

LUIS FELIPE GILES ANTUNEZ DE MAYOLO

Determinação das Variações de Volume na Superfície de Silício Implantado com Altas Doses de O^+ , através de Observações por Microscopia Óptica de Interferência.

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

CURITIBA
1990



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

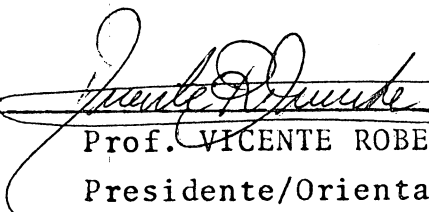
ATA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO DO SR. LUIS FELIPE GILES ANTUNEZ DE MAYOLO

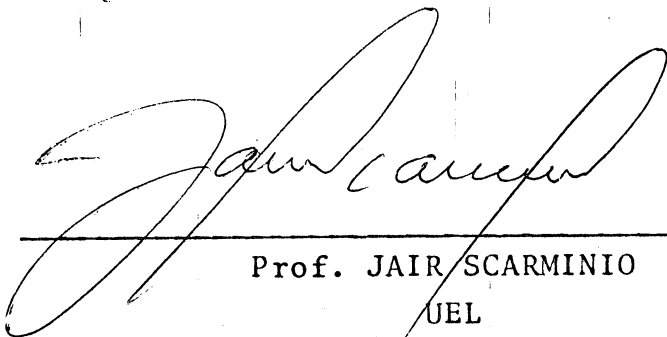
TÍTULO DA TESE: "Determinação de Variações da Topografia de Superfície de Si Implantado com Altas Doses de O^+ por Microscopia Óptica de Interferência"

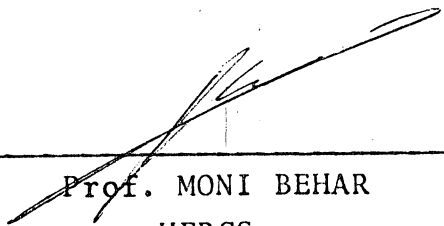
Em sessão pública de defesa de tese, iniciada às treze horas e trinta minutos, nesta data, após um seminário sobre o assunto da tese e arguição pela banca, esta decidiu atribuir Conceito A.

Curitiba, 17 de outubro de 1990.

Banca Examinadora:


Prof. VICENTE ROBERTO DUMKE
Presidente/Orientador - UFPR


Prof. JAIR SCARMÍNIO
UEL


Prof. MONI BEHAR
UFRGS

SUMÁRIO

<u>LISTA DE FIGURAS</u>	1
<u>LISTA DE FOTOGRAFIAS</u>	iv
<u>LISTA DE TABELAS</u>	v
<u>RESUMO</u>	vi
<u>ABSTRACT</u>	vii
<u>CAPITULO I - Introdução</u>	1
1.1 Aspectos gerais sobre a implantação iônica.....	2
1.1.1 Processos de freiamento do ion dentro da materia.....	3
1.1.2 Defeitos produzidos pela implantação iônica	5
<u>CAPITULO II - Implantação de altas doses de oxigênio em silicio</u>	7
2.1 Condições necessárias para obter estruturas "SIMOX">	8
2.2 Recozimento dinâmico	9
2.3 Difusão do excesso de oxigênio.....	10
2.4 Dependência da microestrutura com a dose de implantação.....	12
2.4.1 Microestruturas para baixas doses de implantação.....	13
2.5 Microestruturas para altas doses de implantação.....	14
2.6 Surgimento de precipitados	15
2.7 Dissolução dos precipitados	15
2.8 Oxidação interna do silicio implantado.....	18
2.8.1 Tensões provocadas pela camada de SiO_2	19
<u>CAPITULO III - Interferência em lâminas finas</u>	21
3.1 Interferência em lâminas finas com espessura variavel	21
<u>CAPITULO IV - Procedimento experimental</u>	26
4.1 Características das amostras de silicio estudadas	26
4.2 Observações por microscopia óptica	27

4.3	Tratamentos térmicos em amostras implantadas	28
4.4	Microscopia óptica de interferência	30
4.5	Processo de medidas	35
4.6	Metalização das amostras	36
4.7	Remoção da camada de SiO_2	37
<u>CAPITULO V - Resultados obtidos</u>		38
5.1	Amostras "as-implanted"	38
5.2	Observações feitas por Microscopia eletrônica de varredura..	43
5.3	Amostras tratadas termicamente a 1000°C, em vácuo.....	44
5.4	Amostras tratadas termicamente a 950°C, em argônio.....	48
5.5	Amostras tratadas termicamente a 1000°C, em presença de ar..	49
5.6	Formação da camada de SiO_2 superficial.....	49
5.7	Metalização das amostras "as-implanted".....	53
5.8	Metalização das amostras oxidadas.....	55
<u>CAPITULO VI - Discussão</u>		56
6.1	Observações por microscopia óptica de interferência.....	60
6.2	Observações por microscopia eletrônica de varredura	60
6.3	Inchamento da região implantada	61
6.4	Tratamentos térmicos a 1000°C em ambiente sob baixa..	64
pressão	($10^{(-3)}$ mm.Hg).....	64
6.5	Tratamentos térmicos a 1000°C, em argônio.	68
6.6	Tratamentos térmicos a 1000°C, 20 horas, em presença de ..	
ar.	68
6.7	Estudo dos defeitos abaixo da camada de SiO_2	70
6.8	Tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 1100°C	73
<u>CAPITULO VII - Conclusão</u>		75

<u>CAPITULO VIII - Sugestões para trabalhos futuros</u>	77
<u>APENDICE A</u>	78
<u>APENDICE B</u>	81
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	82

LISTA DE FIGURAS

1 - Cascatas de colisões desencadeadas pela incidência dos ions na superfície do material.	2
2 - Esquema do perfil da distribuição em alcances dos ions num material cristalino. O perfil é quase-gaussiano.....	3
3 - Formação de regiões de alta concentração de defeitos no interior do cristal.	5
4 - Estrutura ideal que se procura obter pela implantação de altas doses de O_2 e tratamento térmico.	7
5 - Difusão do excesso de oxigênio para as asas da distribuição	10
6 - Dependência da interface $Si-SiO_2$ em função da dose de implantação. (Ref. [24])	12
7 - Formação de uma camada enterrada de SiO_2	13
8 - Espectro de absorção do infra-vermelho de amostra de silício implantada com oxigênio (ref. Harbeke [43])	19
9 - Lâmina de espessura variável sob incidência quase perpendicular.....	21
10 - Formação de franjas de interferência numa lâmina com espessura variável, sob incidência quase-perpendicular	22
11 - Esquema das bolachas (100) implantadas de silício mostrando a maneira em que foram cortadas	27

12 - Esquema do sistema utilizado para o tratamento térmico em ambiente controlado (argônio)	28
13 - Esquema do sistema utilizado para tratamentos térmicos em vácuo..	30
14 - Esquema do microscópio modificado para a observação por interferência	31
15 - Formação das franjas de interferência sobre a superfície da amostra.	33
16 - Topografia de amostra observada por microscopia óptica de interferência, depois de ter sido digitalizada a fotografia.	34
17- Esquema mostrando a metalização efetuada nas amostras estudadas.	36
18 - Variação da espessura da camada de silício próxima à interface.....	59
19 - Gráfico mostrando a dependência da espessura da camada de SiO ₂ em função da dose de implantação (ref. [55])	63
20 - Gráfico mostrando a dependência da espessura da camada superficial de silício com a temperatura de recozimento térmico (Ref. [55])	64
21- Esquema da estrutura das amostras submetidas a tratamentos térmicos em ar. Podemos ver que existem 3 camadas finas: SiO ₂ , Si e SiO ₂	69

22 a)- Estrutura da superfície da amostra implantada antes da remoção da camada oxidada. b) depois da remoção.	71
23 - Lâmina fina sob incidência normal.,.....	79

LISTA DE FOTOGRAFIAS

1 - Amostra implantada com doses de $3.3 \times 10^{18} O^+ / cm^2$ observada por microscopia óptica de reflexão (MOR).....	39
2 - Amostra de Si implantada com $\phi = 1.8 \times 10^{18} O^+ / cm^2$, $E = 200 KeV$, observada por microscopia óptica de reflexão (MOR).....	40
3- Região da interface da amostra θ , mostrando o aparecimento de bandas de cores na região não-implantada perto da interface. Observações feitas por (MOR).....	41
4 a) - Superfície da amostra ϵ observada por (MEV). b) Mesma superfície observada por (MOI).....	43
5 a) - Superfície da amostra θ observada por (MEV). b)- Mesma superfície observada por (MOI).....	44
6 a)- Superfície ϵ da amostra θ' submetida a um banho de ácido fluorídrico por 30 segundos, observada por (MOR). b)- Mesma superfície observada por (MOI).	52
7 a)- Superfície da amostra θ' submetida a um banho em HF (50%), 30 segs., observada por (MOR). b)- Mesma superfície observada por (MOI).	53
8 - Amostra ϵ metalizada observada por (MOI).	54
9 a)- Defeitos formados no substrato da região implantada observados por (MOR) e mais detalhadamente (b) por (MEV).....	72
10 - Figuras de ataque na superfície implantada observadas por (a) microscopia óptica de reflexão e mais detalhadamente (b) por microscopia eletrônica de varredura.....	73

LISTA DE TABELAS

1 - Amostras estudadas.	38
2 - Amostras tratadas termicamente em ambiente de baixa pressão ($10^{(-8)}$ mm Hg)	45
3 - Amostras tratadas termicamente em ambiente inerte (argônio).	48
4 - Amostras tratadas termicamente em presença de ar.	49
5 - Comparação das alturas dos degraus encontradas para as amostras "as-implanted", antes e depois de serem submetidas à metalização.	54
6- Comparação dos degraus encontrados para amostras submetidas a tratamentos térmicos em vácuo, antes e depois da metalização.	55
7- Comparação das alturas dos degraus das amostras submetidas a tratamentos térmicos em presença de ar (20 horas) , antes e depois da metalização.	55

RESUMO

A implantação de altas doses de O^+ em cristais de silício monocristalino provoca mudanças estruturais nestes. Estas alterações são evidenciadas pelo inchamento das regiões implantadas. Estudando a topografia das superfícies através de observações por microscopia óptica de interferência, conseguimos mapear as variações nas superfícies implantadas. Constatou-se assim, que o inchamento destas últimas está diretamente relacionado com a presença de uma camada enterrada de SiO_2 . Efetuou-se também acompanhamentos da topografia das superfícies implantadas, submetidas a tratamentos térmicos sequenciais, que permitiu determinar comportamentos diferentes em função da dose de implantação.

ABSTRACT

The high dose O^+ ion-implantation into monocrystal silicon produces structural changes. These alterations are evidenced by the swelling of the implanted area. The study of the surface topography by interference observations, permits to evaluate the expansion of the implanted regions. It is shown that the swelling of the implanted surface is strongly related with the presence of a buried SiO_2 layer. It is also shown from the topographical observations of the implanted surface submitted to sequential thermal treatment, that the behaviour of these surfaces is oxygen dose dependent.

CAPITULO I. Introdução

Os estudos relacionados com a implantação de ions [1] em semicondutores, foram em sua grande maioria, efetuados com o objetivo de determinar as alterações elétricas e ópticas do material [2,3]. Entretanto permanece a possibilidade de novos estudos visando a caracterização das superfícies, particularmente no que se refere as variações de volume, diferenças de solubilidade e formação de novas fases.

Através de observações por microscopia de interferência pode se obter a topografia das superfícies dos materiais implantados e determinar desta forma os inchamentos provocados pela implantação de ions no material.

A proposta deste trabalho consiste em estudar as alterações nas superfícies provocadas pela implantação de altas doses de oxigênio em silício, analisando a topografia destas superfícies através de microscopia óptica de interferência. Desta forma poderemos determinar variações estruturais que ocorrem no interior do material implantado, em função das condições de implantação. É também o nosso objetivo estudar o comportamento destas superfícies submetidas a tratamentos térmicos, de tal forma a poder acompanhar os processos de recuperação das regiões danificadas.

Como este trabalho envolve os efeitos da implantação iônica sobre a estrutura dos materiais, torna-se necessária uma apresentação, ainda que sumária, das principais características deste processo.

1.1 Aspectos gerais sobre a implantação iônica.

Para estudar estes aspectos, consideraremos a incidência de ions energéticos sobre um material cristalino.

Os ions, ao serem bombardeados na superfície do material, sofrerão colisões com os átomos da rede. Ao colidir com estes, o ion cederá parte da sua energia e sofrerá desvios da sua direção original. Estas colisões continuarão até que este ceda quase a totalidade da sua energia, a partir do que, ele será freiado por completo e ocupará uma posição intersticial na rede. Na realidade, este processo não é tão simples assim, pois o ion ao colidir com os átomos, transferirá energia suficiente para que estes, por sua vez, comecem uma série de colisões com os outros átomos. Vemos portanto, que um único ion dentro da rede cristalina pode desencadear processos de colisões em cadeia. Estas colisões são chamadas de cascatas e estão esquematizadas na figura 1:

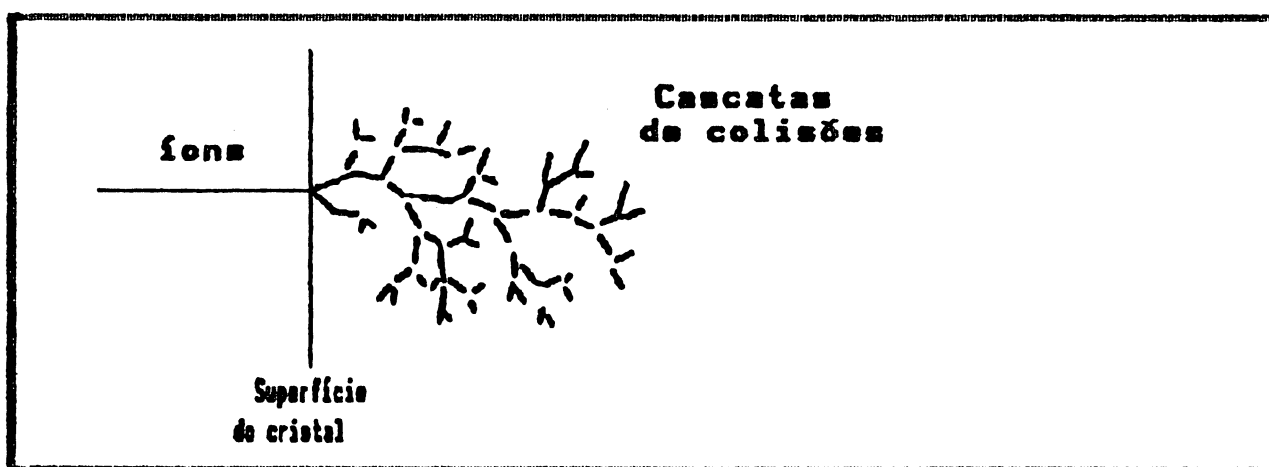


Fig. 1.- Cascatas de colisões desencadeadas pela incidência dos ions na superfície do material.

A trajetória do íon dentro do material vai depender das colisões que ele efetuará. É fácil imaginar que dois íons idênticos, com mesma massa e energia, terão alcances diferentes. Isto porque, cada um deles colidirá diferentemente com os átomos da rede. Portanto, se implantarmos uma grande quantidade de íons, teremos uma distribuição de alcances em torno de um valor médio. Esta distribuição terá um perfil quase gaussiano, isto se não implantarmos em direções cristalinas preferenciais, evitando possíveis canalizações dos íons [4]. A figura 2 esquematiza as distribuições de alcances para materiais cristalinos.

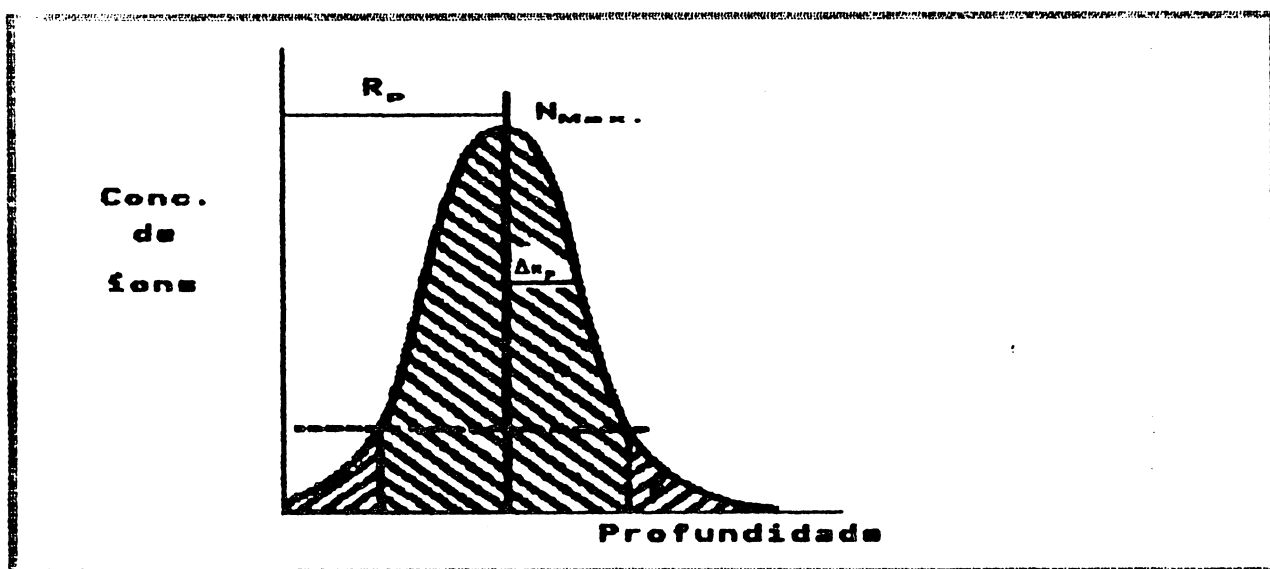


Fig. 2 - Esquema do perfil da distribuição em alcances dos íons num material cristalino. O perfil é quase-gaussiano.

1.1.1 Processos de freiamento do íon dentro da matéria

As principais interações que acontecem com um íon energético dentro de um cristal [5] são:

- Interações com os núcleos (colisões elásticas)
- Interações eletrônicas (colisões inelásticas)

Normalmente, as colisões eletrônicas acontecem quando o íon está num regime de alta velocidade (altas energias), enquanto que as colisões nucleares acontecem em regimes de baixa velocidade (baixas energias).

Podemos ressaltar algumas características [6-8] das interações eletrônicas:

1- A energia perdida por colisão é sempre muito menor que a energia do íon. $T \ll E$; Isto dará um carácter de freiamento contínuo parecido a um freiamento por fricção.

2- A quantidade de movimento transferida é pequena resultando numa deflexão angular pequena. (A trajetória inicial do íon permanece praticamente inalterada.)

Por outro lado, as colisões nucleares se caracterizam por:

1- A perda de energia por colisão pode ser grande. $T = E$.

2- O momento transferido para o átomo pode ser grande, resultando em grandes desvios da trajetória original.

Assim vemos que o íon passará a produzir a maior parte dos defeitos estruturais, após percorrer uma certa distância no material. Entretanto, o pico de máxima concentração de íons e o de defeitos não são coincidentes [9] conforme mostra a figura 3.

