunto das nossas medidas permite sugerir qualitativamente o seguinte comportamento:

- as figuras 6.9 e 6.11 comportam tanto um ajuste como função normal quanto log-normal,

- nas figuras 6.10 e 6.12 a função log-normal tem um ajuste levemente melhor do que o obtido pela função normal.

Nas figuras, em cada amostra, foi plotada a distribuição total dos raios das bolhas tais como medidos nas micrografias de TEM, ou seja, conta-se cada bolha com um dado raio, independentemente da sua localização em profundidade na matriz de Si. No entanto, em sistemas inhomogêneos como o nosso, o estudo da evolução da distribuição em tamanho das bolhas não pode ser dissociado do estudo da dependência dos mecanismos que determinam o tamanho das mesmas em uma dada profundidade. E, estes mecanismos em termos de difusibilidade, energias de interface bolha-bolha e bolha-matrix, etc., por sua vez, também ainda não são bem entendidos ou descritos. Por exemplo, nucleação e crescimento de pequenas bolhas (de 3-5 nm) que existem em 250 nm (vide figura 4.2) não deverão necessariamente atender os mesmos processos quando as mesmas (de 3-5 nm) coexistem com bolhas maiores, nestes mesmos 250 nm (vide figura 4.7).

Em resumo, se resta alguma dependência dos mecanismos iniciais de crescimento das bolhas quando o tempo de recozimento é pequeno (da ordem de 30 min) a distribuição final tanto pode ser normal ou lognormal. Já quando o tratamento térmico é por longo período (da ordem de 5 horas) os mecanismos iniciais não tem qualquer influência e os outros processos que são determinantes levam a uma distribuição lognormal, como acontece nos exemplos mostrados acima, e tem sido proposto na literatura a "universalidade" deste comportamento.

CAPITULO 7 – *Conclusões*

Nesse trabalho foi apresentado o estudo sobre a implantação de íons do gás Ne em Si e investigado a formação de aglomerados de bolhas-vacâncias de dimensões nanométricas e defeitos em função de parâmetros tais como, a fluência de implantação, a temperatura do substrato e os posteriores tratamentos térmicos.

Na primeira etapa do trabalho mostramos que a implantação de Ne a $T_i=25^\circ\text{C}$ (temperatura ambiente) para diferentes fluências de implantação resulta na formação de uma camada amorfa para todas as fluências estudadas. Os tratamentos térmicos posteriores mostraram que além da recristalização da camada implantada, ocorrem rupturas na superfície das amostras recozidas.

Quando as amostras de Si são implantadas com Ne a $T_i=250^\circ\text{C}$ os resultados nos permitem concluir que:

- i) forma-se uma camada com bastante danos, porém não amorfa, com a densidade de bolhas e de defeitos formados dependente da fluência de implantação,
- ii) no caso da mais baixa fluência ($\phi = 1 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$) nesta temperatura não foram observadas bolhas por TEM, mostrando que as mesmas devem ser da ordem de 1 nm, ou seja, abaixo do limite de resolução do nosso microscópio. A existência dessas bolhas foi então inferida indiretamente, pois após tratamentos térmicos das respectivas amostras, observou-se crescimento das mesmas. Também para esta baixa fluência, dentro da resolução da técnica de RBS/C, não se observa aumento significativo dos defeitos quando comparado com o Si não implantado. Bolhas com diâmetros da ordem de 2 a 3 nm já são observadas para a fluência de $2 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$, a qual é menos da metade do que se conhece no caso He em Si.