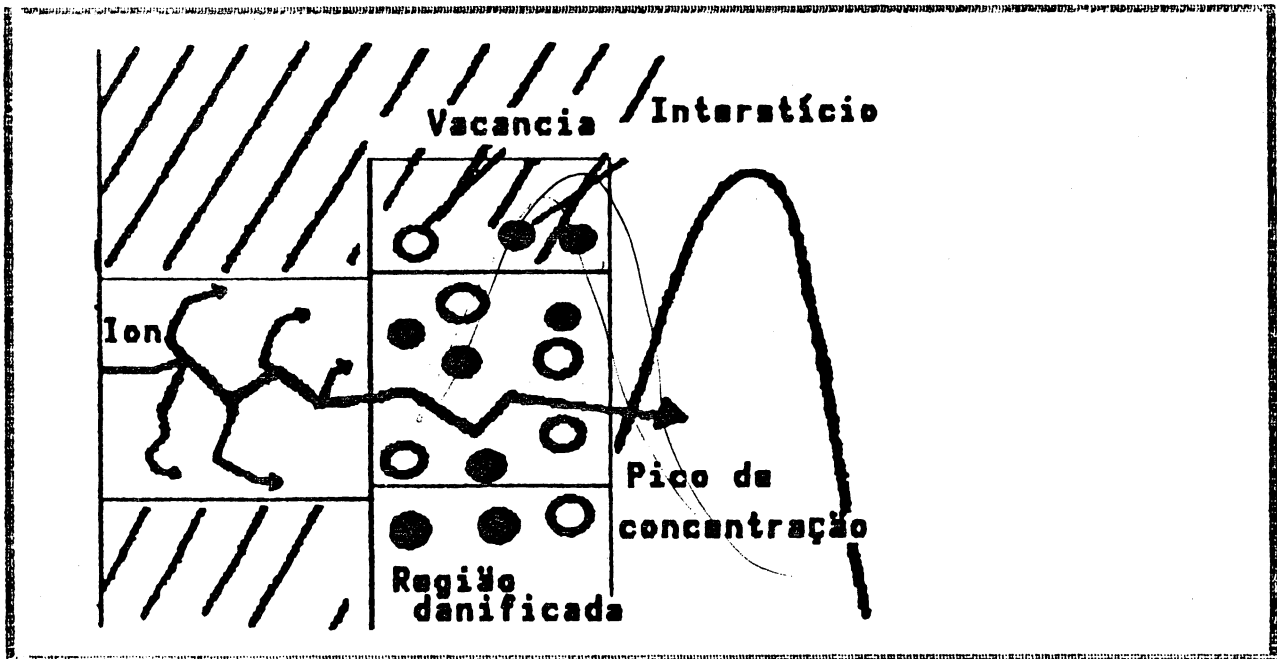


Figura 3- Formação de regiões de alta concentração de defeitos no interior do cristal.

1.1.2 Defeitos produzidos pela irradiação.

A colisão de um íon com um átomo da rede, provoca a formação de um "par de Frenkel" [5] (vacância e interstício). Considerando o conjunto de íons dentro do cristal, podemos imaginar que um número bastante grande de pares de Frenkel podem se formar. Dependendo da dose e da natureza do íon implantado, a estrutura cristalina pode ser completamente danificada, provocando a amorfização completa da região implantada.

Além da produção de "pares de Frenkel", a incorporação pela rede dos íons intrusos em posições intersticiais ou até mesmo em aglomerados, constituirão outros defeitos provocados pela implantação. A consequência de todos estes defeitos será a mudança nas propriedades do material. Como exemplo, podemos citar as mudanças na microdureza das superfícies dos materiais

[10] ou até mesmo mudanças nos processos de difusão dentro do material. A implantação pode também provocar fenômenos de "difusão estimulada por radiação" [11].

A seguir, serão descritos os processos específicos da implantação de altas doses de oxigênio em silício.

CAPITULO II. Implantação de altas doses de oxigênio em silício.

O interesse pela implantação de ions de oxigênio em silício apareceu em 1978, quando ARIYOSHI et al. [12] formaram pela primeira vez uma camada enterrada de SiO_2 através de implantação iônica. Eles conseguiram obter uma estrutura composta por uma camada de silício superficial, uma camada de SiO_2 interna e o substrato de silício. Esta estrutura foi chamada de "SIMOX" (Separation by Implanted Oxygen). A figura 4 mostra o esquema desta estrutura:

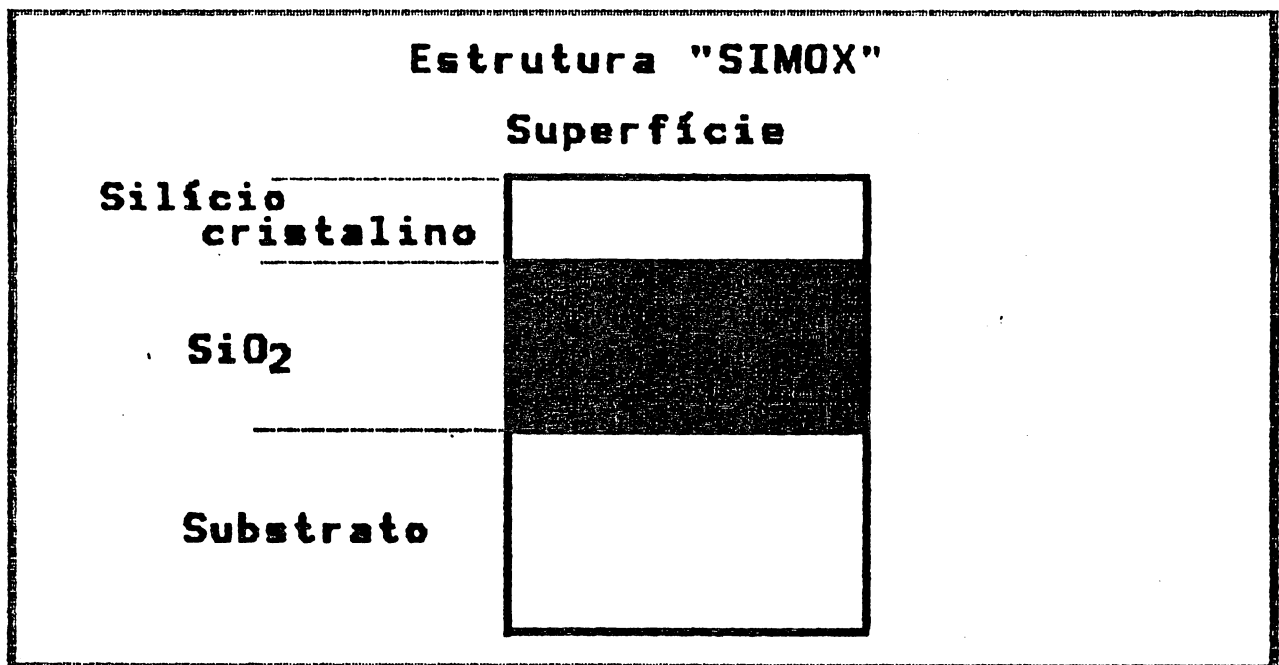


Figura 4 - Estrutura ideal que se procura obter pela implantação de altas doses de O_2 e tratamento térmico.

A primeira micro-análise por RBS ("Rutherford Back Scattering"), foi efetuada também em 1978, por WILSON [13]. Ele constatou que, a concentração de oxigênio na camada sintetizada saturava em valores equivalentes ao SiO_2 estequiométrico. Foram feitas, logo depois, análises das propriedades físicas e químicas [14] das estruturas "SIMOX" por meio de diferentes técnicas,

entre as quais podemos citar: MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão), SIMS (Espectroscopia de Massa de Ions Secundários) e AES (Espectroscopia de Elétron Auger) [15].

Porém, o grande salto na tecnologia "SIMOX" proveio quando em 1986, STOEMENOS et al. [16] estabeleceram que o recozimento térmico a temperaturas extremamente altas podia redistribuir quase a totalidade do oxigênio implantado na camada de SiO_2 .

A seguir analisaremos algumas das condições necessárias para obter estas estruturas.

2.1 Condições necessárias para obter estruturas "SIMOX".

VAN OMMEN [17] descreveu algumas das condições para obter estruturas "SIMOX". Ficaram estabelecidas as seguintes condições:

1. Energias e doses altas de implantação.
2. Altas temperaturas de implantação .

Referente a estes dois itens podemos dizer que:

i. Altas energias de implantação são necessárias para que o pico de concentração se localize logo abaixo da superfície.

ii. A dose de implantação mínima para formar uma camada enterrada, numa primeira aproximação, tem que exceder a concentração estequiométrica do oxigênio no SiO_2 . Para implantações com energias de 200 KeV esta dose mínima é de $1.3 \times 10^{16} O^+ / cm^2$.

iii. Temperaturas altas de implantação são necessárias para que haja um recozimento instantâneo dos danos provocados pela implantação. Este processo é conhecido como recozimento dinâmico.

Além destes três fatores, para obter uma estrutura livre de defeitos, é preciso fazer um recozimento pós-implantação (recozimento estático)

2.2 Recozimento dinâmico.

O recozimento dos defeitos pode acontecer durante a implantação. Para isso, é preciso que a temperatura de implantação seja suficientemente alta afim de que possa haver a recuperação instantânea dos danos.

TUPPEN et al. [18] investigaram as mudanças na microestrutura de amostras implantadas com diferentes temperaturas de implantação. Com esta finalidade implantou amostras com doses entre $1.8 \times 10^{16} \text{O}^+/\text{cm}^2$ e $2.4 \times 10^{16} \text{O}^+/\text{cm}^2$, com uma faixa de temperaturas de 350°C a 550°C . Ele constatou que baixas temperaturas de implantação provocavam a formação de uma camada amorfa de silício. Esta, mesmo submetida a recozimentos pós-implantação, não conseguia restaurar a sua cristalinidade, transformando-se numa camada poli-cristalina de silício. Já, as implantações efetuadas com temperaturas acima de 400°C evitavam a amorfização da camada de silício superficial. Por este motivo, muitas implantações são feitas na faixa de temperatura de 450°C a 650°C .

O recozimento dinâmico pode acontecer através do aquecimento prévio do substrato ou mesmo através do aquecimento da amostra pelo feixe de íons. HOLLAND et al. [19] constataram que estes dois processos não eram equivalentes.

2.3 Difusão do excesso de oxigênio.

HEMMENT e MAYDELL-ONDRUSZ [20] efetuaram estudos por "SIMS" de amostras implantadas com altas doses de oxigênio. Eles constataram que a concentração máxima de O' destas, nunca era superior a concentração estequiométrica de oxigênio no SiO_2 ($4.4 \times 10^{22} O' / cm^3$). Isto mostra que há uma efetiva difusão do excesso do oxigênio para as interfaces. A fig. 5 mostra esquematicamente como se dá esta difusão.

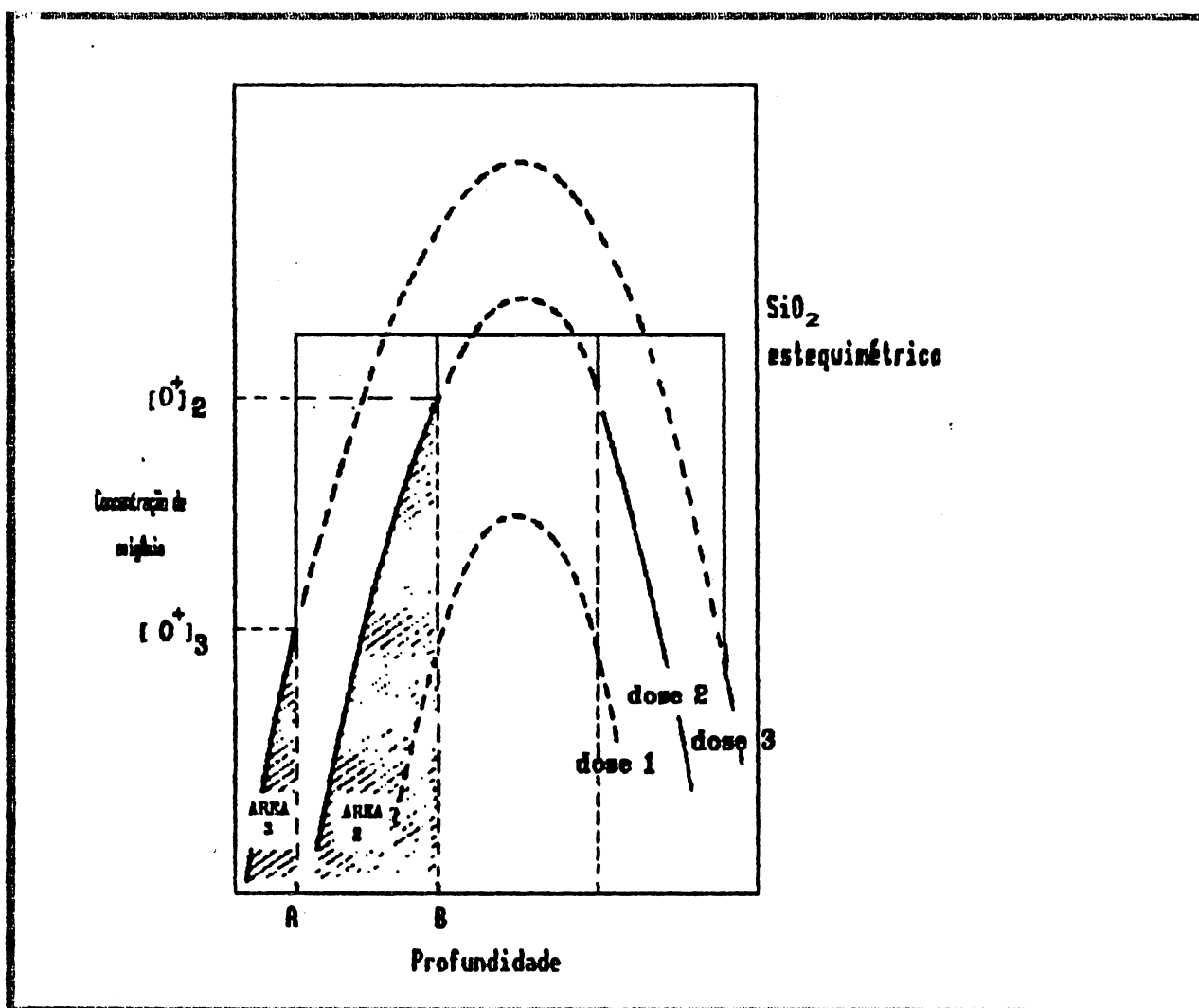


Figura 5 - Difusão do excesso de oxigênio para as asas da distribuição.

A difusão do excesso de oxigênio para as interfaces é explicada devido ao fato que o oxigênio é pouco solúvel no SiO_2 , e rapidamente se combina em moléculas de O_2 . O coeficiente de difusão destas moléculas no SiO_2 é muito alto por que elas se difundem dentro do material, praticamente sem interagir com a rede [13]. Este fator contribui para que a concentração de oxigênio nunca seja superior ao seu valor de saturação.

A difusão do oxigênio para as asas da distribuição é favorecida devido à concentração de defeitos pontuais (vacâncias, interstícios) perto das interfaces provocando um efeito da "difusão estimulada por radiação" [11]. O fato da interface de cima estar muito próxima do pico de defeitos, favorece para que haja uma diferença na distribuição do excesso de oxigênio para as interfaces $Si-SiO_2$. A difusão deste excesso, vai se efetuar principalmente para a interface de cima. Sendo assim, o processo de oxidação interna se dará principalmente na região acima da camada de SiO_2 . Resultados experimentais [21,22] mostraram que a interface de cima é muito mais plana do que a de baixo. O fato da interface inferior ser bastante irregular demonstra que a taxa de oxidação [23] desta é pequena.

HEMMENT e REESON [24] observaram também que a interface inferior da camada de SiO_2 permanecia imóvel para uma faixa de doses de $1.6 \times 10^{18} O^*/cm^2$ a $2.0 \times 10^{18} O^*/cm^2$ enquanto que a interface de cima subia de 950 Å, como é visto na figura 6:

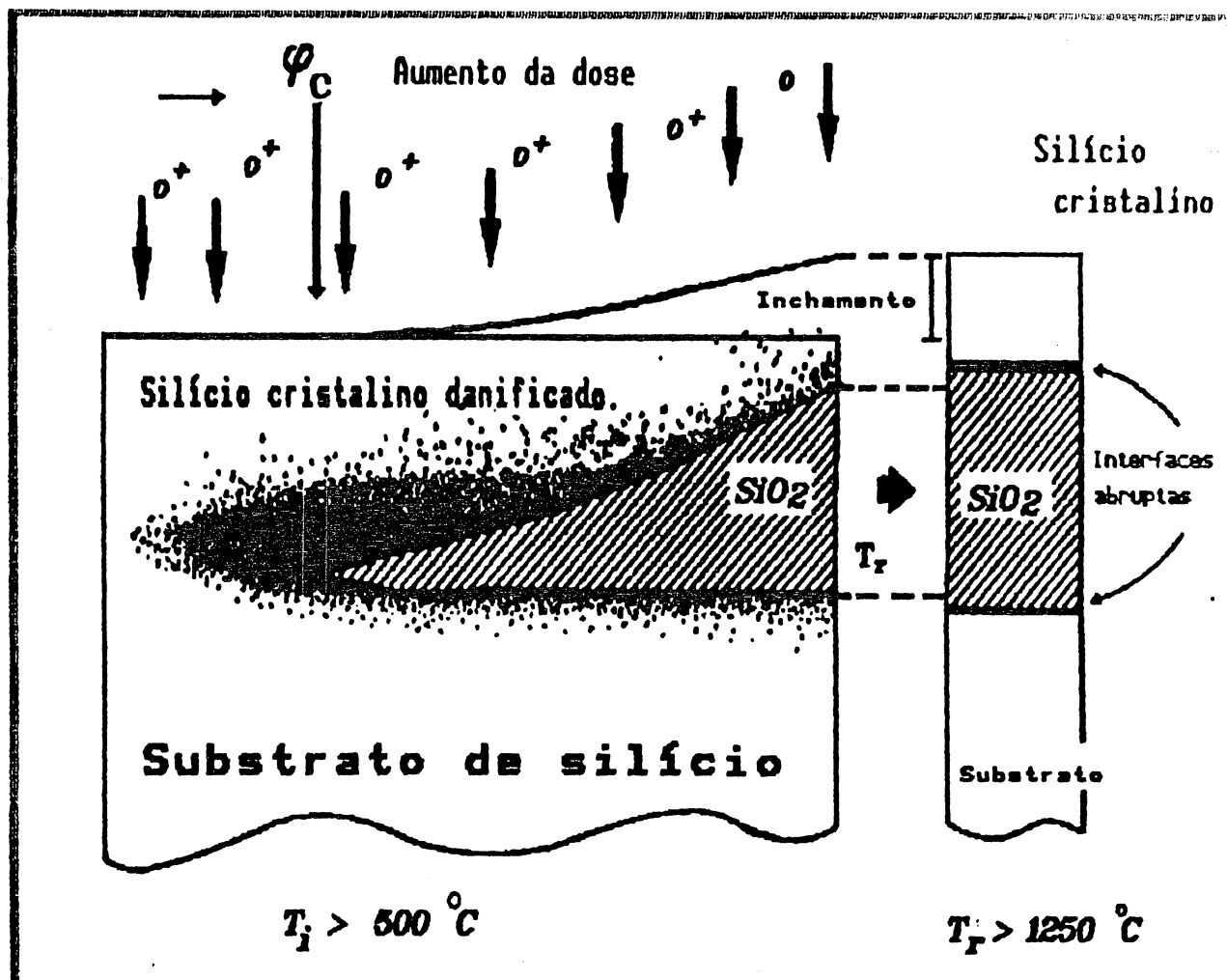


Figura 7 - Formação de uma camada enterrada de SiO_2 .

2.4.1 Microestruturas para baixas doses de implantação.

De um modo geral, as micro-estruturas das amostras implantadas com baixas doses têm características semelhantes. Porém, elas vão depender fortemente das condições de implantação. Em geral, estas amostras têm uma superfície de silício altamente danificada, contendo uma alta concentração de oxigênio, mas não têm ainda uma fase de SiO_2 .

Camadas contínuas de SiO_2 podem ser formadas mesmo com doses inferiores ao ϕ_{critico} . Para isto, é preciso utilizar temperaturas de recozimento muito altas, próximas à temperatura de fusão do

silício ($T_{\text{fusão}} = 1412^{\circ}\text{C}$). Amostras implantadas com doses de $0.6 \times 10^{18} \text{O}^+/\text{cm}^2$, energias de 200 keV e submetidas a um recozimento térmico de 1405°C por 30 minutos, formam uma camada contínua de SiO_2 . Isto se dá devido à redistribuição do oxigênio implantado através de um processo de segregação química [28] deste. Porém, as interfaces da camada do óxido, não são completamente planas.

Por outro lado, amostras implantadas com doses menores a $0.6 \times 10^{18} \text{O}^+/\text{cm}^2$, submetidas às mesmas condições de recozimento, formam duas camadas não contínuas de precipitados de SiO_2 [28]. Estas duas camadas se formam perto do pico de concentração máxima de oxigênio e do pico máximo de defeitos.

2.5 Microestruturas para altas doses de implantação.

Amostras implantadas com doses acima do valor de ϕ_{critico} formam diretamente uma camada sintetizada de SiO_2 . Porém, esta camada, vai ter interfaces irregulares e a camada superficial de silício vai estar muito danificada. Para obter interfaces mais regulares e eliminar os defeitos presentes na camada superficial de silício, efetuam-se tratamentos térmicos a altas temperaturas, semelhantes aos descritos anteriormente.

A camada superficial de silício contém, além dos defeitos pontuais, uma alta densidade de precipitados de SiO_2 . A distribuição, o tamanho e a densidade destes precipitados vai depender exclusivamente das condições de implantação [29] (dose, energia, temperatura de implantação).

MAO et al. [30] mostraram que recozimentos térmicos de 2 horas a 1150°C , para amostras implantadas com altas doses de implantação ($2.25 \times 10^{18} \text{O}^+/\text{cm}^2$, $E = 150 \text{ KeV}$, $T_i = 500^{\circ}\text{C}$), restauram a cristalinidade da superfície de silício. Porém, uma alta

densidade de precipitados ainda restará depois do recozimento. Para dissolver completamente estes precipitados, ele constatou que eram necessários recozimentos térmicos a temperaturas superiores ($T=1250^{\circ}\text{C}$, 2 horas). O processo de dissolução dos precipitados vai ser estudado detalhadamente mais adiante.

2.6 Surgimento de precipitados.

Os precipitados de SiO_2 surgem quando a concentração do oxigênio implantado no cristal excede o valor da solubilidade sólida do oxigênio no silício [31].

Quando há a formação de uma camada enterrada de SiO_2 , o silício de cada lado desta camada vai estar super-saturado com oxigênio, dando origem a uma alta concentração de precipitados dos dois lados desta última.

SHIMURA e TSUYA [32] propuseram que a taxa de crescimento dos precipitados era função da constante de difusão, da concentração do oxigênio, do número de defeitos na rede e do tempo. Muitas destas quantidades são grandes perto da interface de Si-SiO_2 , assim sendo, é razoável supor que se formem precipitados maiores perto dela. Por outro lado, a superfície de silício contém precipitados menores. Isto por que muitas destas quantidades são pequenas perto da superfície.

2.7 Dissolução dos precipitados.

STOEMENOS et al. [33] explicaram a dissolução dos precipitados usando a teoria clássica da nucleação.

Segundo esta teoria a energia livre para a formação de precipitados ΔG é dada por [34]:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \delta G_v + 4\pi\sigma r^2 \quad (1)$$

Onde:

ΔG_v é a diferença de energia livre entre o precipitado de SiO_2 e o silício.

σ é a energia livre da superfície.

r é o raio do precipitado.

De acordo com esta teoria, existirá um raio crítico acima do qual os precipitados vão se expandir. Esta expressão é dada por [34]:

$$r_c = 2 \frac{\sigma}{(\Delta H)} \left(\frac{T_E}{(T_E - T)} \right) \quad (2)$$

Onde:

T_E é a temperatura de equilíbrio entre as duas fases.

ΔH é a entalpia da dissolução.

Os precipitados que tiverem raios menores que o raio crítico serão dissolvidos, enquanto que os precipitados maiores crescerão. Esta expressão para o raio crítico, é interessante por que mostra explicitamente a dependência deste, com a temperatura da amostra. Vemos facilmente que, quanto mais alta a temperatura da amostra maior será o raio crítico para que os precipitados permaneçam estáveis. Um tratamento termico a altas temperaturas irá, portanto, dissolver todos os precipitados presentes na camada de silício.

Outras abordagens feitas para explicar a dissolução dos precipitados [35,36] também consideram a existência de um raio crítico crescente conforme aumenta a temperatura da amostra.

Observações obtidas por NEWMAN e REESON [37], confirmaram que conforme aumenta a temperatura de recozimento maior é o raio crítico. Eles encontraram que a temperaturas de 800°C o raio crítico é de 400 Å, enquanto que para temperaturas de 1200°C o raio crítico aumenta a 1000 Å.

CELLER e HEMMENT [38] constataram porém, que a dissolução dos precipitados não só dependia das condições de recozimento térmico mas também da dose de implantação. Eles observaram que um recozimento de 1210°C por 6 horas era suficiente para dissolver todos os precipitados de uma amostra implantada com doses de $3.0 \times 10^{18} \text{O}^+/\text{cm}^2$, 200 keV e 500°C. Porém, não conseguia dissolver todos os precipitados de uma amostra implantada com doses de $2.0 \times 10^{18} \text{O}^+/\text{cm}^2$ e mesmas condições de implantação. Para dissolver todos os precipitados formados com estas doses de implantação, era preciso utilizar recozimentos térmicos com temperaturas mais altas e tempos mais prolongados: (1300°C; 6 horas).

A explicação para esta dependência com a dose pode ser dada pelo fato que amostras implantadas com doses maiores tem uma camada de SiO_2 formada mais espessa. Assim sendo, a camada superficial de Si será menor. Estudos por "MET" mostraram que depois de um recozimento térmico de 1150°C, 2 horas, a região contendo precipitados de uma amostra implantada com doses de $3.0 \times 10^{18} \text{O}^+/\text{cm}^2$ é de 900 Å, enquanto é de 3000 Å para uma amostra implantada com doses de $1.5 \times 10^{18} \text{O}^+/\text{cm}^2$. O maior número de precipitados existentes fazem com que sejam necessários, temperaturas e tempos maiores para dissolvê-los.

2.8 Oxidação interna do silício implantado.

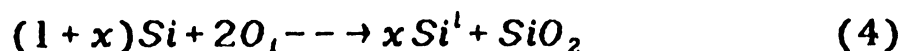
A oxidação interna do silício se dá através da formação de moléculas de SiO_2 . Como o volume ocupado por uma molécula de SiO_2 é 2.25 vezes maior que o volume ocupado por um átomo de silício [39], a precipitação do oxigênio para formar dióxido de silício requer a formação de um volume de acomodação [40]. Se isto não acontecer, tensões muito grandes poderão aparecer. Este alívio de tensões é efetuado através da emissão de silícios intersticiais.

Vejamos como é escrita esta reação :

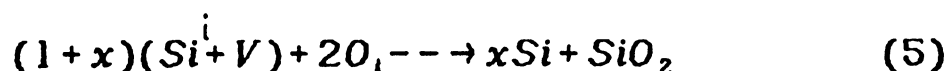
Supondo que a implantação iônica provoca a formação de pares de Frenkel, podemos considerar que:



A reação da oxidação vai ser dada por [41]:



Colocando 3 em 4, temos:



De acordo com HU [41], resulta que $x = 1.25$. Esta equação requer então, a emissão de 0.63 de Si^i , para cada átomo de oxigênio implantado.

A emissão de Si^i resulta ser um bom mecanismo para a eliminação de tensões em torno dos precipitados de SiO_2 . JAUSSAUD et al. [42] mostraram através de observações por "MET" de alta resolução, que a deformação em torno dos precipitados é

muito pequena. Entretanto, a presença da camada enterrada de SiO_2 forma um campo elástico em suas vizinhanças, provocando tensões no interior da amostra.

2.8.1 Tensões provocadas pela camada de SiO_2 .

HARBEKE et al. [43] estudaram a camada interna de SiO_2 analisando o espectro de absorção da amostra implantada. Ele constatou que o pico de absorção da camada implantada não correspondia ao pico de absorção encontrado para o SiO_2 estequiométrico. A figura 8, mostra este gráfico:

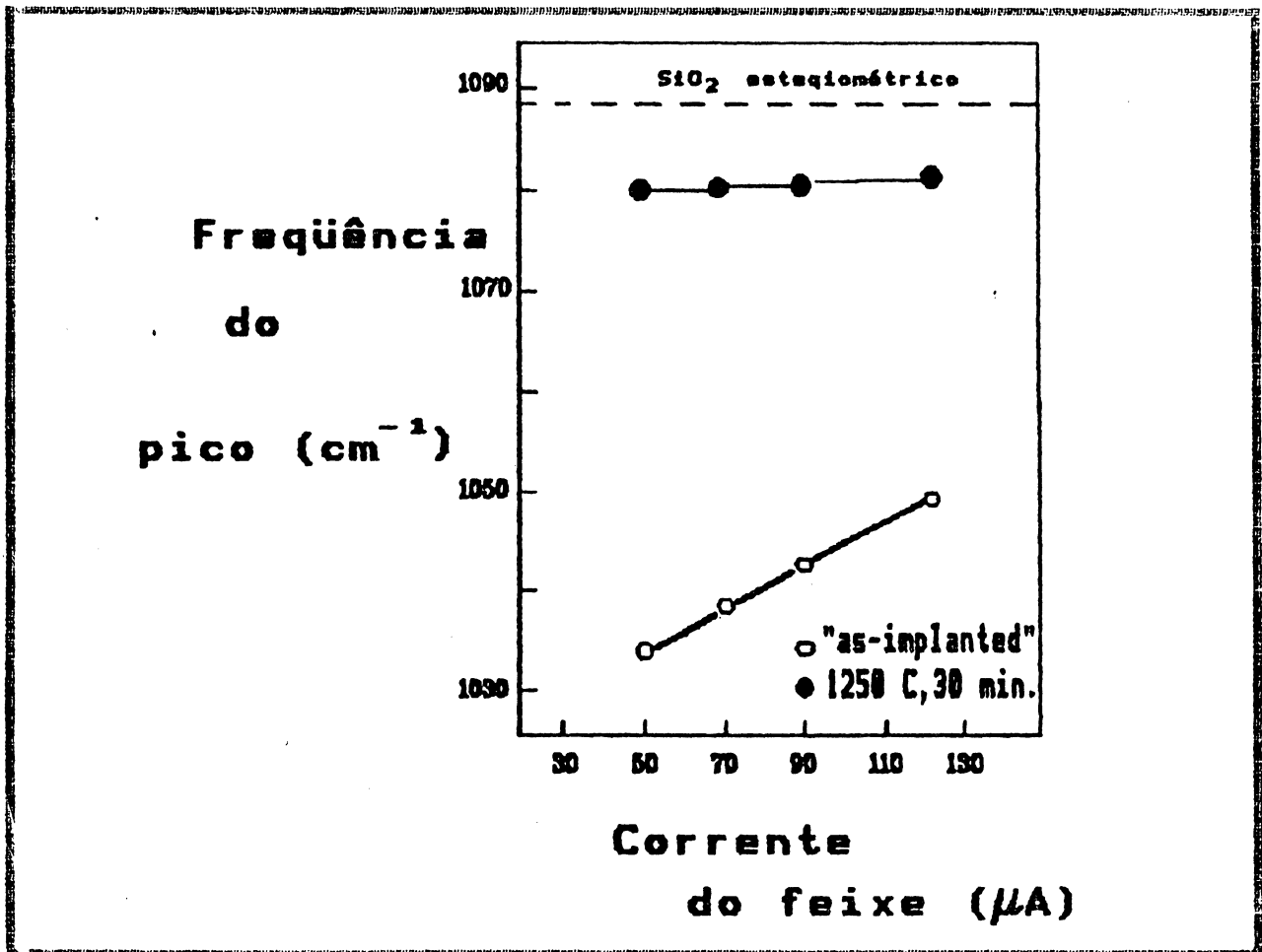


Figura 8 - Espectro de absorção do infravermelho de amostra de silício implantada com oxigênio (ref. Harbeke [43]).

São duas as possíveis explicações para que haja esta diferença:

- A camada de SiO_2 interna pode estar sob tensão compressiva.

- Nas interfaces da camada de SiO_2 é possível que exista a formação de sub-óxidos, isto é: SiO_x , com $x < 2$.

Estudos por espalhamento Raman, efetuados por VAN OMMEN [17], mostraram que as regiões acima e abaixo da camada de SiO_2 estão sob tensão "extensiva". Acredita-se que isto seja devido ao campo elástico provocado pela camada de SiO_2 .

Recozimentos térmicos a altas temperaturas ($1250^\circ C$) reconduzem a frequência do pico de absorção de infra-vermelho a valores muito próximos do SiO_2 estequiométrico, indicando que existe uma eliminação parcial da tensão na camada de SiO_2 interna. Isto vai provocar também um alívio das tensões nas camadas de Si adjacentes.

CAPITULO III. Interferência em lâminas finas.

O objetivo deste capítulo é o de rever os processos de interferência relacionados com a incidência de luz monocromática sobre uma lâmina fina.

3.1 Interferência em lâminas finas com espessura variável.

Analisaremos, a seguir, o caso de uma lâmina fina de espessura variável, com índice de refração n_2 . Vamos considerar dois raios provenientes de uma fonte puntual S, que depois de serem refletidos cada um sobre uma das faces da lâmina, interferem no ponto P, como mostra a figura 9:

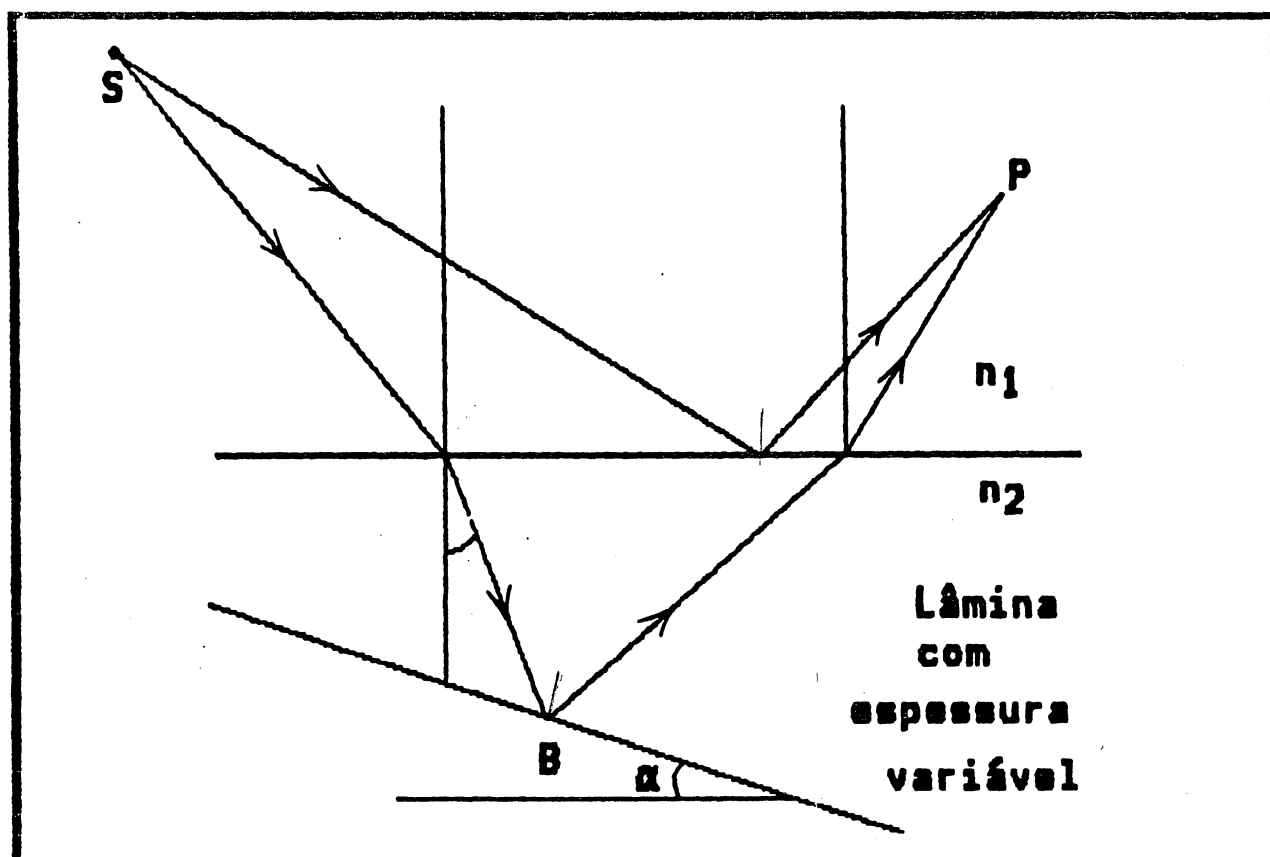


Figura 9 - Lâmina de espessura variável sob incidência quase perpendicular.

Se P estiver localizado sobre a superfície da lâmina, observaremos franjas de interferência na superfície desta. Estas franjas são conhecidas na literatura como franjas de Fizeau [44] e muitas vezes são denominadas de franjas de igual espessura.

Para calcularmos a condição de interferência, precisamos encontrar a diferença de caminho óptico percorrido pelos dois feixes, mostrados na figura 10:

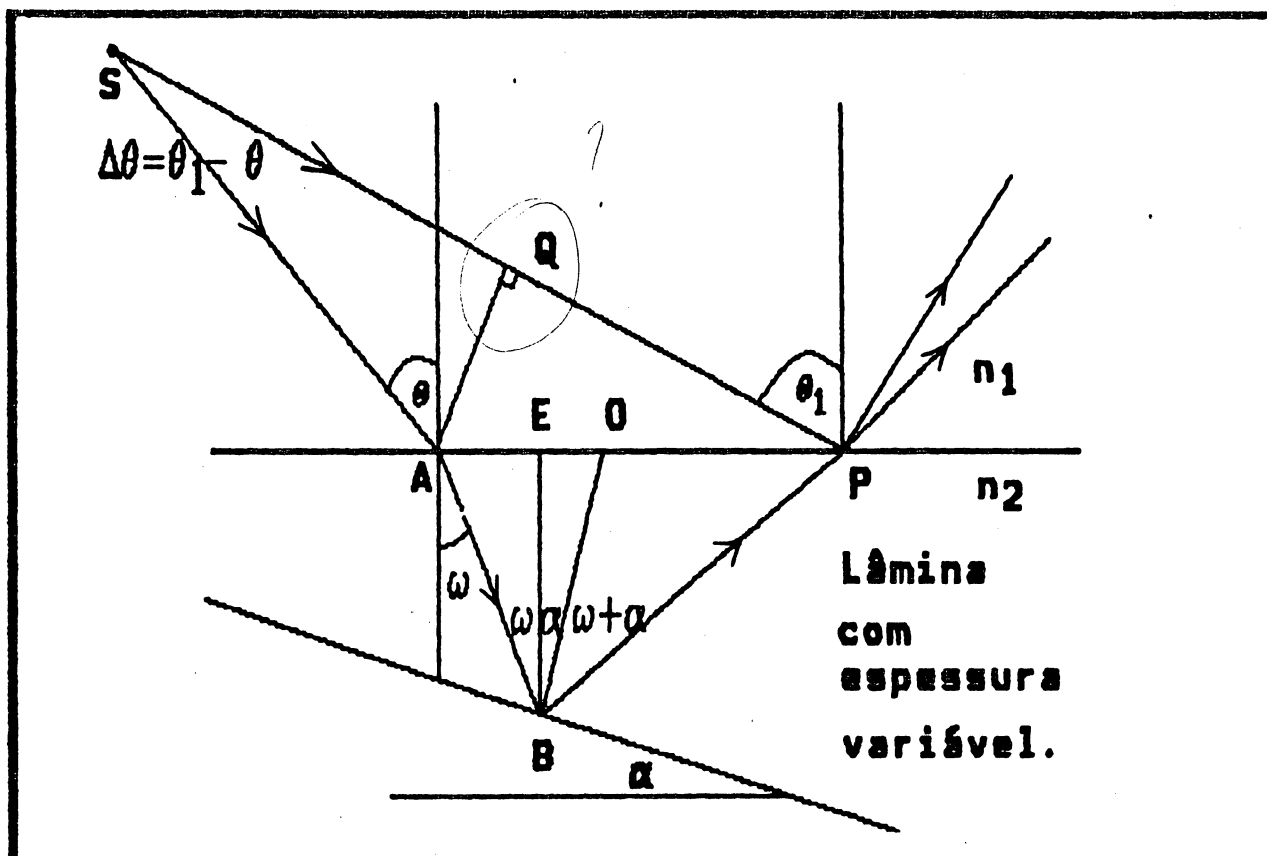


Figura 10 - Formação de franjas de interferência numa lâmina com espessura variável, sob incidência quase-perpendicular.

A diferença de caminho óptico, $\Delta\phi$, pode ser difícil de calcular exatamente. Por isso, faremos algumas suposições abaixo descritas:

- i. $\Delta\theta$ é muito pequeno.
- ii. α é pequeno.

iii. Incidência do feixe quase-normal.