- iii) Para a mais alta fluência estudada ($5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$) o sistema permanece cristalino, porém com alta concentração de danos e bolhas na região central de implantação, e
- iv) para fluências de implantação entre 1×10^{15} e $4 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ temos em média 15% de danos enquanto amostras implantadas a temperatura ambiente tinham 100%,
- v) para as fluências de 5×10^{15} a $7 \times 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ aumentam atingindo 55%,
- vi) para as fluências mais altas, $1 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ até $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ ocorreu uma saturação na porcentagem de danos, da ordem de 70%.
- vii) Diferentes tratamentos térmicos destas amostras em 400, 600 e 800°C, mostraram que os danos diminuem com o aumento da temperatura de recozimento,
- viii) para todas as fluências a menor porcentagem de danos ocorre quando o recozimento é de 800°C. O menor número de danos está diretamente relacionado à formação de defeitos lineares do tipo {311},
- ix) é importante ressaltar que este conjunto de medidas mostra uma situação bastante diferente do outro caso mais estudado na literatura, que é o de He em Si. No nosso caso, o gás de Ne permanece retido mesmo após recozimento a 800°C, enquanto no caso do He começa a haver perdas já em 600°C e a 800°C praticamente todo o He é perdido.

O estudo sobre a implantação de Ne com o uso da técnica de imersão a plasma nos permite concluir que:

- i) uma banda de bolhas e de defeitos é gerada,
- ii) após um tratamento a 800°C defeitos lineares são formados,
- iii) o tratamento a 900°C dissolve os defeitos lineares e o tamanho das bolhas não mostra evolução.

Na implantação convencional relativamente à fluência de $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ com substrato em mais altas temperaturas $250^\circ\text{C} < T_i \leq 900^\circ\text{C}$ concluímos que:

- i) ocorre o crescimento das bolhas com o aumento da T_i ,

- ii) os resultados de TEM e de GISAXS mostraram que as bolhas apresentam forma esférica diferentemente do caso do He aonde bolhas facetadas já aparecem a 600°C,
- iii) enquanto para o He não se formam bolhas se a implantação for realizada com substrato a 800°C para o Ne as mesmas existem até no caso de temperatura da ordem de 900°C,
- iv) praticamente todo o gás implantado com $T_i=900^\circ\text{C}$ fica retido na amostra, como foi medido por ERD.

Por sua vez estas amostras com T_i entre 250 e 900°C e posteriormente submetidas a tratamentos térmicos a 1100°C durante 30 min e 5 h mostram que:

- i) para tratamentos durante 30 min o gás permanece retido, enquanto para recozimento em 5h não podemos afirmar qual foi o comportamento,
- ii) independentemente da temperatura do substrato durante implantação as bolhas atingem sempre um mesmo diâmetro médio em torno de 30 nm,
- iii) nas amostras de $T_i = 400$ e 600°C um posterior recozimento a 800°C (30 min) apresenta defeitos do tipo $\{311\}$. Um adicional tratamento térmico destas amostras em 1100°C (30 min) mostra a transformação do sistema, agora somente com defeitos do tipo discordâncias. Se o recozimento se prolongar até 5 h observa-se a permanência das mesmas,
- iv) ocorre uma dependência do comportamento do tamanho das bolhas com a T_i seguida de recozimento a 1100°C por 30 min. Enquanto a amostra $T_i=250^\circ\text{C}$ apresenta diâmetros que variam entre 15 e 100 nm, aquela com $T_i = 900^\circ\text{C}$ tem diâmetros entre 14 e 60 nm. Portanto existe um "efeito memória" da T_i .

Já que o Ne permanece nas amostras tratadas termicamente mesmo a 1100°C , o nosso estudo sobre este comportamento em termos da teoria dos gases mostrou que:

- i) considerando que fosse um gás ideal com densidade de energia de superfície igual a um ($\gamma = 1 \text{ J/m}^2$) somente $1,6 \times 10^{16}$ átomos de Ne (aproximadamente 1/3 da fluência) deveria estar presente,

- ii) para $\gamma = 1 \text{ J/m}^2$ a quantidade deveria ser da ordem de $3,2 \times 10^{16}$ átomos de Ne, enquanto $\gamma = 3 \text{ J/m}^2$ resultaria em $5,1 \times 10^{16}$ átomos de Ne,
- iii) na aproximação de gás real usando o modelo de CS obtivemos os valores de $1,4 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$, $2,6 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ e $3,6 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$, para valores de γ como sendo 1, 2 e 3 J/m^2 , respectivamente.