Analisando a figura 17, vemos que $\Delta\phi$ em P vai ser dado por:

$$\Delta\phi = n_1 SA + n_2(AB+BP) - n_1 SP \quad (5)$$

Como $SP = SQ + QP$ e usando a suposição que $\Delta\theta=0$; $SQ=SA$.

temos:

$$\Delta\phi = n_2(AB+BP) - n_1(QP) \quad (6)$$

Usando considerações de geometria elementar podemos encontrar AB , BP e QP:

$$AB = \frac{d}{\cos(\omega)} \quad e \quad BP = \frac{d}{\cos(\omega+2\alpha)} \quad (7)$$

Por outro lado:

$$QP = AP \cos(\pi - \theta_1) = -AP \cos(\theta_1) \quad (8)$$

Como :

$$AP = AE + EP \quad (9)$$

e:

$$AE = d \operatorname{tg}(\omega) \quad e \quad EP = d \operatorname{tg}(\omega+2\alpha) \quad (10)$$

temos que AP:

$$AP = d \{ \operatorname{Tg}(\omega) + \operatorname{tg}(\omega+2\alpha) \} \quad (11)$$

e QP:

$$QP = -AP \cos(\theta_1) = -d \cos(\theta_1) \{ \operatorname{tg}(\omega) + \operatorname{tg}(\omega+2\alpha) \} \quad (12)$$

Colocando (7) e (12) em (6), temos finalmente:

$$\Delta\phi = n_2 d \left\{ \frac{1}{\cos(\omega)} + \frac{1}{\cos(\omega + 2\alpha)} \right\} + n_1 d \cos(\theta_1) \{ \text{tg}(\omega) + \text{tg}(\omega + 2\alpha) \} \quad (13)$$

A equação (13) dá a expressão do $\Delta\phi$ para dois feixes interferindo em P (figura 17).

Se o ângulo α for pequeno, $\Delta\phi$ será dado aproximadamente por:

$$\Delta\phi \approx n_2 d \left\{ \frac{2}{\cos(\omega)} + n_1 \cos(\theta_1) 2 \text{tg}(\omega) \right\} \quad (14)$$

Se supormos que o feixe incide quase perpendicularmente na lâmina, teremos:

$$\Delta\phi \approx 2n_2 d \quad (15)$$

Onde usamos o fato que para:

$$\theta \approx \omega \approx 0 \quad \text{temos:} \quad \cos(\omega) \approx 1 \quad \text{e} \quad \text{tg}(\omega) \approx 0$$

A condição de máximo de interferência será satisfeita se a diferença de caminho óptico for igual a um numero inteiro de comprimentos de onda. Se porém, $n_2 > n_1$, haverá uma mudança de fase de π radianos, permutando as condições de máximo e mínimo de interferência. Estas duas expressões são dadas por:

Condição de máximo:

$$d_m \approx \frac{\lambda}{2n_2} \left(m + \frac{1}{2}\right) \quad (16)$$

Condição de mínimo:

$$d_m \approx \frac{\lambda}{2n_2} (m) \quad (17)$$

Onde : $m = 0, 1, 2, 3, \dots$

* Se a lâmina tiver um índice de refração complexo, a mudança de fase não será exatamente igual a π radianos. No apêndice A , apresentamos uma explicação para este fato, utilizando considerações sobre as refletâncias da superfície da lâmina.

CAPITULO IV. Procedimento experimental

O presente trabalho se estruturou no estudo da superfície de amostras de silício (100) implantadas com altas doses de íons de oxigênio. As amostras foram implantadas na Universidade de Surrey (G.B.), no implantador de 400 keV do departamento de Engenharia Elétrica e Eletrônica daquela universidade. O motivo que nos levou a estudar estas amostras foi o de analisar algumas propriedades das superfícies implantadas.

4.1 Características das amostras de silício estudadas.

Todas as amostras estudadas provieram de bolachas de Si monocristalino(100), "device quality" (float-Zone), implantadas com diferentes doses. Estas, eram dotadas de uma superfície com qualidade excelente. As bolachas possuíam regiões implantadas no centro. O fato das bolachas não serem completamente implantadas permitiu a obtenção de amostras com interfaces de regiões implantadas e não-implantadas. Algumas das amostras enviadas vieram devidamente cortadas e possuíam, da mesma forma, regiões implantadas e não-implantadas.

A figura 11 mostra esquematicamente como foram cortadas as amostras da bolacha de silício monocristalino (100).

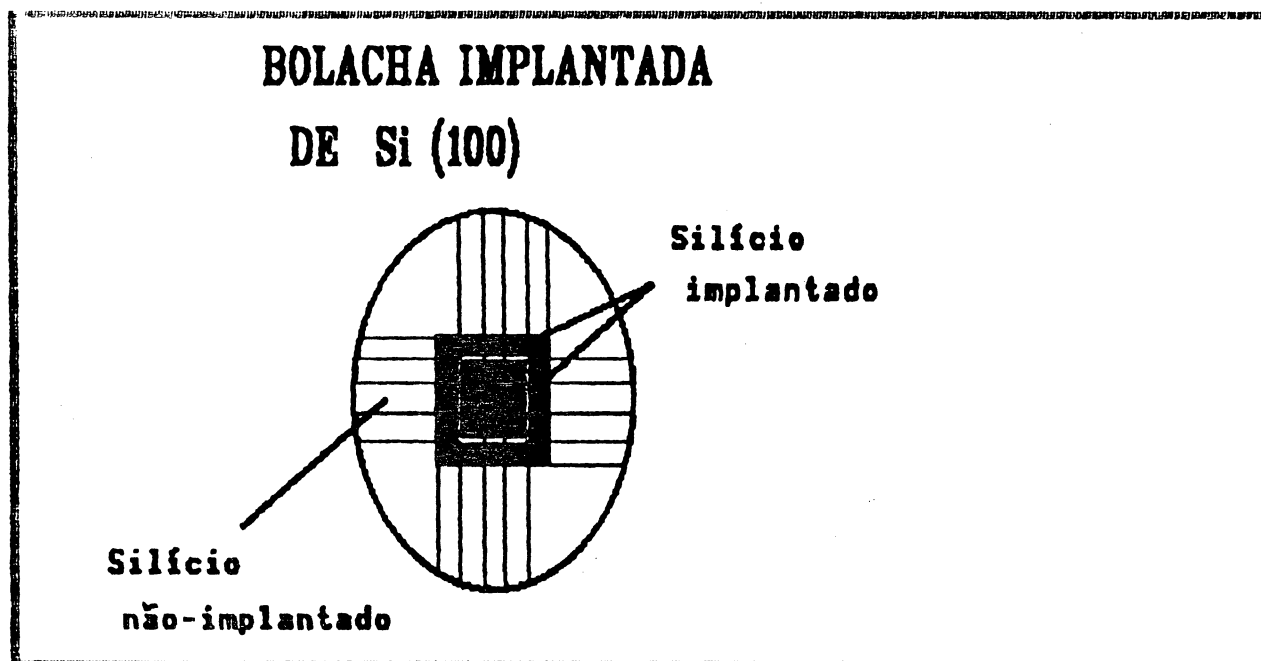


Figura 11 - Esquema das bolachas (100) implantadas de silício mostrando a maneira em que foram cortadas.

4.2 Observações por microscopia óptica

As amostras, depois de cortadas, foram submetidas a um banho em uma solução de HF (50%) por 10 segundos, com o objetivo de se retirar uma provável camada fina de SiO_2 , formada pela oxidação da superfície em contato com o ar. Foram feitas, em seguida, observações através de microscopia óptica de reflexão (microscópio Neophot Zeiss 21) e foram também tiradas microfotografias das superfícies implantadas.

Para estudar a topografia das superfícies das amostras implantadas, foram feitas observações por microscopia óptica de interferência. Uma descrição detalhada desta técnica será dada no item 4.4.

Foram efetuadas também, observações posteriores com microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de analisar comparativamente as superfícies implantadas.

4.3 Tratamentos térmicos das amostras implantadas.

Depois de analisar as superfícies das amostras, estas foram submetidas a um tratamento térmico seqüencial. As amostras foram tratadas termicamente a diferentes temperaturas (950°C e 1000°C) por diversas horas. Durante o processo de tratamento térmico seqüencial, procedeu-se um acompanhamento da evolução da superfície através de MOI. Este processo foi repetido para todas as amostras com doses diferentes. O tratamento térmico foi efetuado em diversos ambientes (ar, argônio e vácuo(10^{-3} mm Hg)).

Para fazermos o tratamento térmico em ambiente de argônio usamos o sistema mostrado na figura 12:

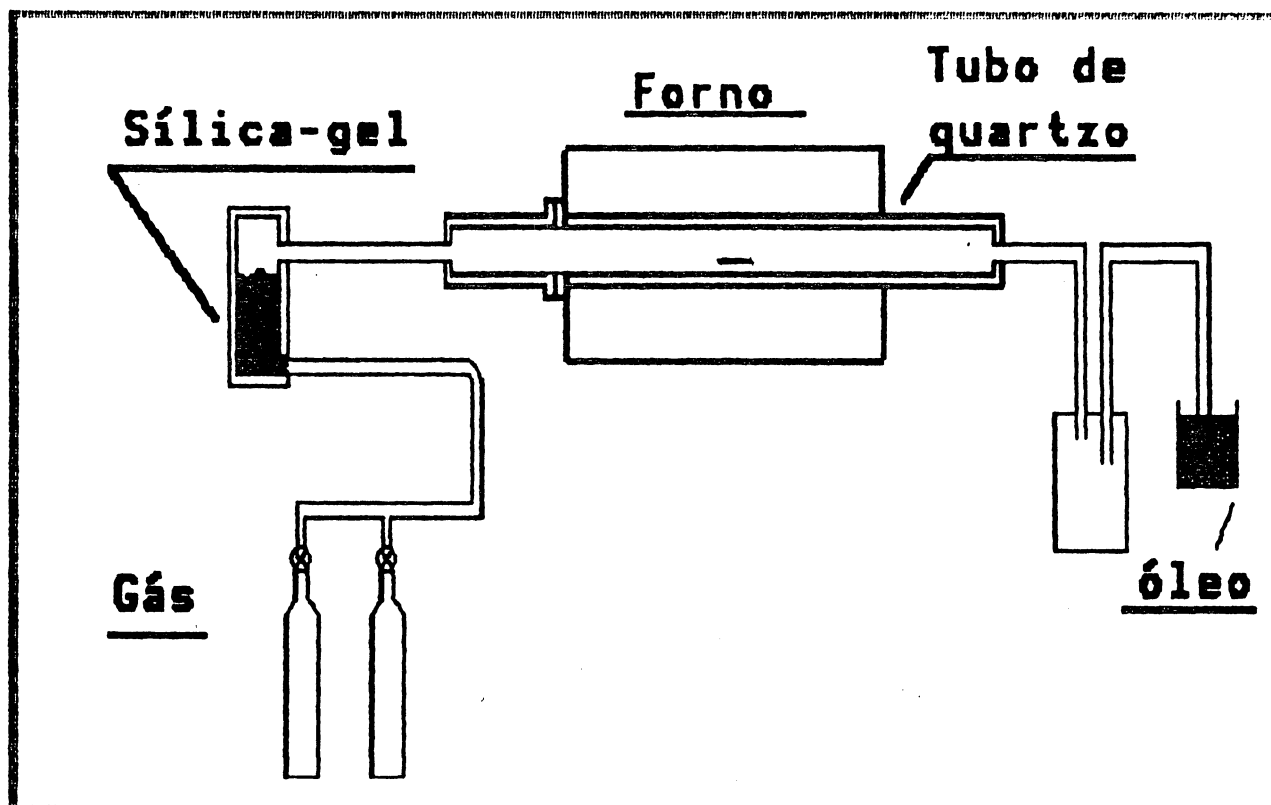


Figura 12 - Esquema do sistema utilizado para o tratamento térmico em ambiente controlado (argônio).

O sistema consistia em um tubo de quartzo envolto por um forno, de tal forma que a temperatura no interior do tubo podia

atingir uma temperatura em torno dos 1000°C. Para fazer o tratamento térmico em ar, as duas extremidades do tubo ficavam abertas. Para o tratamento térmico em argônio, o tubo era fechado em ambas as extremidades deixando-se, entretanto, orifícios para a circulação de gás, obtendo-se assim uma atmosfera controlada. O argônio antes de entrar no tubo passava por um sistema construído para retirar a umidade, que consistia em um recipiente contendo sílica-gel. O gás era injetado por uma extremidade do tubo e saía pela outra, onde era colocado um sistema selante que objetivava evitar a entrada de umidade e de gases [45]. A temperatura dentro do tubo era controlada por meio de um termopar (NiCr-Ni) colocado no interior do forno.

O sistema utilizado para fazermos o tratamento térmico em vácuo, Figura 13, consistia, da mesma forma, num tubo de quartzo com extremidade fechada inserido em um forno. Logo depois da amostra ser colocada no seu interior, era acoplado ao sistema uma bomba mecânica que mantinha o vácuo no interior do tubo. A pressão dentro deste, foi estimada ser de 10^{-3} mm Hg.

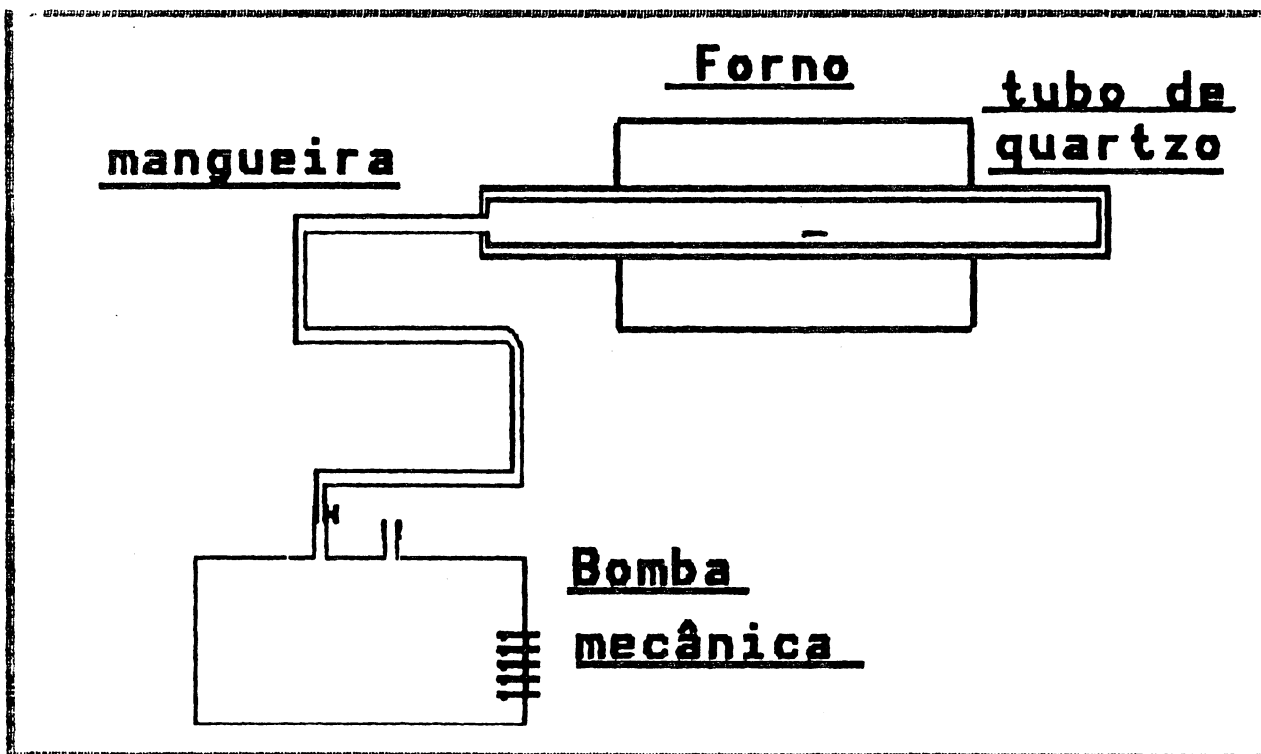


Figura 13 - Esquema do sistema utilizado para tratamentos térmicos em vácuo.

4.4 Microscopia óptica de interferência.

Um microscópio de reflexão (Neophot Zeiss 21) pode ser utilizado para fazer observações por microscopia de interferência, se for ligeiramente modificado. Para isto, é preciso que o sistema de iluminação do microscópio emita uma luz monocromática e se faça uma montagem de uma placa de quartzo $\frac{\lambda}{10}$ na mesa de reflexão.

A figura 14, mostra o sistema de interferência do microscópio:

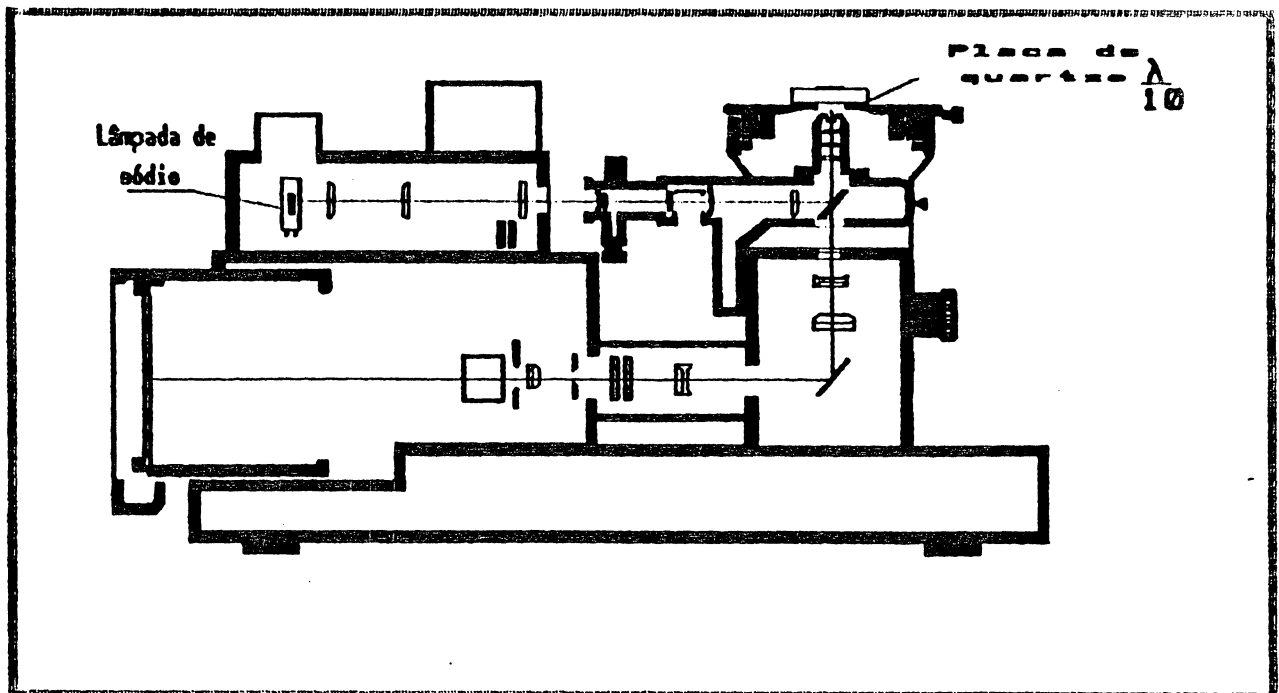


Figura 14 - Esquema do microscópio modificado para a observação por interferência.

Para a iluminação do sistema, foi utilizada a luz proveniente de uma lâmpada de sódio, (baixa pressão). A radiação principal emitida por esta lâmpada provém do dublete do sódio [46]. O comprimento de onda médio destas raias é de $\lambda = 5893\text{Å}$.

A incidência da luz na amostra acontece depois do feixe emitido pela fonte atravessar várias partes do microscópio. O ângulo máximo de incidência do feixe nesta, dependerá, entre outros, da objetiva do microscópio utilizada. Para ter uma estimativa deste ângulo é preciso conhecer a abertura numérica do sistema. É conhecida como abertura numérica [47] a seguinte relação :

$$A.N. = n \text{sen}(\alpha) \quad (18)$$

onde: n = índice de refração.

α = metade do ângulo máximo de incidência do feixe.

Cada objetiva tem uma abertura numerica especifica. A objetiva utilizada nas nossas observações tinha uma abertura numerica de $A.N = 0.12$, o que dá um ângulo máximo de incidência de 12° .

Para obter um feixe que incida quase perpendicularmente à amostra, podemos usar um artifício. Para isso, fechamos o diafragma de campo do microscópio em $\frac{1}{3}$ da sua area. Desta forma restringimos o campo e o feixe de luz incidente terá mais chances de incidir normalmente.