Portanto, podemos concluir que:

- i) ou o valor para a densidade de energia de superfície é maior que o usualmente descrito na literatura,
- ii) ou as bolhas estariam superpressurizadas,
- iii) ou, ainda, o gás encontra-se distribuído parte nas bolhas e parte em defeitos. No entanto, estes defeitos seriam tais que não puderam ser observados ao menos na resolução atual do nosso microscópico eletrônico.

Finalmente, quanto à discussão sobre as distribuições dos tamanhos das bolhas concluímos que:

- i) para os recozimentos em 1100°C durante 30 minutos as nossas distribuições podem ser ajustadas tanto por função normal quanto por uma função log-normal,
- ii) já para as amostras recozidas durante 5 horas o ajuste log-normal parece ser melhor, ensejando a interpretação que uma perda de memória dos processos de nucleação e crescimento acontece neste caso de recozimento mais longo.

O presente trabalho, portanto, estabeleceu como se formam e evoluem bolhas, cavidades e defeitos para o Si implantado com Ne em várias temperaturas e fluências de implantação. Sabemos agora quais são as diferenças relativamente ao Si implantado com He, ou seja, em termos gerais, enquanto o Ne permanece no Si até temperaturas tão altas quanto 1100°C o He difunde para fora da amostra a 800°C . No caso do Ne se observa que as cavidades sempre crescem com a temperatura, já para o He, a partir das implantações a 700°C , as cavidades diminuem e desaparecem a 800°C . Também, como diferença,

mostramos que a implantação de Ne leva à formação de um sistema condensado de bolhas para fluências menores do que no caso do He, onde tal só se forma com altas fluências.

Em se tratando de perspectivas futuras na área poderíamos, como sugestão mencionar os seguintes aspectos. Por um lado, caberia o estudo do sistema, bolhas de Ne e defeitos associados, para aprisionamento de impurezas e formação de nanopartículas. Isto vem sendo desenvolvido, no grupo, na tentativa de preenchimento das bolhas com Cd, Pb e Se formando nanoaglomerados de material semiconductor com fotoluminescência bem mais intensa que o Si, que como sabemos é um fraco emissor de luz. De outro, o estudo quanto à forma da distribuição em tamanhos das bolhas poderá ser aprofundado pela comparação com outros sistemas, seja com outros gases nobres em Si ou mesmo em outras matrizes que não semicondutoras como é o caso do Si.

Referências

- [1] PÁSZTI, F. Macroscopic phenomena induced by high dose MeV energy implantation of He, Ne and Ar ions. in *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, NATO ASI, edited by S.E. Donnelly and J.H. Evans, Plenum Press, New York and London, v. 279, p. 185-192 (1991).
- [2] JENSEN, K.O. Positron studies of inert gases in metals. in *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, NATO ASI, edited by S.E. Donnelly and J.H. Evans, Plenum Press, New York and London, v. **279**, p. 195-208 (1991).
- [3] CHERNIKOV, V.N.; KAZANSKY, P.R.; TRINKAUS, H.; JUNG, P.; ULLMAIER, H. New aspects of gas-induced swelling in helium-implanted nickel during annealing. in *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, NATO ASI, edited by S.E. Donnelly and J.H. Evans, Plenum Press, New York and London, v. 279, p. 329-336 (1991).
- [4] NOORDHUIS, J.; DE HOSSON, J.TH.M. Fundamental and applied aspects of noble gas bubbles in steel. in *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, NATO ASI, edited by S.E. Donnelly and J.H. Evans, Plenum Press, New York and London, v. 279, p. 153-165 (1991).
- [5] TEMPLIER, C. Inert gas bubbles in metals: a review. in *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, NATO ASI, edited by S.E. Donnelly and J.H. Evans, Plenum Press, New York and London, v. 279, p. 117-132 (1991).
- [6] BIRTCHER, R.C. Formation and annealing of Kr precipitates in Ni thin films. in *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, NATO ASI, edited by S.E. Donnelly and J.H. Evans, Plenum Press, New York and London, v. 279, p. 133-141 (1991).
- [7] BRUEL, M. Separation of silicon wafers by the smart-cut method. *Mat. Res. Innovat.* v. 3, p. 9-13, Washington, Aug. 1999.
- [8] BRUEL, M. Application of hydrogen ion beams to silicon on insulator material technology. *Nucl. Instr. And Meth. B*, v. 108, n. 3, p. 313-319, Amsterdam, Feb. 1996.
- [9] GODEY, S.; SAUVAGE, T.; NTSOENZOK, E.; ERRAMLI, H.; BEAUFORT, M. F.; BARBOT, J. F.; LEROY, B. Cavities and dislocations induced in silicon by MeV He implantation. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 87, n. 5, p. 2158-2161, Mar. 2000.
- [10] OLIVIERO, E.; BEAUFORT, M. F.; BARBOT, J. F. Influence of dose rate on bubble formation by high energy He implantation in silicon. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 90, n. 4, p. 1718-1728, Aug. 2001.