A placa de quartzo [48] utilizada tinha as duas superficies opticamente planas, sendo a planitude destas de $\frac{\lambda}{10}$. Se considerarmos a radiação proveniente da lâmpada de sódio, encontramos um valor de aproximadamente 600 Å, para toda a amostra. Como o diâmetro da placa era de 5 cm, isto nos dá um valor de 120 Å/cm. Geralmente as regiões estudadas nas amostras eram muito menores a 2 mm, mostrando que o erro de planitude da placa de quartzo pode ser considerado em torno de 20 Å.

Colocando a amostra de silício em cima da placa de quartzo ($\frac{\lambda}{10}$), um fino colchão de ar formar-se-á entre a amostra e a placa. Se pressionarmos uma das bordas da amostra em direção a placa de quartzo (isto pode ser feito colocando na extremidade da amostra um pequeno peso de 20 gramas) , formar-se-á uma fina cunha de ar .

Ao iluminarmos o sistema com uma luz monocromática, surgirão franjas de interferência formadas devido à interferência da luz

refletida na placa de quartzo com a refletida na superfície do silício. A formação destas franjas, já foi descrita no capítulo III (item 3.2)

Assumindo que a amostra do silício é opaca para a luz visível* e assumindo que a luz de sódio incide quase normalmente na superfície da amostra, a condição de interferência máxima e mínima são dadas pelas equações (16) e (17).

A figura 15 mostra esquematicamente a formação das franjas de interferência:

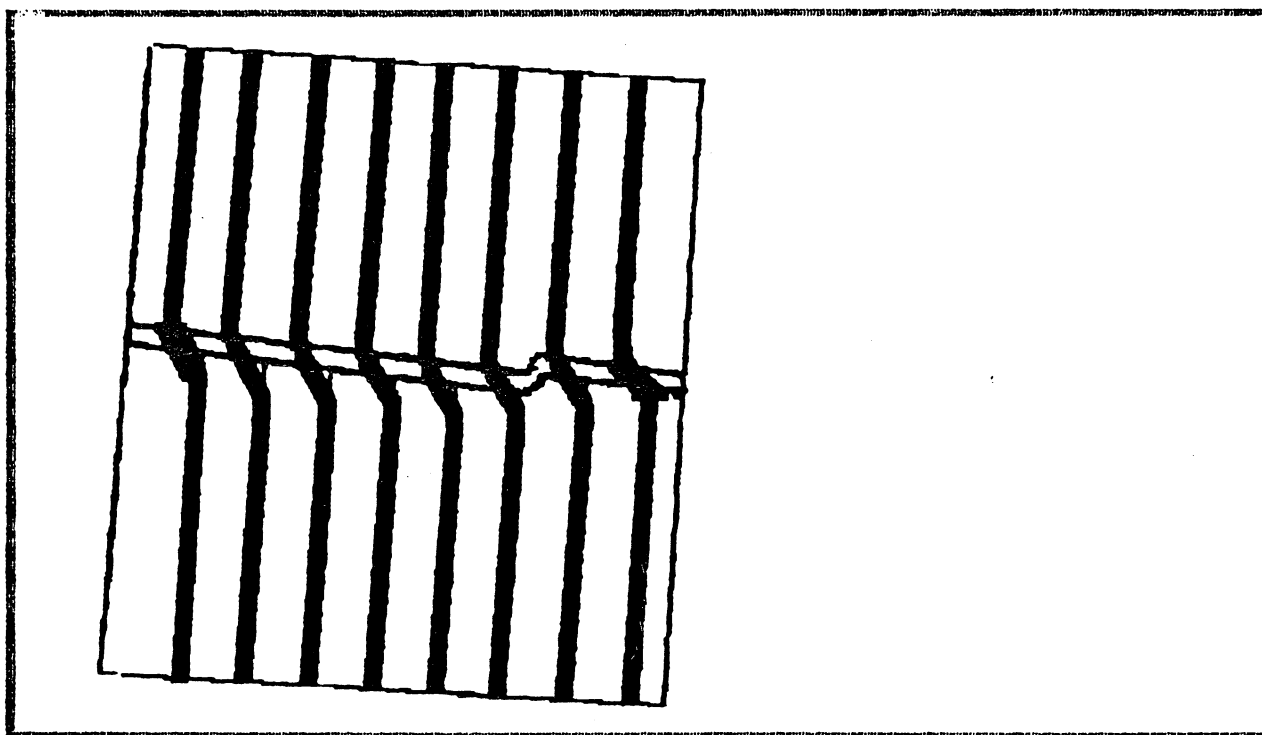


Figura 15 - Formação das franjas de interferência sobre a superfície da amostra.

Vemos portanto que, as franjas que se formarão serão franjas eqüidistantes umas das outras, de espaçamento de $\frac{\lambda}{2}$ e mostrarão curvas de nível da superfície do silício [49]. Isto é, através deste método, podemos determinar a topografia da superfície do

* Ver apêndice B.

silício implantado. As franjas serão paralelas à cunha e determinarão pontos de interferência máxima (ou mínima). Sendo assim, de acordo com a equação (17) podemos ver que a separação de cada franja é de $\frac{\lambda}{2}$, indicando um aumento equivalente para a espessura da cunha. Se a amostra apresentar irregularidades (levantamentos ou rebaixamentos da superfície), as franjas sofrerão um deslocamento equivalente a este levantamento (ou rebaixamento). Vemos portanto, que ao obter o padrão de interferência da amostra, obtemos o relevo da sua superfície. Para calcular este desnível é preciso medir o deslocamento l das franjas (ver fig. 16) e relacioná-lo com o espaçamento entre as franjas i por meio da seguinte expressão:

$$l = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{l}{i} \right) \quad (19)$$

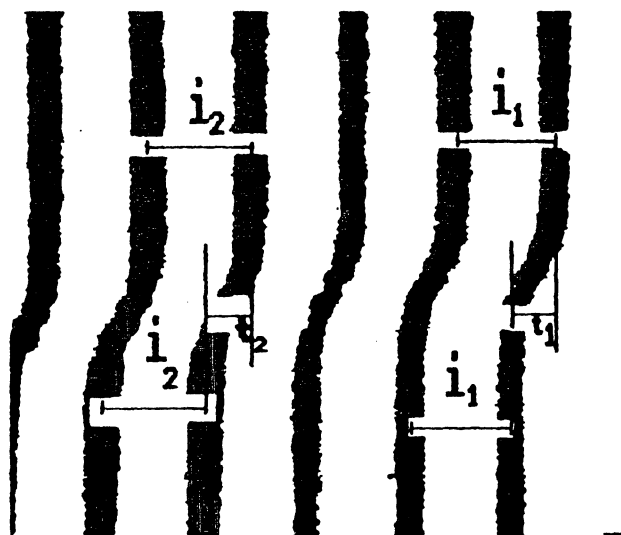


Figura 16 - Topografia de amostra observada por microscopia óptica de interferência, depois de ter sido digitalizada.

4.5 Processo de medidas.

Tanto as amostras "as-implanted," como as amostras que foram submetidas a tratamentos térmicos seqüenciais foram observadas por microscopia de intorforência e fotografadas. Estas micro-fotografias foram digitalizadas e passadas para o micro-computador, de tal forma a manuseá-las com bastante liberdade, podendo aumentá-las conforme a necessidade. Em seguida, as imagens eram passadas para o papel e mediamos o deslocamento de cada franja na interface assim como o espaçamento entre as franjas.

O problema da análise das franjas está em três pontos:

i. A medida do degrau deve ser, de preferência, feita sempre na mesma região da amostra. Isto por que a uniformidade do degrau ao longo da interface pode não ser verificada.

ii. O espaçamento entre as franjas tem que ser aproximadamente igual. Como vimos do capítulo III, a altura do degrau não depende do ângulo da cunha α , desde que este ângulo seja pequeno (inferior a 1 radiano). Vemos portanto que, para questão da estimativa do erro, é importante fazer observações com condições bastante parecidas.

iii. A incidência do feixe tem que se aproximar bastante da condição de incidência normal. Isto é obtido se utilizarmos objetivas com pequena abertura numérica pequena e fecharmos o diafragma de campo até $\frac{1}{3}$ da sua área.

Como vemos destas três condições, o estudo da topografia da superfície das amostras implantadas não pretende medir com extrema exatidão os valores absolutos do inchamento destas superfícies, mas sim dar uma idéia comparativa dos valores destes em relação a amostras implantadas ou recozidas diferentemente. Isto é, o nosso objetivo não é o de fazer observações absolutas

das alturas dos degraus, mas sim obter um valor relativo que nos permita acompanhar a sua evolução em função de vários parâmetros (dose, energia, tratamento térmico.)

O valor da altura do degrau era obtido fazendo-se uma média dos valores calculados para cada franja. Determinava-se assim, o desvio padrão das medidas.

O erro cometido no cálculo da altura do degrau foi estimado ser em torno de $0.01 \mu m$. Esta estimativa foi feita fazendo a propagação dos erros das medidas. Isto representa um erro de 5% do valor do degrau.

4.6 Metalização das amostras.

Algumas amostras foram submetidas a um processo de metalização. Desta forma, obtinhamos a topografia da superfície das amostras implantadas com uma camada fina e homogênea de ouro. Este procedimento foi efetuado para determinar qual superfície da amostra era responsável pelo processo de interferência.

A metalização está esquematizada na figura 17:



Figura 17- Esquema mostrando a metalização efetuada nas amostras implantadas.

4.7 Remoção da camada de SiO_2 .

As amostras que apresentaram uma camada superficial de SiO_2 foram submetidas a um banho em uma solução de ácido fluorídrico, HF(50%), com o objetivo de remover esta camada. Apesar do uso de tratamentos térmicos em ambientes inertes (argônio), só as amostras tratadas termicamente em vácuo não apresentaram formação de uma camada superficial de SiO_2 considerável (pelo menos que pudesse ser detectada pelo nosso método.)

Em algumas amostras, além de retirar a camada de SiO_2 com uma solução de ácido fluorídrico, HF(50%), fizemos um ataque químico posterior, com uma solução de "etching" Secco-d'Aragona [49]. Isto foi feito para estudar a região abaixo da camada de SiO_2 .

CAPITULO V.
Resultados obtidos

Os estudos efetuados por microscopia óptica de interferência visavam obter a topografia das superfícies implantadas afim de determinar variações de volume provocadas pela implantação.

Através de análises não destrutivas, encontramos mudanças, na coloração das superfícies, assim como um inchamento da superfície implantada em relação à região não-implantada.

5.1 Amostras "as-Implanted"

Podemos diferenciar as amostras estudadas em dois grupos:

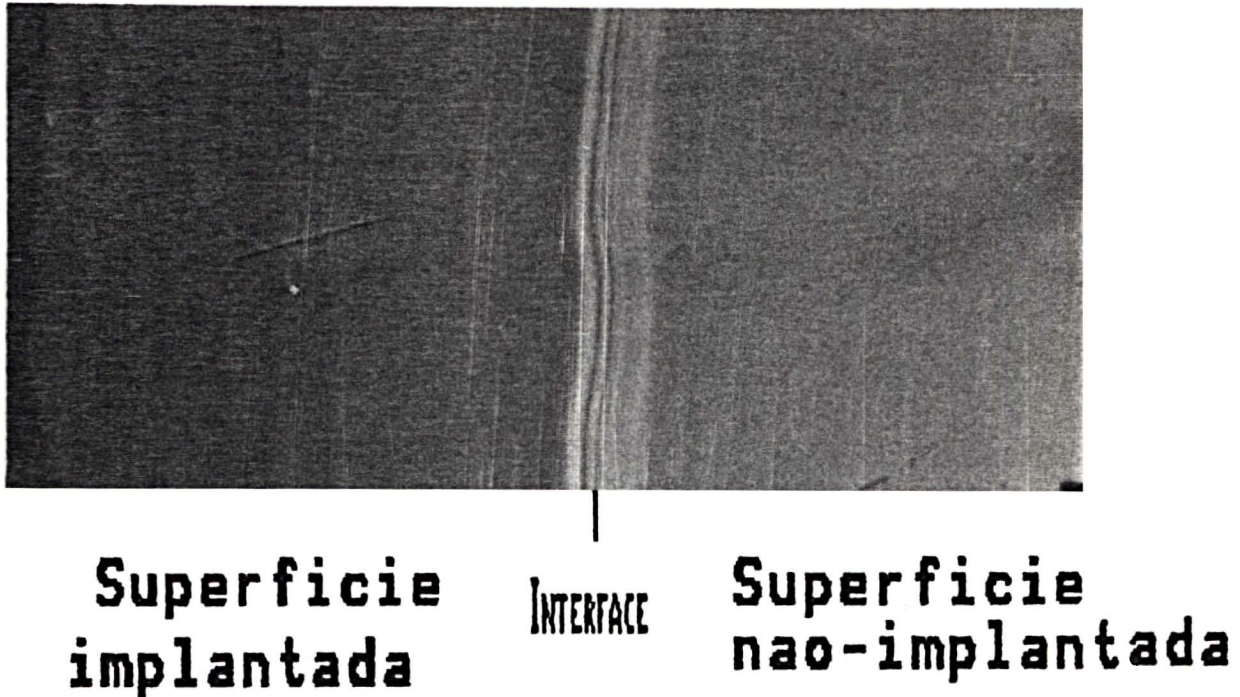
- Amostras implantadas com doses abaixo de $1.8 \times 10^{16} O^+ / cm^2$
- Amostras implantadas com doses acima de $2.6 \times 10^{16} O^+ / cm^2$.

A tabela 1 mostra as condições de implantação das amostras estudadas:

Amostras	dose (ions/cm ²) X 10 ¹⁶	Energia (kev)	temperatura (°C)	densidade de corrente (μA)	Canalização
α	0.6	400	500	54	sim
β	0.7	200	500	53	nao
γ	1.8	400	530	64	sim
δ	1.8	200	530	50	nao
ε	2.6	200	510	65	nao
θ	3.3	200	510	43	nao

Tabela 1 - Amostras estudadas.

A amostra 0, por se tratar da amostra implantada com mais alta dose, tem uma característica diferente das outras. (Ver fotografia 1):



Fotografia 1 - Amostra implantada com doses de $3.3 \times 10^{18} \text{O}^+/\text{cm}^2$, observada por microscopia óptica de reflexão. (MOR).

Vemos aqui que existem duas diferenças grandes entre a região implantada e a não-implantada:

- A primeira diferença está na coloração da superfície. Quando iluminada com luz branca, a amostra apresenta uma coloração viva, tendendo do verde-esmeralda ao vermelho.

- Formação de uma fratura ao longo da região implantada. Esta fratura só foi observada em amostras implantadas com esta dose. Provavelmente, esta fratura surge devido às tensões provocadas pelo inchamento da superfície implantada.

-A interface que delimita a região implantada e não-implantada é bastante larga, sendo fácil a sua observação por microscopia óptica com luz refletida.

As amostras γ , δ e ϵ , implantadas com doses menores, têm características semelhantes:

- Apresentam também uma coloração diferente na região implantada. Porém, as cores que aparecem nesta região são menos vivas (difusas), difíceis de serem notadas, e tendem para uma coloração avermelhada. (ver fotografia 2).

- A interface que delimita a região implantada e não implantada não é muito nitida e por microscopia óptica comum é difícil distingui-la.

A fotografia 2 mostra a superfície da amostra δ :

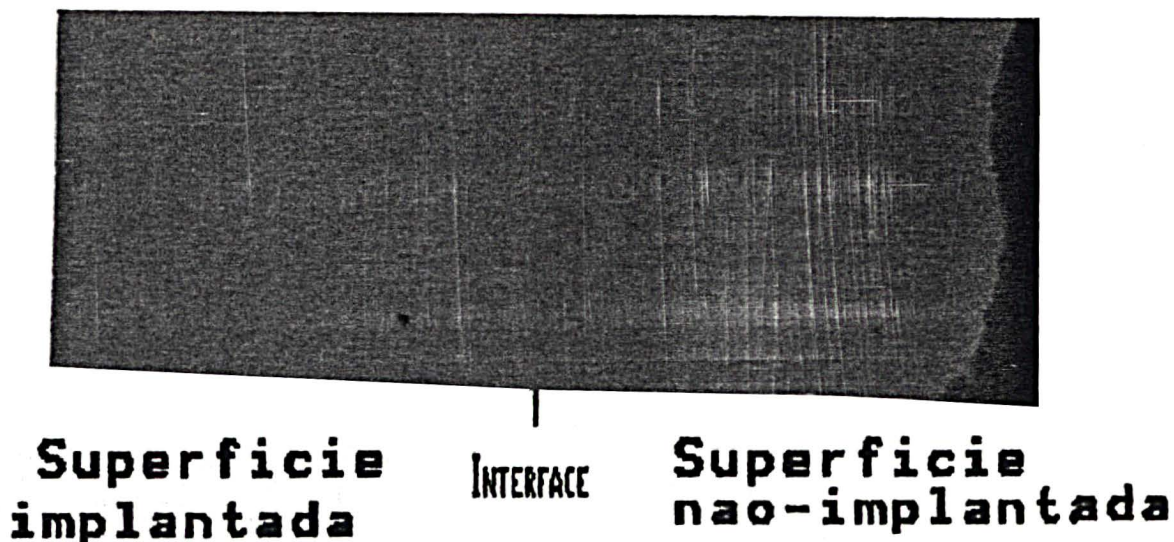
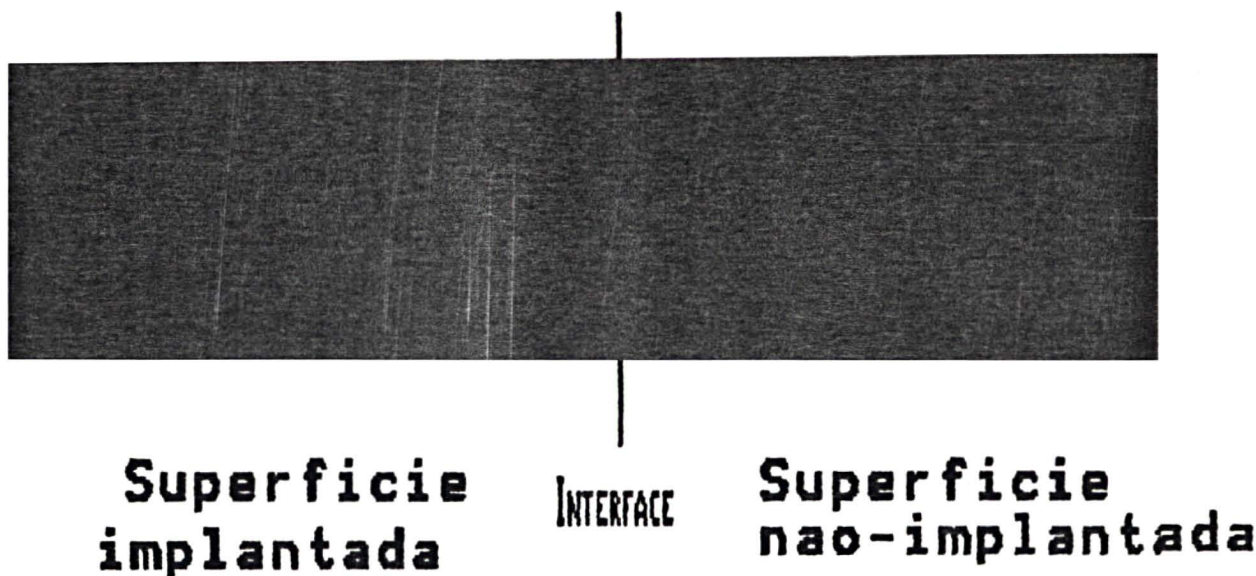


Foto 2 - Amostra de Si implantada com $\phi = 1.8 \times 10^{18} \text{O}^+ / \text{cm}^2$, $E = 200 \text{KeV}$, observada por microscopia óptica de reflexão (MOR).

Uma outra característica interessante encontrada na superfície destas amostras, é que na região não-implantada,

perto da interface, evidenciamos a presença de bandas de cores. Estas, se repetem sempre num padrão (vermelho-amarelo-verde). A fotografia 3 mostra a região de interface da amostra 0.

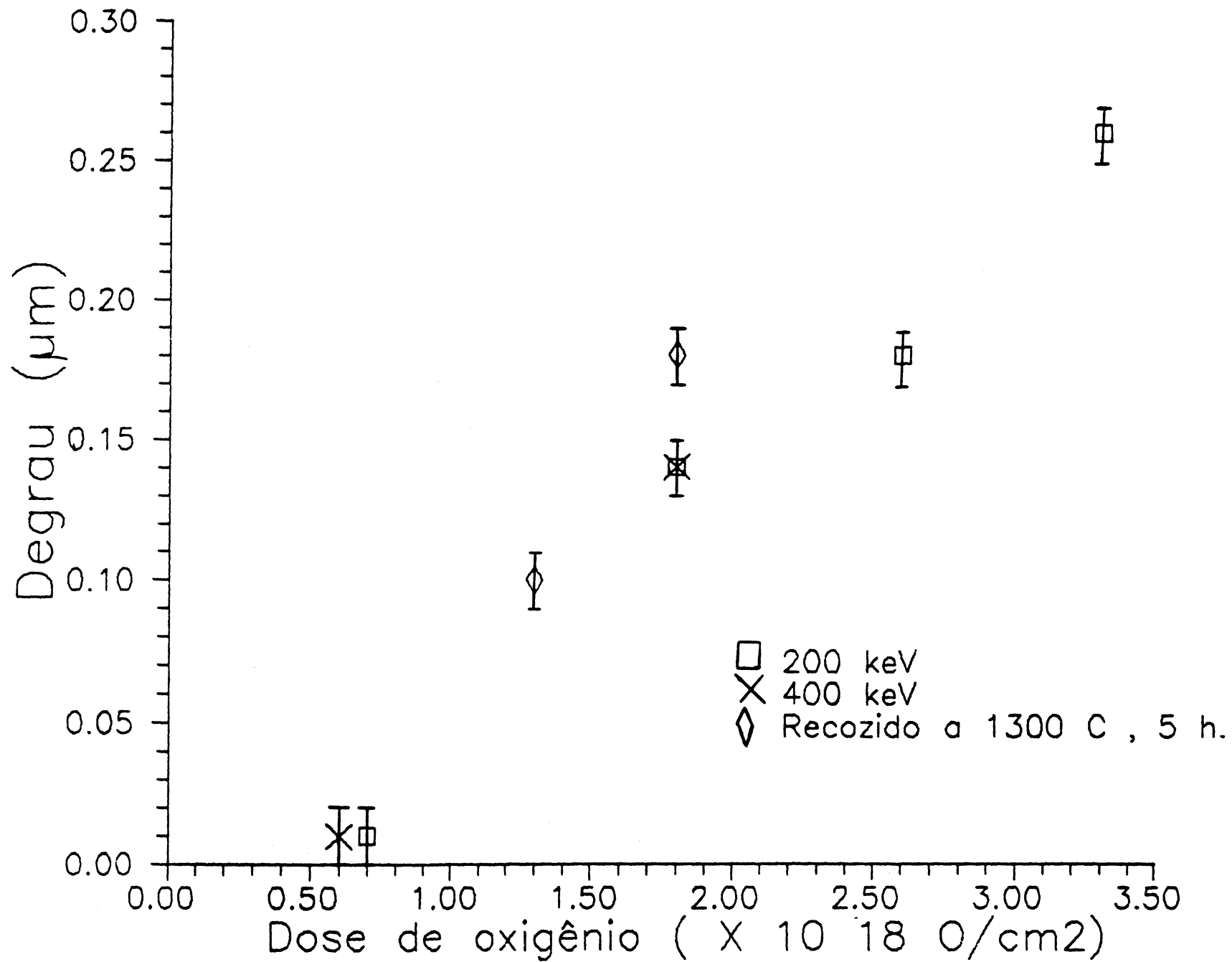


Fotografia 3- Região da interface da amostra 0, mostrando o aparecimento de bandas de cores na região não-implantada perto da interface. Observações feitas por (MOR).

Antes de fazermos as observações nas amostras "as-implanted" com microscopia óptica regular, mergulhamos as amostras em uma solução de HF (50%), para eliminar a fina camada de SiO_2 que se forma devido a oxidação da superfície de silício em contato com o ar ambiente. A espessura desta camada é da ordem de 10 a 50 Å [51].

Depois de fazermos as observações por microscopia regular, fizemos análises por microscopia óptica de interferência. Foram medidas as alturas dos degraus existentes entre a região implantada e a região não implantada.

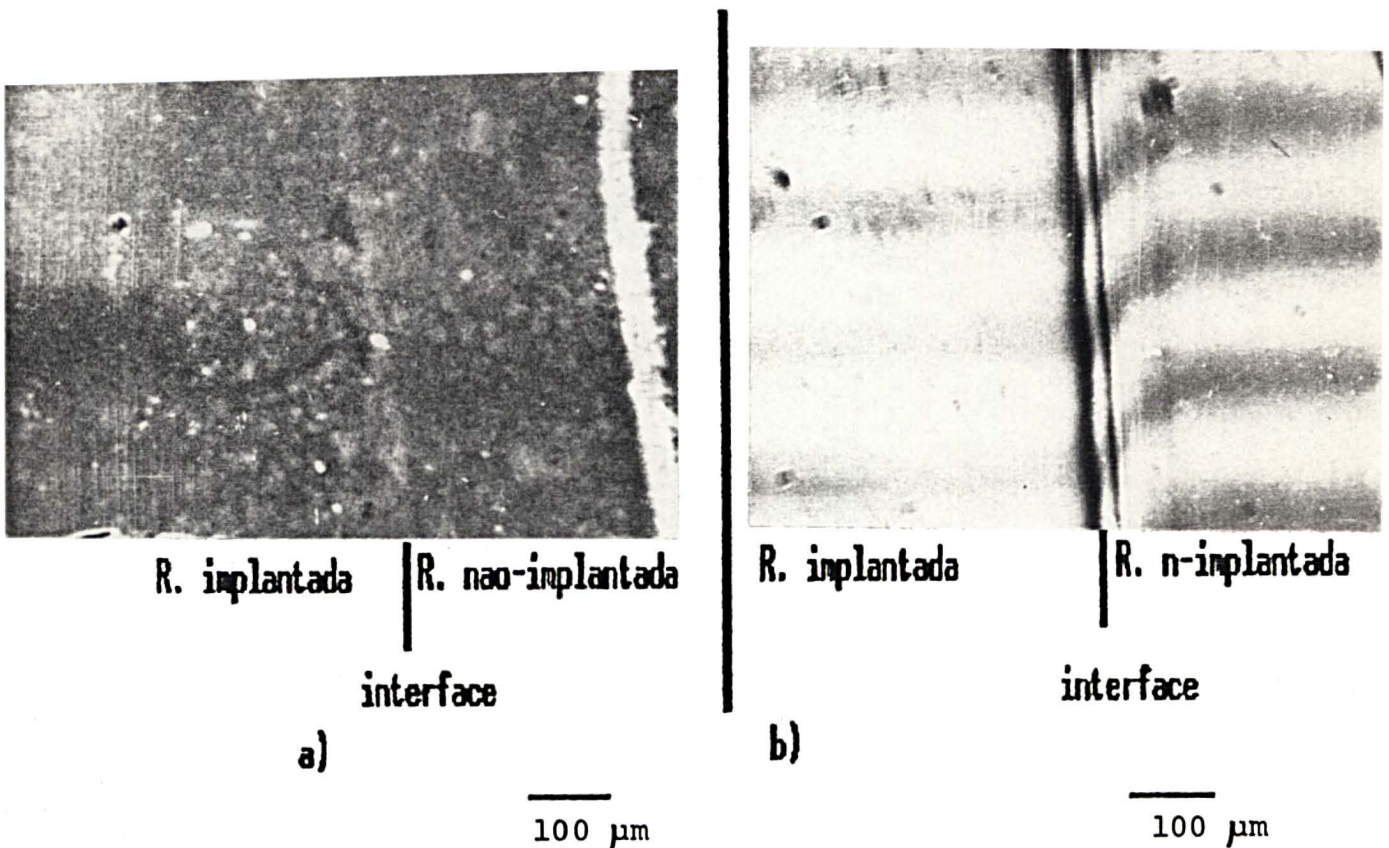
O gráfico 1 mostra os valores dos degraus para as diferentes amostras estudadas.



Graf. 1 – Dependência da altura do degrau em função da dose de implantação.

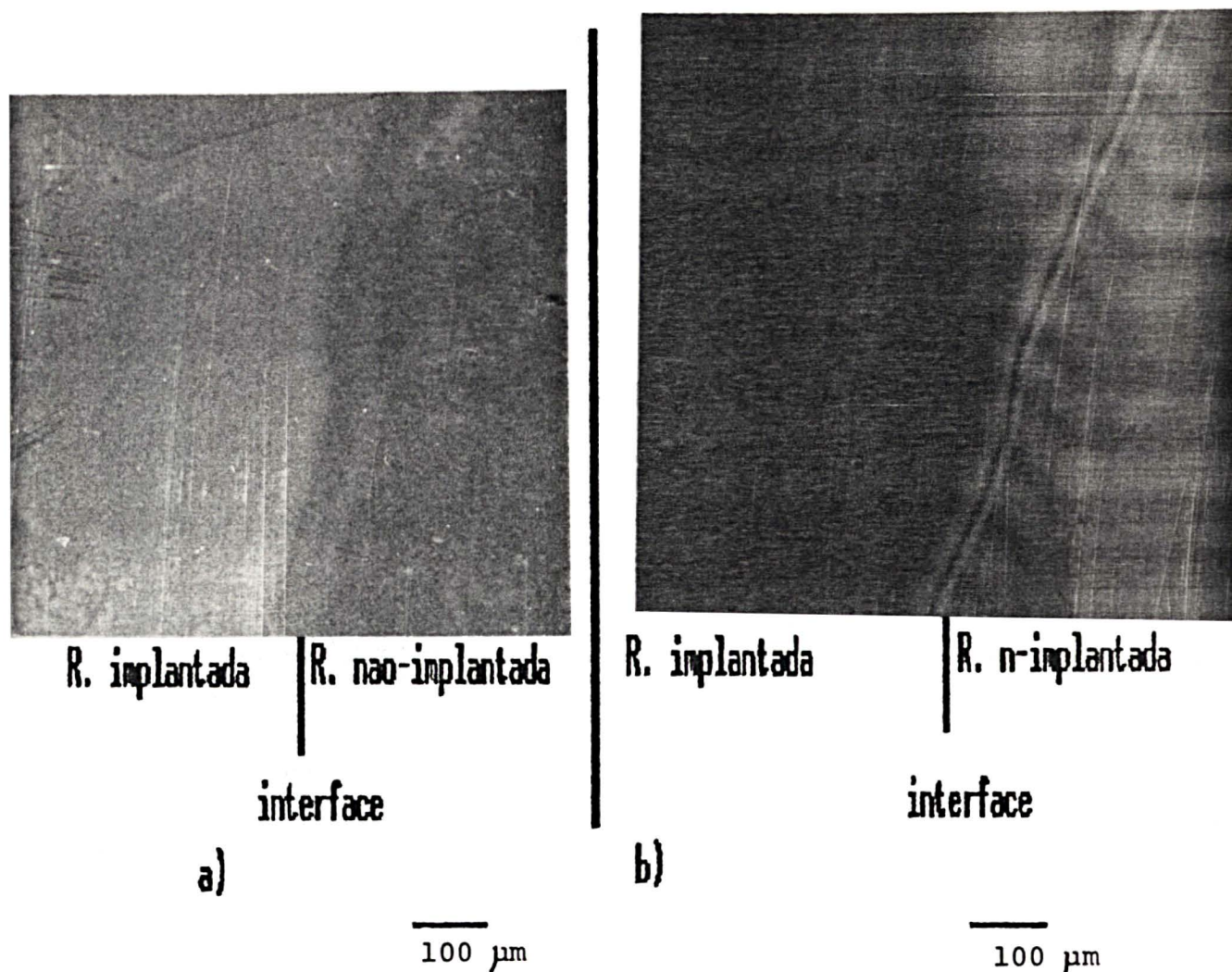
5.2 Observações feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram efetuadas observações por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de fazer comparações com as observações efetuadas por microscopia de interferência. A fotografia 4(a), é uma micro-fotografia eletrônica de varredura (MEV) da superfície da amostra ϵ . A título de comparação mostramos a fotografia 4(b), que é a observação da mesma amostra obtida por microscopia óptica de interferência (MOI).



Fotografia 4 a) - Superfície da amostra ϵ observada por (MEV). b) Mesma superfície observada por (MOI).

Foram feitas também, observações por (MEV) da amostra θ . As fotografias 5(a) e 5(b) são as observações desta amostra por (MEV) e (MOI) respectivamente.



Fotografia 5 a) - Superfície da amostra Θ observada por (MEV). b) - Mesma superfície observada por (MOI).

Comparando as fotografias 4(a) e 4(b), assim como as fotografias 5(a) e 5(b), podemos ver a diferença entre estas observações. Não resta dúvida que as análises por (MOI) dão uma noção clara da existência do desnível e mais ainda, depois de medir o espaçamento das franjas, nos dão o valor do inchamento da região implantada. As observações por MEV nos permitem apenas distinguir a região implantada da não-implantada.

5.3 Amostras tratadas termicamente a 1000°C, em vácuo

Submetemos as amostras "as-implanted" a tratamentos térmicos de 1000°C, por 20 horas, como mostra a tabela 2:

amostras	Dose (ion/cm ²) X 10 ¹⁶	Energia (KeV)	Temperatura de implantação °C	Temperatura de tratamento termico pós-implantação (°C)	tempo do tratamento termico pós-implantação (horas)
γ*	1.8	400	500	1000	20
δ*	1.8	200	500	1000	20
ε*	2.6	200	540	1000	20
θ*	3.3	200	560	1000	20

Tabela 2 - Amostras tratadas termicamente em ambiente de baixa pressão (10⁻³ mm Hg)

As amostras α e β não foram tratadas termicamente por não apresentarem um inchamento da região implantada possível de ser determinado pelo nosso método.

O gráfico 2, mostra o comportamento da altura do degrau da superfície implantada das amostras γ*, δ* em função do tempo de tratamento térmico a 1000°C (vácuo).

O gráfico 3, também mostra o comportamento da altura do degrau da superfície implantada das amostras ε* e θ* em função do tempo de tratamento térmico a 1000°C (vácuo)

Vemos, destes dois gráficos, que existe uma pequena variação na altura do degrau em função do tempo de tratamento térmico. Apesar da variação ocorrida nas alturas dos degraus na interface serem muito pequenas, estando quase no limite de resolução do nosso método, podemos observar comportamentos diferentes:

No gráfico 2 os degraus entre região implantada e não-implantada, das amostras γ*, δ, sofre uma ligeira queda.

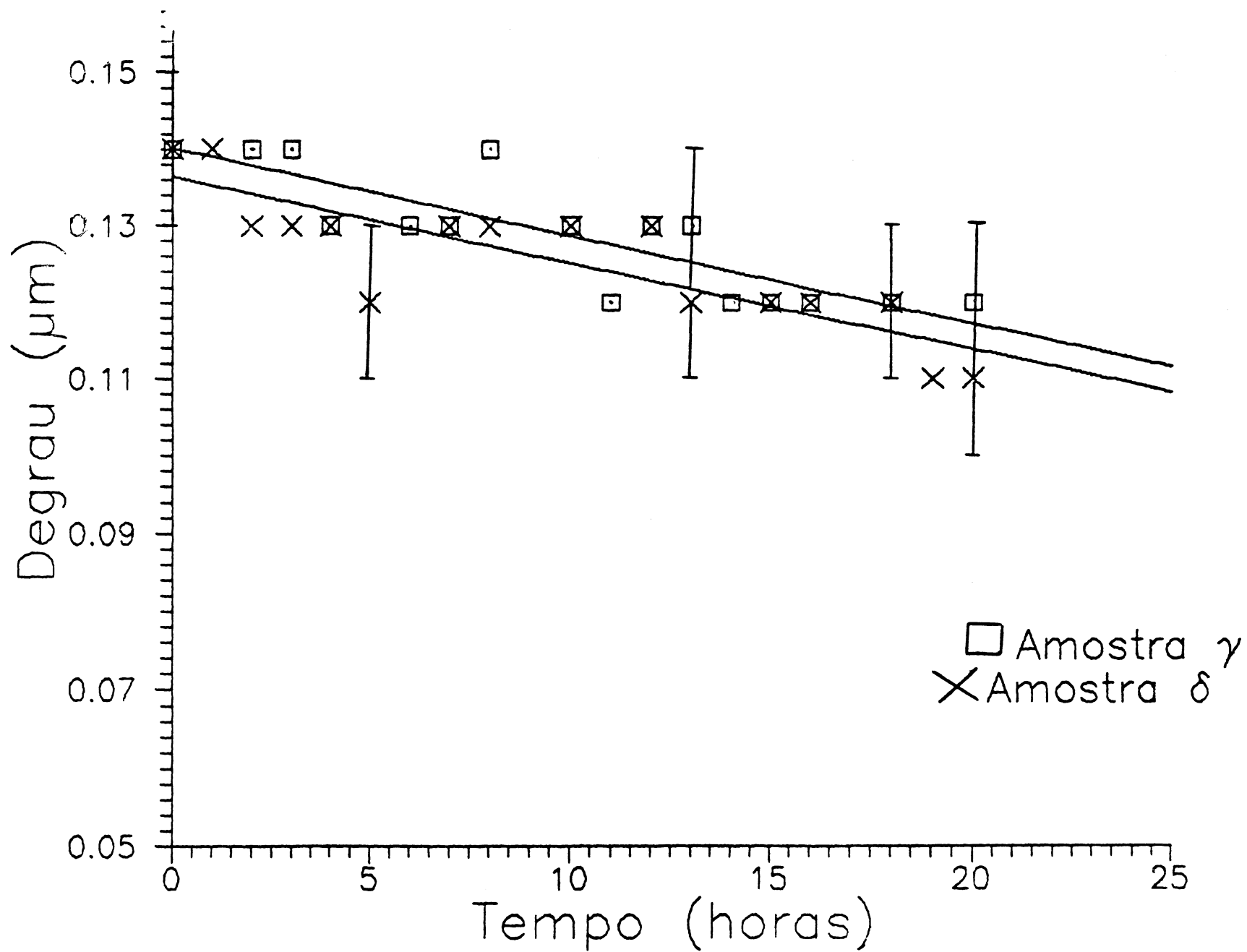


Gráfico 2— Altura do degrau das amostras γ e δ em função do tempo de tratamento térmico, em vacuo, a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

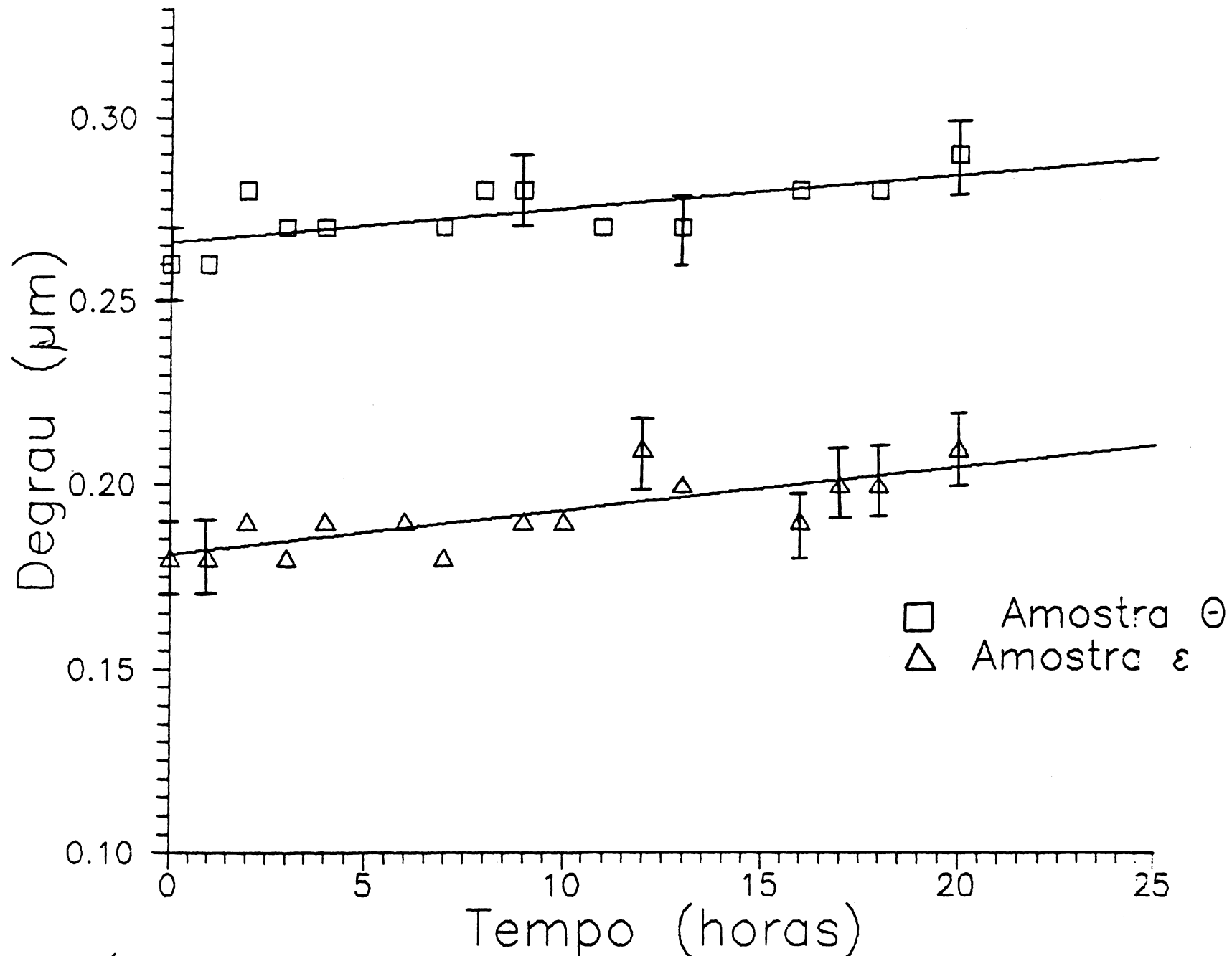


Gráfico 3— Altura do degrau das amostras Θ e ε em função do tempo de tratamento térmico, em vacuo, a 1000 C .