- [11] DA SILVA, D. L.; FICHTNER, P. F. P.; PEEVA, A.; BEHAR, M.; KOEGLER, R.; SKORUPA, W. The effects of implantation temperature on He bubble formation in silicon. *Nucl. Instr. And Meth. B*, v. 175-177, p. 335-339, Amsterdam, Apr. 2001.
- [12] DA SILVA, D.L.; MÖRSCHBÄCHER, M.J. ; FICHTNER, P.F.P.; OLIVIERO, E. ; BEHAR, M. Formation of bubbles and extended defects in He implanted (1 0 0) Si at elevated temperature. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, Albuquerque, v. 219-220, p. 713-717, jun. 2004.
- [13] EVANS, J.H. Recent experimental studies on thermal and irradiation-induced resolution of gas atoms from bubbles in solids. in *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, NATO ASI, edited by S.E. Donnelly and J.H. Evans, Plenum Press, New York and London, v. 279, p. 307-319 (1991).
- [14] DAVID, M.L. ; BEAUFORT, M.F. ; BARBOT, J.F. Effect of implant temperature on defects created using high fluence of helium in silicon. *J. Appl. Phys.* v. 93, n. 3, p. 1438-1442, feb. 2003.
- [15] MÖRSCHBÄCHER, M. J. Relaxação estrutural de camadas pseudomórficas de SiGe/Si(100) induzida pela implantação iônica de He ou Si e tratamento térmico. 134f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2005.
- [16] MÖRSCHBÄCHER, M. J.; DA SILVA, D. L.; FICHTNER, P. F. P.; OLIVIERO, E.; BEHAR, M.; ZAWISLAK, F. C.; HOLLÄNDER, B.; LUYSBERG, M.; MANTL, S.; LOO, R.; CAYMAX M.; Microstructure evolution effects of helium redistribution in as-implanted silicon and Si₀:8Ge₀:2/Si heterostructures. *Nucl. Instr. and Meth. B*, Albuquerque, v. 219-220, 703-707, jun. 2004.
- [17] TAMURA, M.; ANDO, T.; OHYU, K. MeV-ion-induced damage in Si and its annealing. *Nucl. Instr. and Meth. B*. n. 1, v. 59-60, p. 572-583, Jul. 1991.
- [18] PEEVA, A.; FICHTNER, P. F. P.; BEHAR, M.; KOEGLER, R.; SKORUPA, W. Helium implantation induced metal gettering in silicon at half of the projected ion range. *Nucl. Instr. And Meth. B*, v. 175-177, p. 176-181, Apr. 2001.
- [19] *International Technology Roadmap for Semiconductors: 1999 edition, Semiconductor Industry Association, Austin, TX (1999).*
- [20] CULLIS, A.G.; SEIDEL, T.E.; MEEK, R.L.; Comparative study of annealed neon-, argon-, and krypton- ion implantation damage in silicon. *J. Appl. Phys.* n. 10, v. 49, p. 5188-5198, Oct. 1978.
- [21] WITTMER, M.; ROTH, J.; REVESZ, P.; MAYER, J.W. Epitaxial regrowth of Ne- and Kr-implanted amorphous silicon. *J. Appl. Phys.* n. 10, v. 49, p. 5207-5212, Oct. 1978.

- [22] ELLIMAN, R.G.; WILLIAMS, J.S.; JOHNSON, S.T.; POGANY, A.P. Characterization of MeV neon damage in silicon. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, v. 15, p. 439-442, Amsterdam, 1986.
- [23] MAZEY, D.J.; NELSON, R.S.; BARNES, R.S. Observation of ion bombardment damage in silicon. *Philos. Mag.* v. 17, 1145-1161, Dec. 1967.
- [24] SWADENER, J. G.; NASTASI, M. Increasing the fracture toughness of silicon by ion implantation, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, v. 206, p. 937-940, , 2003.
- [25] AIHARA, J.; HOJOU, K.; FURUNO, S.; ISHIHARA, M.; HAYASHI, K. Amorphization with ion irradiation and recrystallization by annealing of SiC crystals. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, v. 166/167, p. 379-384 (2000).
- [26] WITTMER, M.; ROTH, J.; REVESZ, P.; MAYER, J.W. Epitaxial regrowth of Ne- and Kr-implanted amorphous silicon. *J. Appl. Phys.* n. 10, v. 49, p. 5207-5212, March 1978.
- [27] KHOKHLOV, A.F.; EZHEVSKII, A.A.; MASHIN, A.I.; KHOKHLOV, D.A.; Role of neon in the formation of magnetically ordered layers in silicon with ultrahigh irradiation doses. *Semiconductors* v. **29**, n. 12, p. 1101-1105, Dec. 1995.
- [28] MARKWITZ, A.; KENNEDY, V.J.; BAUMANN, H.; Formation of micrometer sized crater shaped pits in silicon by low-energy $^{22}\text{Ne}^+$ implantation and electron beam annealing. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, v. 206, p. 179-183, 2003.
- [29] TUROS, A.; WIELUNSKI, L.; WIELUNSKI, M.; WOJTOWICZ-NATANSON, B. Channeling analysis of disorder structure in neon implanted silicon. *Nucl. Instrum. and Methods*, v. 149, p. 421-424 North-Holland Publishing, 1978.
- [30] HUBER, P.; KELLER, G.; GERLACH, J.W.; MÄNDL, S.; ASSMANN, W.; RAUSCHENBACH, B. Trench homogeneity in plasma immersion ion implantation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, v. 161/163, p. 1085-1089, 2000.
- [31] BOGDANSKI, P.; MARY, P.; TOULEMONDE, M. Stability of vacancies in silicon irradiated by xenon ions at 77 K. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, v. 62, p. 388-390, North-Holland, 1992.
- [32] MENZEL, N.; WITTMACK, K.; Modification of stationary xenon implantation profiles in silicon by low-energy postbombardment with inert-gas ions. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, v. 7/8, p. 366-370, Amsterdam, 1985.
- [33] PASCHOUD, F.; VICTORIA, M.; GOTTHARDT, R. Helium bubble nucleation in aluminum irradiated with 600 MeV protons. in *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, NATO ASI, edited by S.E. Donnelly and J.H. Evans, Plenum Press, New York and London, v. 279, p. 321-327 (1991).