Para a amostra γ' , este Passa de $0.14\mu m$ para $0.12\mu m$ depois de 20 horas de tratamento térmico e para a amostra δ' , de $0.14\mu m$ para $0.11\mu m$.

No gráfico 3, por outro lado, a altura do degrau na interface das amostras ϵ' , θ' tem um pequeno aumento.

ϵ' : $0.18\mu m$ passa para $0.21\mu m$

θ' : $0.26\mu m$ passa para $0.29\mu m$.

5.4 Amostras tratadas termicamente a $950^\circ C$, em argônio.

A tabela 3, mostra o tratamento térmico efetuado para as amostras θ e ϵ a $950^\circ C$

Amostra	dose (ions/cm ²) X 10 ¹⁸	Energia (keV)	Temperatura de implantação (°C)	temperatura/ tratamento térmico pós-implantação (°C)	tempo de tratamento térmico (horas)
θ'	3.3	200	560	950	60
ϵ'	2.6	200	560	950	50

Tabela 3 - Amostras tratadas termicamente em ambiente inerte (argônio).

O gráfico 4 mostra o comportamento da superfície implantada em função do tratamento térmico em ambiente de argônio.

Deste gráfico vemos que as variações observadas nas alturas dos degraus são diferentes às observadas quando o tratamento térmico é efetuado em vácuo 10^{-3} mm Hg. Isto pode estar relacionado a uma possível oxidação da superfície da amostra provocada pela presença de oxigênio no gás utilizado.

5.5 Amostras tratadas termicamente a 1000°C , em presença de ar.

Com o objetivo de verificar a influência da camada de óxido na medida do degrau das amostras implantadas, fizemos tratamentos térmicos em presença de ar. A tabela 10, mostra como as amostras foram tratadas termicamente:

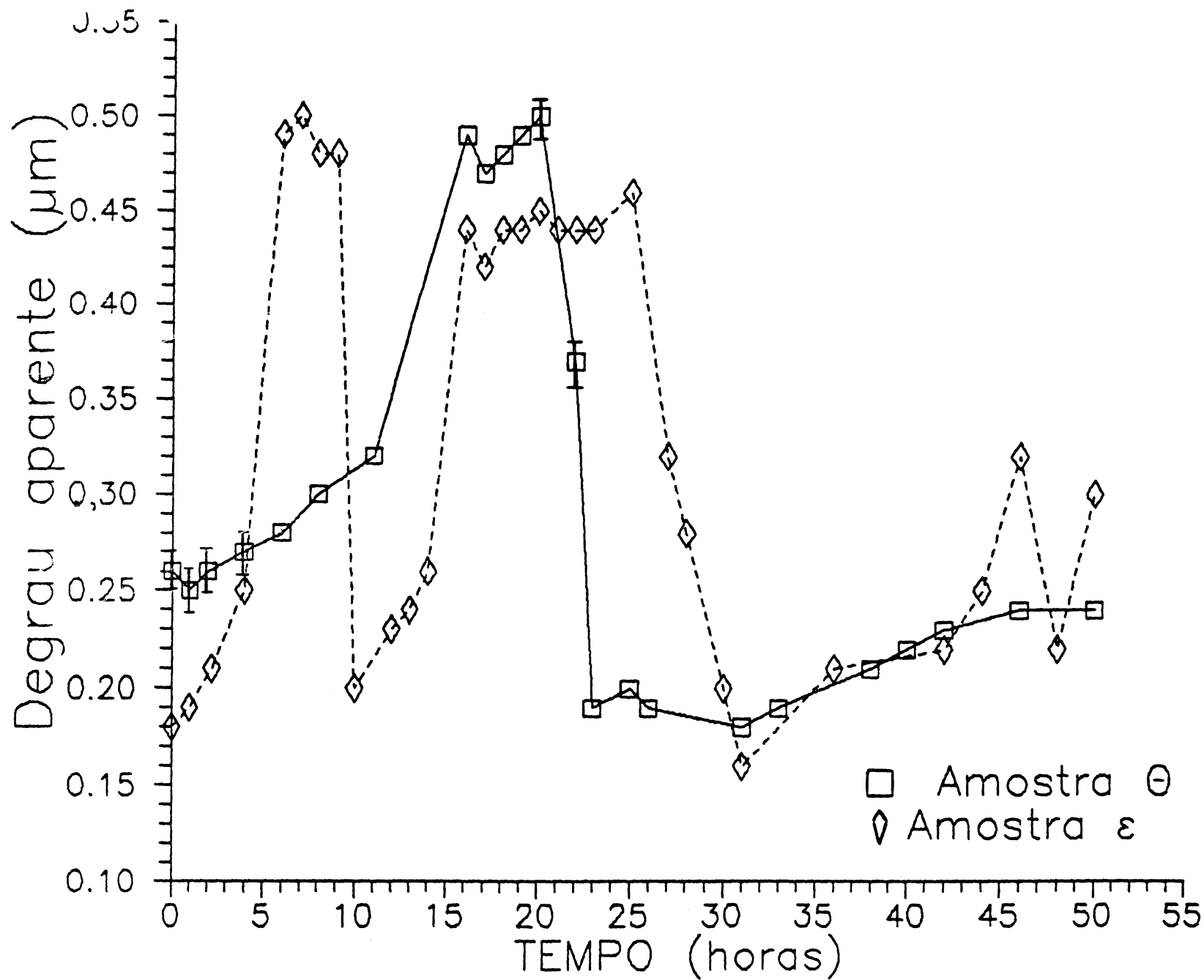
Amostras	Dose(ions/cm ²)	Energia (keV)	temperatura de implantacao(°C)	temperatura tratamento termico(°C)	tempo(horas)
γ'	1.8	400	500	1000	20
δ'	1.8	200	500	1000	20
ε'	2.6	200	550	1000	20
θ'	3.3	200	560	1000	20

Tabela 4 - Amostras tratadas termicamente em presença de ar.

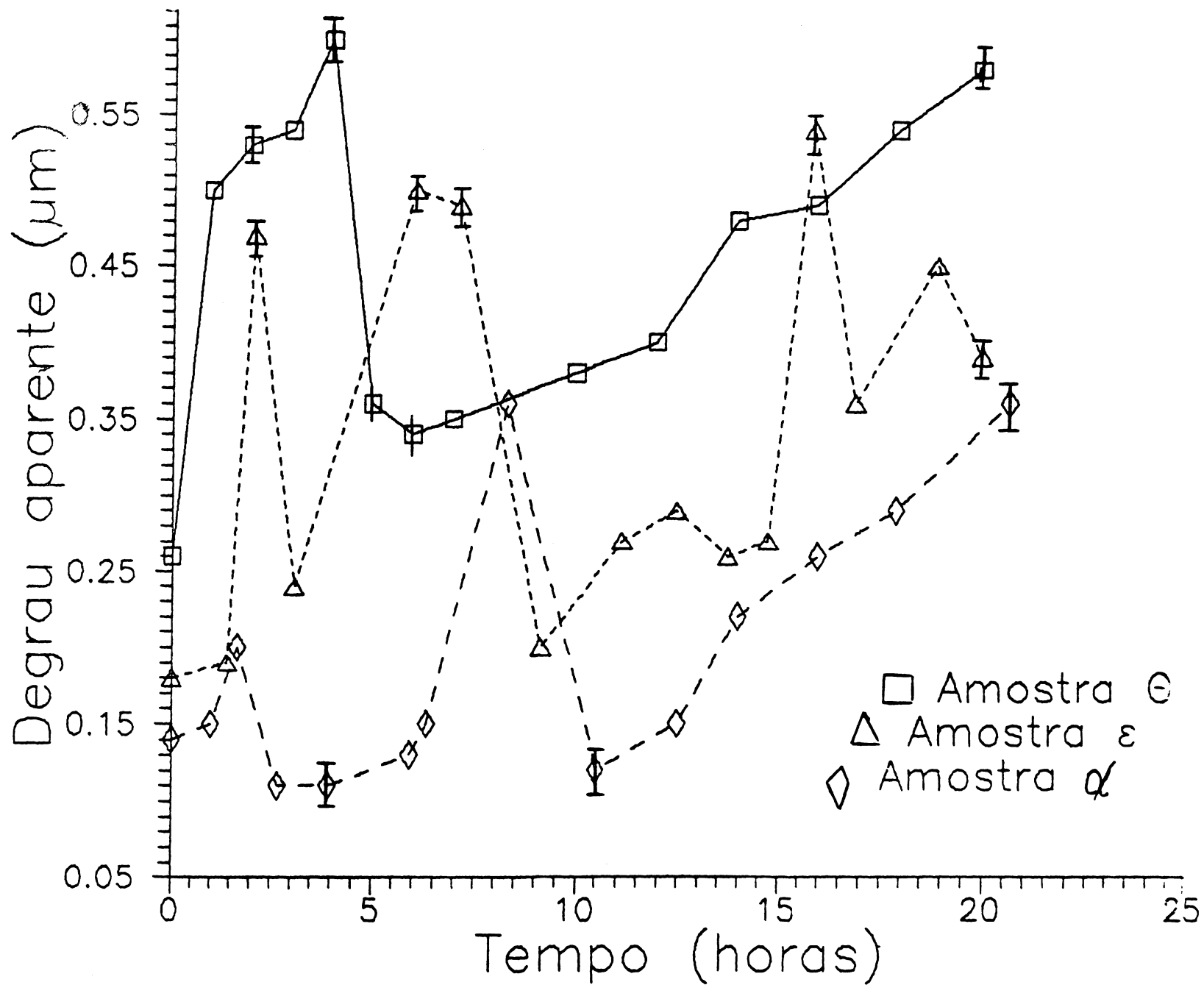
O gráfico 5 mostra o comportamento dos degraus em função de tempo do tratamento térmico. Vemos que este comportamento é parecido com o obtido no gráfico 4. Isto é, observamos a presença de picos conforme aumenta o tempo de tratamento térmico. Uma explicação para este fenômeno, será dada no capítulo VI.

5.6 Formação da camada de SiO₂ superficial.

As amostras tratadas termicamente em ambiente oxidante foram submetidas a um tratamento em solução de HF, com o objetivo de eliminar a camada de SiO₂. Isto foi feito par verificar se a



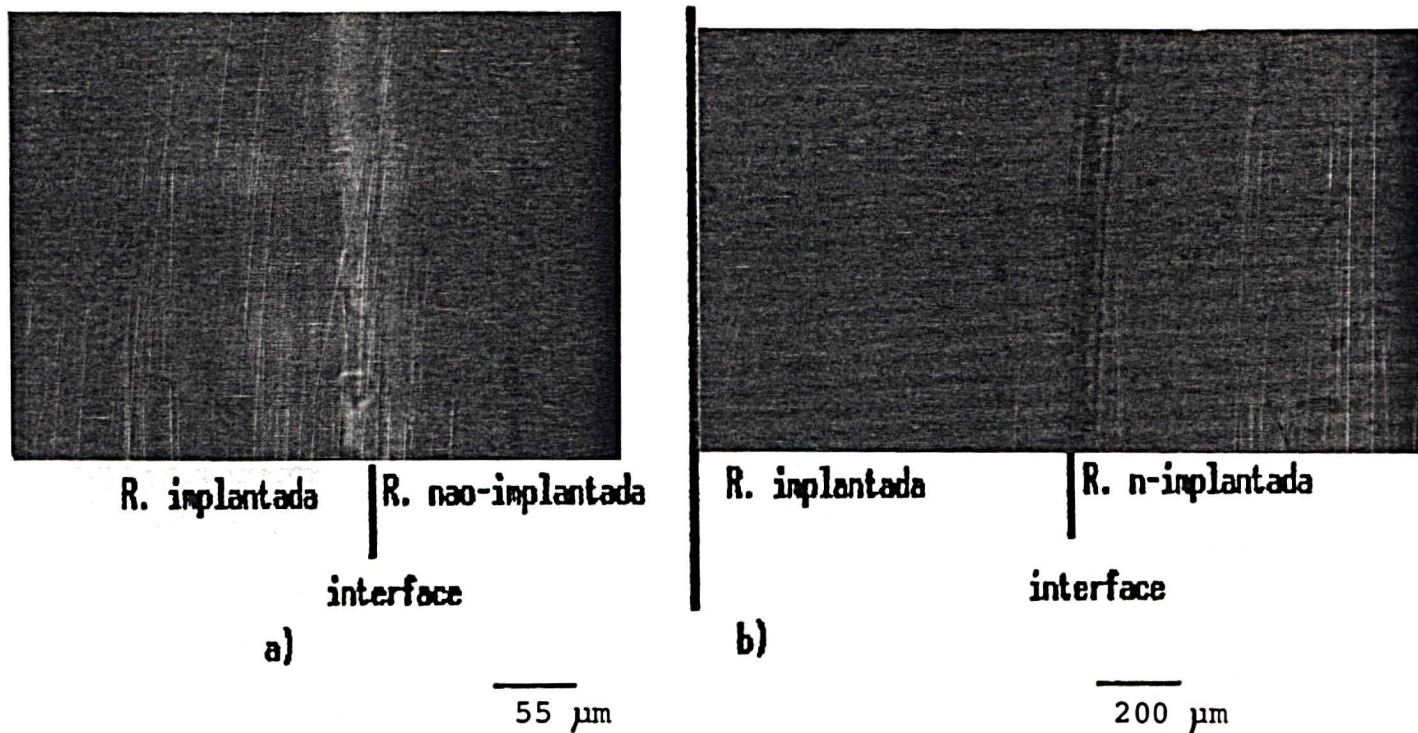
Gráf. 4 – Altura do degrau aparente, das amostras Θ e ε em função do tempo de tratamento térmico em argônio, a 950 °C.



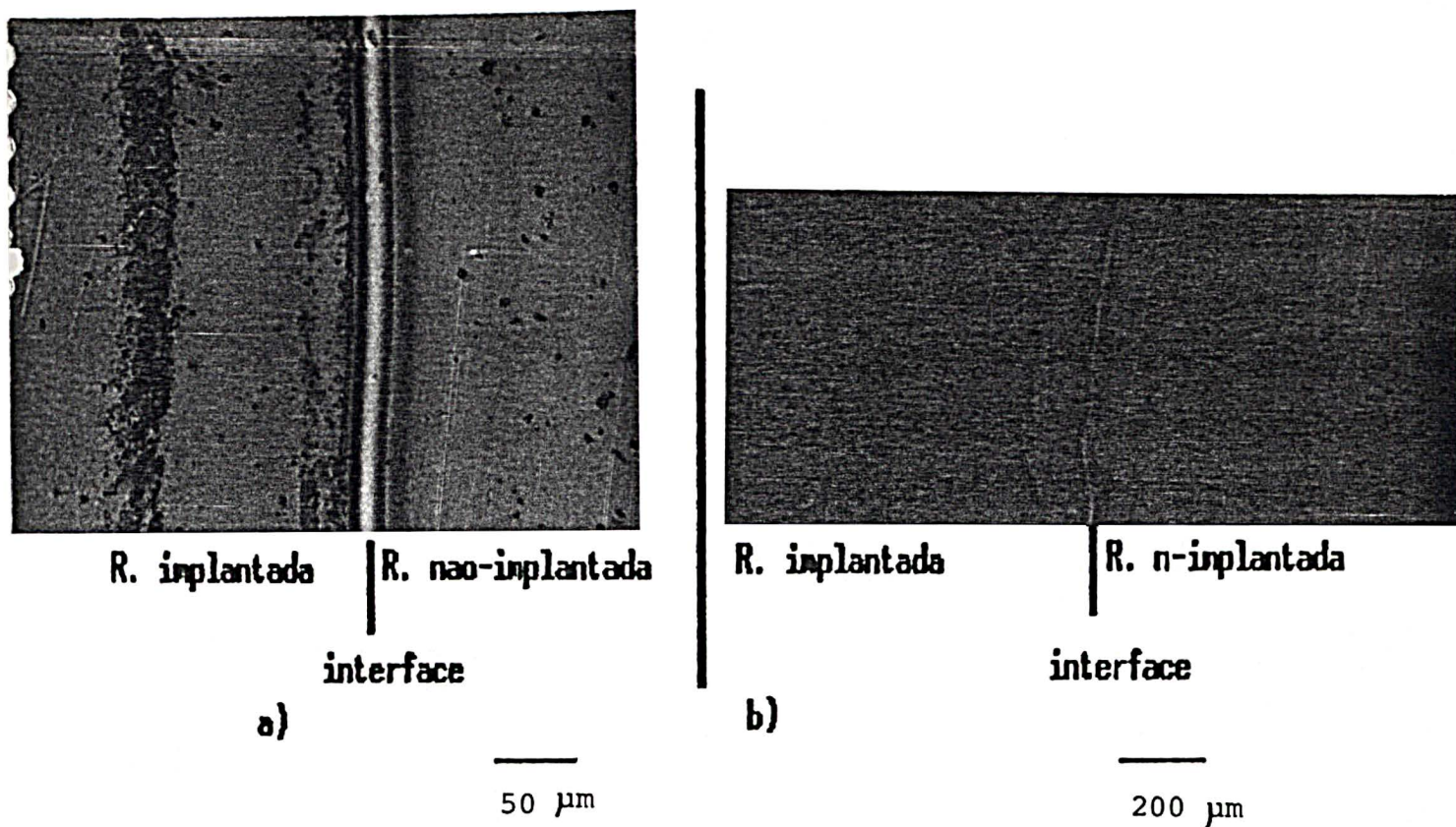
Gráf. 5 — Altura do degrau aparente, das amostras Θ , ε e α em função do tempo de tratamento térmico, em presença de ar, a 1000°C .

camada de silício superficial fora completamente destruída. Depois de retirada esta camada, analisamos as amostras por microscopia óptica comum e de interferência.

As fotografias 6 e 7, mostram as amostras ϵ' e θ' submetidas a um banho de HF por 30 segs.



Fotografia 6 a)- Superfície da amostra θ' submetida a um banho de ácido fluorídrico por 30 segundos, observada por (MOR). b)- Mesma superfície observada por (MOI).



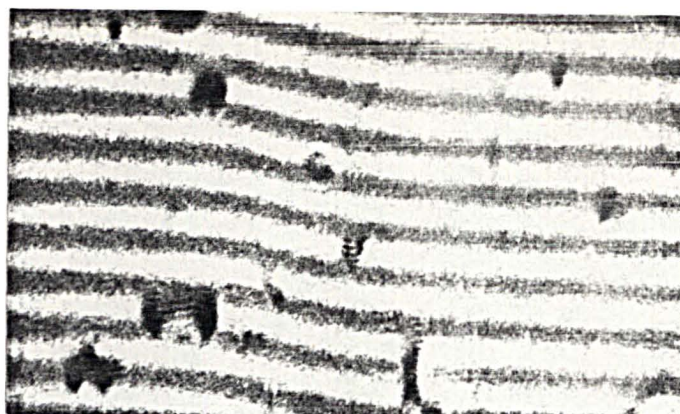
Fotografia 7 a)- Superfície da amostra θ' submetida a um banho em HF (50%), 30 segs., observada por (MOR). b)- Mesma superfície observada por (MOI).