- [34]TRINKAUS, H. Energetics and formation kinetics of helium bubbles in metals. In *Proceedings of the International Symposium on Fundamental aspects of helium in metals*, edited by L.T. Chadderton and H. Ullmaier, Jülich Rad. Effects v. 78, p. 189-211 (1983).
- [35]KLEIN, M.L.; VENABLES, J.A. In Rare gas solids. Acad. Press 1997.
- [36]CARNAHAM N.F.; STARLING, K.E. *The Journal of Chemical Physics*, n. 2, v. 51, p. 635-636 (1969).
- [37]FICHTNER, P.F.P.; SCHROEDER, H.; TRINKAUS, H. Influence of real gas behavior on the Ostwald ripening of inert gas bubbles in bulk materials. in *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, NATO ASI, edited by S.E. Donnelly and J.H. Evans, Plenum Press, New York and London, v. 279, p. 299-306 (1991).
- [38]CALLISTER W.D. Ciência de engenharia de Materiais: uma introdução, 5ª Edição, LTC, 2002.
- [39]CLAVERIE, A.; COLOMBEAU, B.; DE MAUDUIT, B.; BONAFOS, C.; HEBRAS, X.; BEN ASSAYAG, G.; CRISTIANO, F. Extended defects in shallow implants. *Appl. Phys. A*. New York, v. 76, n. 7, p. 1025-1033, May 2003.
- [40]OLIVIERO, E. Défauts induits par l'implantation d'hélium dans les matériaux à base silicium. 145f. Tese (Docteur de l'Université de Poitiers) – Faculté de sciences fondamentales et appliquées. Universidade de Poitiers. Poitiers – França. 2001.
- [41]TAKEDA, S.; KOHYAMA, M.; IBE, K. Interstitial defects on {113} in Si and Ge line defect configuration incorporated with a self-interstitial atom chain. *Phil. Mag A*, n. 2, v. 70, p. 287-312, Jan. 1994.
- [42]BEAUFORT, M.F.; DONNELLY, S.E.; ROUSSELET, S.; DAVID, M.L.; BARBOT, J. F. Extended-type defects created by high temperature helium implantation into silicon. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, v. 242, p. 565-567, Amsterdam, Oct. 2005.
- [43]ZIEGLER, J.F. *Handbook of ion implantation technology*. Amsterdam: Noth-Holland, Elsevier, 1992.
- [44]SCHOCKLEY, Ion implantation and annealing patent No. 2, 787, 654 (1954).
- [45]SOMOZA, A.; LOPEZ GARCIA, A. Ed. *Caracterización y estudio de materiales por técnicas nucleares*. Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Argentina (1998).
- [46]MURTY, R. *Sputtering: the material erosion toll*. Surface Science 500, p. 523 (2002).

- [47]ZIEGLER, J.F.; BIERSACK, J.P.;LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon Press, 1985.
- [48]FAVENNEC, P.N. *L'implantation ionique pour la microelectronique et l'optique*, Editeur Masson, 1993.
- [49]MAROT, L. *Developpement d'un nouveau système d'implantation ionique en immersion plasma et analyses des processus de nitruration de matériaux métalliques et semiconducteurs*. Thèse de doctorat au Laboratoire de Metallurgie Phisique, Université de Poitiers, 2001.
- [50] FOUQUET, V. *Étude des mécanismes d'implantation et difusion lors de la nitruration du titane et de Ti-6Al-4V par implantation ionique en immersion plasma*. Tese realizada em Poitiers (2004).
- [51]MAYER, J.W.; RIMINI, E. *Íon beam handbook for materials analyses*. New York: Academic Press, 1977.
- [52]CHU, W.K.; MAYER, J.W.; NICOLET, M.A. *Backscattering spectrometry*. New York: John Wiley, 1989.
- [53]ARNOLD BIK, W.M.; HABRAKEN, F.H.P.M. Elastic recoil detection. *Rep. Prog. Phys.* v. **56**, p. 859-902 , United Kingdom, Oct. 1993.
- [54]ASSMANN, W. Ionization chambers for materials analysis with heavy ion beams. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, v. **64**, p. 267-271, Amsterdam, 1992.
- [55]WILLIAMS, D. B.; CARTER C. B. *Transmission electron microscopy*. New York: Plenum Press, 1996. 4v.
- [56]HIRSCH, P.; HOWIE, A.; NICHOLSON, R. B.; PASHLEY, D. W.; WHELAN, M. *J. Electron microscopy of thin crystals*. New York: Robert E. Krieger, 1977.
- [57]JENKINS, M. L.; KIRK, M. A. *Characterization of radiation damage by transmission electron microscopy*. London: Institute of Physics Publishing, 2001.
- [58]MATTOS, A.A.D. *Construção e caracterização de um sistema de desbastamento iônico*. 75f. Dissertação de mestrado (Mestre em Engenharia) – Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2000.
- [59]GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG Jr, A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C. and LIFSHIN, E. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. A text for biologists, material scientists, and geologists*. Second Edition. Plenum Press. New York, 1994.
- [60]REED, S. J. B. *Electron microprobe analysis*. University Press. Cambridge. 2nd edition, 1993.

- [61] <http://www.if.ufrgs.br/~marcos/sonda/coloquio/sld010.htm>
- [62] BABONNEAU, D.; NAUDON, A.; THIAUDIÈRE, D.; LEQUIEN, S. Morphological characterization of ion-sputtered C-Ag, C/C-Ag and Ag/C films by GISAXS. *J. Appl. Cryst.* v. 32, p. 226-233, Great Britain, sept. 1999.
- [63] BABONNEAU, D.; PETROFF, F.; MAURICE, J.-L.; FETTAR, F.; VAURÈS, A.; NAUDON, A. Evidence for a self-organized growth in granular Co/Al₂O₃ multilayers. *Appl. Phys. Lett.* v. 76, n. 20, p. 2892-2894, May 2000.
- [64] BERNAUDEAU, A. *La diffusion centrale des rayons X en incidence rasante*, rapport de stage de TER (2004).
- [65] BABONNEAU, D.; BEAUFORT, M.F.; DECLEMY, A.; BARBOT, J.F.; SIMON, J.P. Grazing incidence small-angle x-ray scattering from defects induced by helium implantation in silicon. *J. Appl. Phys.* v. 99, n. 11, p. 3507-3513, Melville, June 2006.
- [66] OLIVIERO, E.; PERIPOLLI, S.; FICHTNER, P.F.P.; AMARAL, L. Characterization of neon implantation damage in silicon. *Mater. Sci. Eng. B*, v. 112, p. 111-115, 2004.
- [67] CSEPREGI, L.; KENNEDY, E.F.; MAYER, J.W.; SIGMON, T.W. Substrate orientation dependence of the epitaxial regrowth rate from Si-implanted amorphous Si. *J. Appl. Phys.* n. 7, v. 49, p. 3906-3911, Jul. 1978.
- [68] BONAFOS, C.; MATHIOT, D.; CLAVERIE, A. Ostwald ripening of end-of-range defects in silicon. *J. Appl. Phys.* n. 6, v. 83, p. 3008-3017, Mar. 1998.
- [69] OLIVIERO, E.; PERIPOLLI, S.; AMARAL, L.; FICHTNER, P.F.P.; BEAUFORT, M.F.; BARBOT, J.F.; DONNELLY, S.E. Damage accumulation in neon implanted silicon. *J. Appl. Phys.* v. 100, p. 043505-043515, Aug. 2006.
- [70] SADANA, D.K.; STRATHMAN, M.; WASHBURN, J.; MAGEE, C.W.; MÄENPÄÄ, M.; BOOKER, G.R. Effect on electrical properties of segregation of implanted P⁺ at defect sites in Si. *Appl. Phys. Lett.* n. 7, v. 37, p. 615-618, Oct. 1980.
- [71] DA SILVA, D. L. Formação e estabilidade térmica de nanocavidades produzidas pela implantação de He em Si. 140f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2004.
- [72] BABONNEAU, D.; BEAUFORT, M.F.; DECLEMY, A.; BARBOT, J.F.; SIMON, J.P. Grazing incidence small-angle X-ray scattering from defects induced by helium implantation in silicon. *J. Appl. Phys.* v. 99, n. 11, p. 3507-3513, Melville, June 2006.
- [73] PERIPOLLI, S.; BEAUFORT, M. F.; BABONNEAU, D.; ROUSSELET, S.; FICHTNER, P.F.P.; AMARAL, L.; OLIVIERO, E.; BARBOT, J.F.; DONNELLY S.E. A new approach to study the damage induced by inert gases implantation in silicon. *Sol. Stat. Phenon.* v. 108/109, p. 357-364, Switzerland, jan. 2006.

-
- [74]MIOTELLO, A.; DE MARCHI, G.; MATTEI, G.; MAZZOLDI, P.; SADA, C. Clustering of gold atoms in íon-implanted silica after thermal annealing in different atmospheres. *Phys. Rev. B*, v. 63, p. 075409-1-7, 2001.
- [75]BORSELLA, E.; GARCIA, M.A.; MATTEI, G.; MAURIZIO, C.; MAZZOLDI, P.; CATTARUZZA, E.; GONELLA, F.; BATTAGLIN, G.; QUARANTA, A.; D'ACAPITO, F. Synthesis of GaN quantum dots by ion implantation in dielectrics. *J. Appl. Phys.* n. 9, v. 90, 4467-4473, Nov. 2001.
- [76]DE LAMAËSTRE, R. E.; BERNAS, H. Significance of lognormal nanocrystal size distributions. *Phys. Rev. B*, v. 73, p. 125317-1-8. 2006.
- [77]LIMPERT, E.; STAHEL, A. W.; ABBT, M. Log-normal distributions across the sciences: keys and clues. *Bioscience*, n. 5, v. 51, p. 341-352, May 2001.

Lista de publicações referentes à tese

- [1] OLIVIERO, E.; PERIPOLLI, S.; FICHTNER, P.F.P.; AMARAL, L. Characterization of neon implantation damage in silicon. *Mater. Sci. Eng. B*, v. **112**, p. 111-115, Sept. 2004.
- [2] PERIPOLLI, S.; BEAUFORT, M. F.; BABONNEAU, D.; ROUSSELET, S.; FICHTNER, P.F.P.; AMARAL, L.; OLIVIERO, E.; BARBOT, J.F.; DONNELLY S.E. A new approach to study the damage induced by inert gases implantation in silicon. *Sol. Stat. Phenon.* v. 108/109, p. 357-364, Switzerland, 2005.
- [3] PERIPOLLI, S.; OLIVIERO, E.; FICHTNER, P.F.P.; VASCONCELLOS, M.A.Z.; AMARAL, L. Characterization of neon implantation cavity in silicon. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, v. 242, p. 494-497, Jan. 2006.
- [4] PERIPOLLI, S.; BEAUFORT, M.F.; DAVID. M. L.; DROUET, M.; PICHON, L.; FICHTNER, P.F.P.; AMARAL, L.; OLIVIERO, E.; BARBOT, J.F.; DONNELLY, S. E. Formation of neon induced cavities in silicon by plasma based ion implantation. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, v. 249, p. 193-195, Amsterdam, Aug. 2006.
- [5] OLIVIERO, E.; PERIPOLLI, S.; AMARAL, L.; FICHTNER, P.F.P.; BEAUFORT, M.F.; BARBOT, J.F.; DONNELLY, S.E. Damage accumulation in neon implanted silicon. *J. Appl. Phys.* v. **100**, p. 043505-043515, Aug. 2006.
- [6] BABONNEAU, D.; PERIPOLLI, S.; BEAUFORT, M.F.; BARBOT, J.F.; SIMON, J.P. GISAXS study of cavities and {113} defects induced by neon and helium implantation in silicon. Accepted for publication in *Journal of Applied Crystallography* (2007).