Analisando estas fotografias podemos dizer que, aparentemente:

- A oxidação destruiu completamente a camada de Si, para a amostra implantada com mais alta dose.

5.7 Metalização das amostras "as-implanted"

As amostras "as-implanted" foram metalizadas com o objetivo de verificar se a altura do degrau medido correspondia a altura real. As franjas que se formam nestas amostras metalizadas são menos nítidas que as amostras não metalizadas. Desta forma, a incerteza no erro da medida destas amostras cresce para $0.02\mu m$. A fotografia 10 mostra uma amostra metalizada observada por microscopia óptica de interferência.



**Superfície
implantada**

INTERFACE

**Superfície
não-implantada**

60 μm

Fotografia B - Amostra ϵ metalizada observada por (MOI).

As amostras metalizadas foram analisadas por microscopia de interferência e o valor do degrau foi comparado com o valor obtido sem metalização. A tabela 5 mostra as alturas dos degraus obtidos das amostras "as-implanted" e das amostras metalizadas:

Amostras	Degrau sem metalização (μm)	Degrau com metalização (μm)
δ	0.14 ± 0.01	0.13 ± 0.02
ϵ	0.18 ± 0.01	0.19 ± 0.02
θ	0.26 ± 0.01	0.27 ± 0.02

Tabela 5 - Comparação das alturas dos degraus encontradas para as amostras "as-implanted", antes e depois de serem submetidas à metalização.

As amostras tratadas termicamente, em baixa pressão (10^{-3} mm Hg), também foram submetidas a metalização. A tabela 15 ,

compara os valores obtidos das amostras tratadas termicamente (1000°C, 20 horas) com o das mesmas amostras submetidas a metalização.

Amostras	Degrau sem metalização(μm)	Degrau com metalização(μm)
ϵ^*	0.18 \pm 0.01	0.19 \pm 0.02
θ^*	0.29 \pm 0.01	0.28 \pm 0.02

Tabela 6- Comparação dos degraus encontrados para amostras submetidas a tratamentos térmicos em vácuo, antes e depois da metalização.

Da tabela acima, verificamos que não existem diferenças substanciais entre as duas, correspondendo ao mesmo valor dentro do erro.

5.7.1 Metalização das amostras oxidadas.

As amostras oxidadas, por tratamento térmico em presença de ar, foram também metalizadas e a comparação com as não metalizadas está mostrada na tabela 7:

amostras	Degrau sem metalização (μm)	Degrau com metalização (μm)
δ^*	0.34 \pm 0.01	0.16 \pm 0.02
ϵ^*	0.38 \pm 0.01	0.22 \pm 0.02
θ^*	0.58 \pm 0.01	0.30 \pm 0.02

Tabela 7- Comparação das alturas dos degraus das amostras submetidas a tratamentos térmicos em presença de ar (20 horas) , antes e depois da metalização.

As diferenças observadas serão abordadas no capítulo a seguir.

CAPITULO VI. Discussão.

Quando se implantam altas doses de ions energéticos em uma superfície de silício cristalino, estamos alterando muito as propriedades desta região. Como já vimos no capítulo II, a implantação iônica não só provoca danos devido à introdução de átomos intrusos na rede, mas também altera as propriedades desta região, provocando inclusive mudanças de fase. Pode-se ter uma evidência destas mudanças ao examinarmos a superfície do silício implantado a olho nu. A observação das superfícies nos mostra que há uma alteração na coloração da superfície implantada. A cor cinza-metálica, característica do silício virgem, sofre uma modificação e passa a ter uma coloração que varia do verde-esmeralda até o vermelho, quando a amostra é implantada. Esta coloração depende da dose de implantação, sendo que as amostras com doses baixas têm uma coloração mais difusa que as com doses mais altas, que tem uma coloração mais viva.

A nossa primeira preocupação foi a de descobrir se a origem destas cores não estava relacionada à formação de uma fina camada de SiO_2 na superfície da amostra. Isto seria possível através de um fenômeno de interferência de lâmina fina. Para isso, submetemos amostras implantadas com diferentes doses de oxigênio, a um banho em uma solução de ácido fluorídrico (HF), (50%) visando a retirada da camada. Nenhuma mudança foi observada depois do banho em HF, mostrando que não se tratava de um fenômeno relacionado à presença de uma camada fina de SiO_2 na superfície do material.

A existência deste padrão de cores já foi motivo de estudo de vários pesquisadores. Em 1983, P.L.F. Hemment et al. [20]

observaram que as cores variavam dependendo da dose de implantação. Eles propuseram que a coloração observada nas amostras implantadas com altas doses eram resultado mais da característica do material do que de um processo relacionado com interferência. Um estudo mais detalhado sobre as regiões com diferentes cores foi efetuado por SEIDEL [52], analisando amostras de silício implantadas com ions de Ar^+ e P^+ . Ele utilizou observações da refletividade óptica ($\lambda = 0.2\mu m$ a $2.5\mu m$) destas regiões, em conjunto com técnicas de RBS e de observações por microscopia eletrônica de transmissão. As conclusões das suas observações foram que as cores estavam relacionadas com um efeito de interferência estabelecido entre uma camada superficial de Si e uma camada amorfa no interior deste, de diferente índice de refração. As diferentes cores dependeriam então, da espessura da camada superficial de Si. Um outro ponto analisado por ele, foi de que as mudanças na coloração das amostras poderia também estar relacionado, em parte, com mudanças de índice de refração da região da interface de baixo da camada superficial de Si.

PRUSSIN [53] estudou amostras de Si (100) implantadas com ions de arsênico apresentando bandas de cores. Estudando uma região que apresentava uma coloração que variava do verde ao azul, ele determinou que a espessura da camada cristalina variava ao longo da mesma. Esta variação na espessura da camada superficial é atribuída ao gradiente de temperatura que se forma ao longo da amostra devido a incidência do feixe de ions [43]. Um outro ponto interessante que PRUSSIN descreveu no seu trabalho, foi o de que as cores difusas estariam relacionadas com interferência em interfaces não muito planas. Enquanto que, as cores vivas seriam resultado da interferência em interfaces mais planas, que são superfícies refletoras mais eficientes.

Assim como nos trabalhos de SEIDEL e PRUSSIN, nós só observamos uma coloração nas regiões implantadas a partir de um certo valor da dose de implantação. Constatou-se assim, que amostras implantadas com mais baixa dose ($5 \times 10^{15} \text{O}^+/\text{cm}^2$) não apresentavam cores.

Vemos portanto que as cores que surgem nas amostras de Si implantadas com oxigênio parecem se formar devido a um fenômeno de interferência entre a camada superficial de Si e a camada amorfa de SiO_2 . O fato das amostras de mais baixa dose apresentarem uma coloração mais difusa (apagada), (ver fotografias 2) do que as amostras implantadas com mais alta dose (ver fotografia 1) pode estar relacionado a dois fatores:

- A interface Si/SiO_2 ser muito mais plana.
- A espessura da camada de silício ser menos espessa para as mais altas doses.

A hipótese de que as cores nas amostras implantadas com oxigênio estejam também relacionadas com fenômenos de interferência provocadas pela existência de uma camada fina de silício cristalino, parece-nos bastante possível. Principalmente se levarmos em conta que para amostras implantadas com doses superiores a $1.8 \times 10^{16} \text{O}^+/\text{cm}^2$, a camada de Si cristalina tem uma espessura inferior a 2500 Å.

A única dúvida que ainda persiste é o fato de saber se a camada amorfa de SiO_2 também contribui para o fenômeno de interferência. Como sabemos, o SiO_2 é transparente para a luz visível, sendo possível que o feixe de luz incidente penetre na amostra até ser refletido na interface SiO_2 . Contudo, para

responder esta dúvida, torna-se necessário estudos detalhados de refletividade óptica, associados com análises por RBS desta região.

A fotografia 3, mostra a interface implantada/não-implantada de uma amostra com dose de $3.3 \times 10^{16} O^+ / cm^2$. Vemos que do lado não implantado da interface aparecem bandas de cores parecidas às encontradas na região implantada. Uma explicação para o surgimento destas bandas, seria o efeito de interferência provocado pela variação da espessura da camada superficial de silício perto da interface. Isto por que nesta região, o degrau provocado pelo inchamento da região implantada tem uma inclinação bastante suave.

A figura 18 mostra um esquema da espessura da camada superficial de silício perto da interface. Esta variação provoca o aparecimento das bandas de cores na interface.

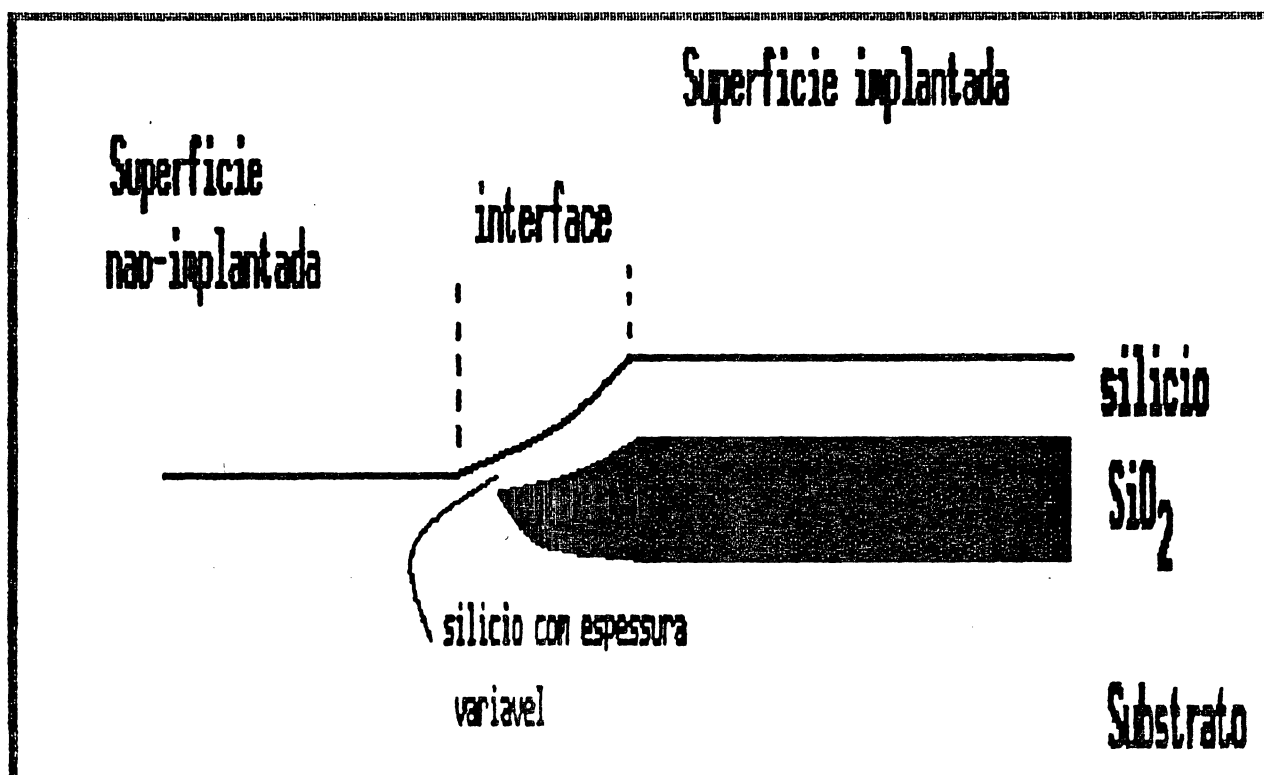


Figura 18 - Variação da espessura da camada de silício próxima à interface.

6.1 Observações por microscopia óptica de interferência.

Um dos primeiros cuidados que tivemos logo no início do nosso trabalho, foi o de estabelecer se as observações por microscopia de interferência das amostras implantadas correspondiam realmente à topografia da sua superfície. Isto é, queríamos saber se a reflexão da luz incidente se dava realmente na superfície de silício, e não no interior desta. Para eliminarmos este problema submetemos a amostra a um processo de metalização, já descrito no capítulo IV. A tabela 5, mostra os resultados desta metalização. Analisando estes resultados, vemos que as amostras metalizadas com uma fina película de ouro (da ordem de 300 Å), têm praticamente o mesmo degrau das amostras não metalizadas, indicando que a superfície de reflexão é realmente a superfície da amostra.

6.2 Observações por microscopia eletrônica de varredura.

As observações por microscopia eletrônica de varredura foram efetuadas como tentativa de analisar as variações de volume provocadas pela implantação de altas doses de oxigênio em silício. A análise da fotografia 4(a), que corresponde a uma amostra implantada com doses de $2.6 \times 10^{18} \text{ O}^+ / \text{cm}^2$, não nos permite determinar qualquer variação de volume desta. Analisando a fotografia 5(a), que corresponde a amostra implantada com a dose mais alta de implantação, só conseguimos detectar a existência de uma leve diferença de contraste. Estas duas fotografias mostram como a microscopia eletrônica de varredura, não é, nesse caso, uma técnica eficaz para o estudo de topografia de superfícies implantadas. Isto é fácil de entender se levarmos em conta que a altura do degrau destas amostras, é da ordem de $0.20 \mu\text{m}$ e que a

largura da interface é da ordem de $100\mu\text{m}$, proporcionando um rampa de $20 \text{ \AA}/\mu\text{m}$, o que realmente é muito pouco para ser detectado, mesmo utilizando microscopia eletrônica de varredura. Vemos, portanto, que a microscopia de interferência é fundamental para medir pequenas variações na topografia das superfícies. As fotografias 4(b) e 5(b) mostram estas mesmas amostras, só que observadas por microscopia óptica de interferência.

6.3 Inchamento da região implantada.

Se as dimensões do cristal forem grandes comparadas às espessuras das camadas implantadas, estas expansões podem ser consideradas perpendiculares à superfície do cristal [54]. O levantamento da superfície implantada se reflete diretamente no inchamento desta. Ao medirmos a altura do degrau entre as superfícies implantadas e não-implantadas estamos obtendo uma indicação da expansão de volume provocada pela implantação. Na realidade, esta altura do degrau não mostra exatamente o inchamento total da superfície, pois para isto seria necessário levar em consideração as diferentes taxas de remoção, "sputtering", das amostras implantadas com diferentes doses [5].

Da análise do gráfico 1, vemos que para doses de $0.6 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ e $0.7 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ os inchamentos das superfícies implantadas são muito pequenos, sendo difícil de serem detectados pelo nosso método. Estimamos que estes levantamentos sejam da ordem de 100 \AA . Vemos também que as amostras implantadas com doses superiores ao valor crítico (ϕ_{critico}) tem um inchamento

bastante expressivo, sugerindo que as variações de volume das superfícies implantadas estejam diretamente relacionadas à formação de uma camada de SiO_2 .

Além da formação da camada de SiO_2 , o inchamento da superfície pode também ser credenciado à presença de defeitos na rede de silício (discordâncias, discordâncias em circuito, aglomerados de interstícios, etc.). É claro que eles contribuem de uma maneira muito menor que a presença da camada de SiO_2 (como está demonstrado pelo inchamento pouco expressivo das amostras de mais baixa dose, no gráfico 1)

Um trabalho visando determinar a contribuição dos defeitos provocados por irradiação no inchamento das amostras implantadas foi efetuado por ASCHERON [53]. Ele estudou o inchamento das superfícies de amostras de Si bombardeadas com prótons, e constatou que os defeitos provocados pela irradiação provocavam de fato o inchamento da superfície implantada, mas que este inchamento era da ordem de dezenas de angstroms.

Analisando novamente o gráfico 1, vemos que existe um crescimento da altura do degrau com a dose para as amostras implantadas com doses superiores ao $\phi_{critica}$.

Um estudo da dependência da espessura da camada de óxido com a dose de implantação foi efetuado por MAO [55]. Pelas suas medidas, que aqui mostramos na figura 19, vemos que existe uma dependência bastante parecida à observada no gráfico 1. Há um crescimento da espessura da camada de SiO_2 com a dose de implantação. Isto sugere que o aumento da altura do degrau com a dose de implantação, mostrados no gráfico 1, esteja diretamente relacionado com o aumento da espessura da camada de SiO_2 .

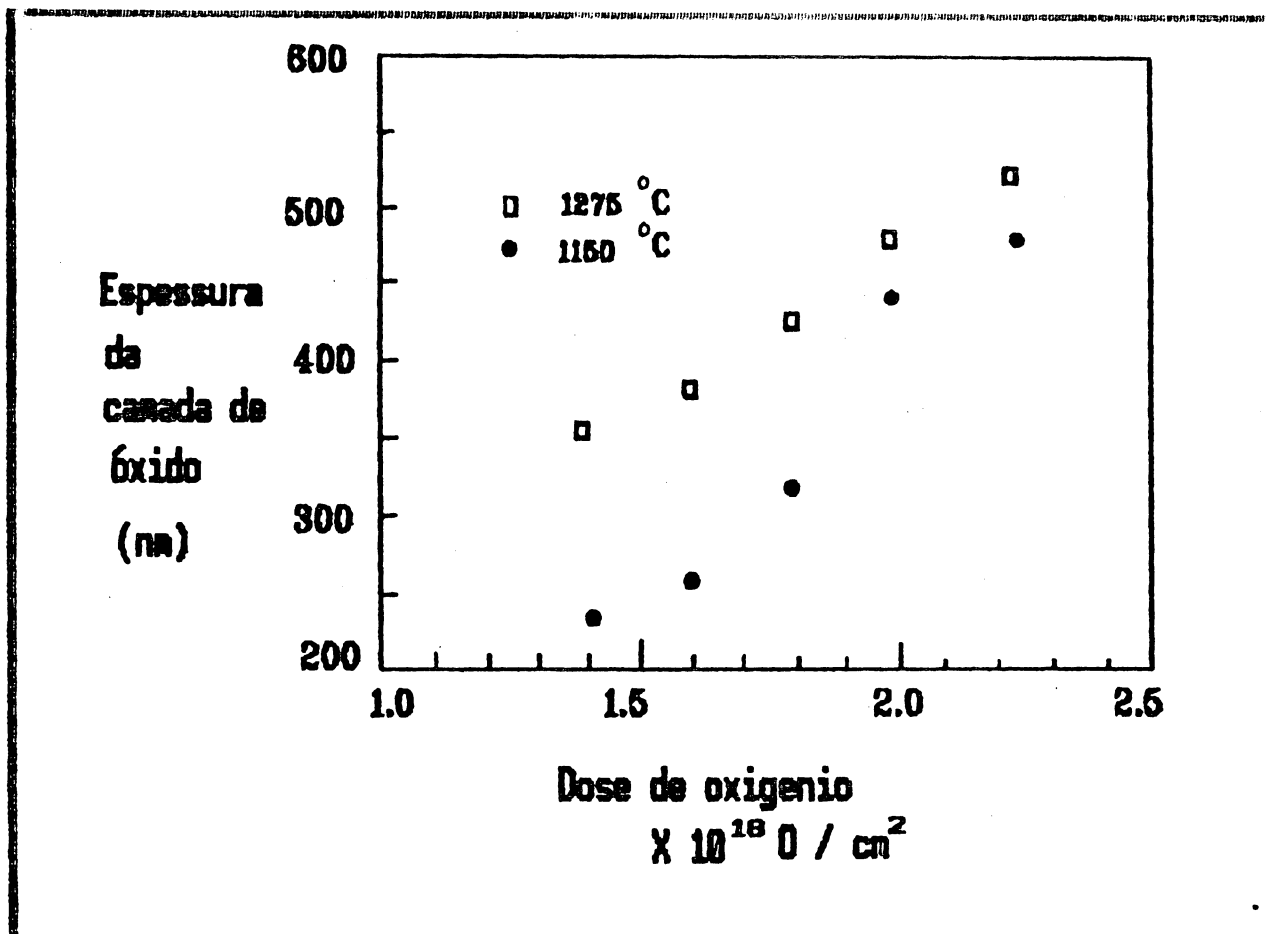


Figura 19 - Gráfico mostrando a dependência da espessura da camada de SiO_2 em função da dose de implantação (ref. [55]).

Ele também mostrou que a espessura da camada de óxido depende do recozimento térmico pós-implantação. Pela figura 20, vemos que conforme a temperatura de recozimento térmico aumenta, menos espessa é a camada de silício superficial, mostrando que há de fato um crescimento da camada de SiO_2 em cima da camada superficial de silício.

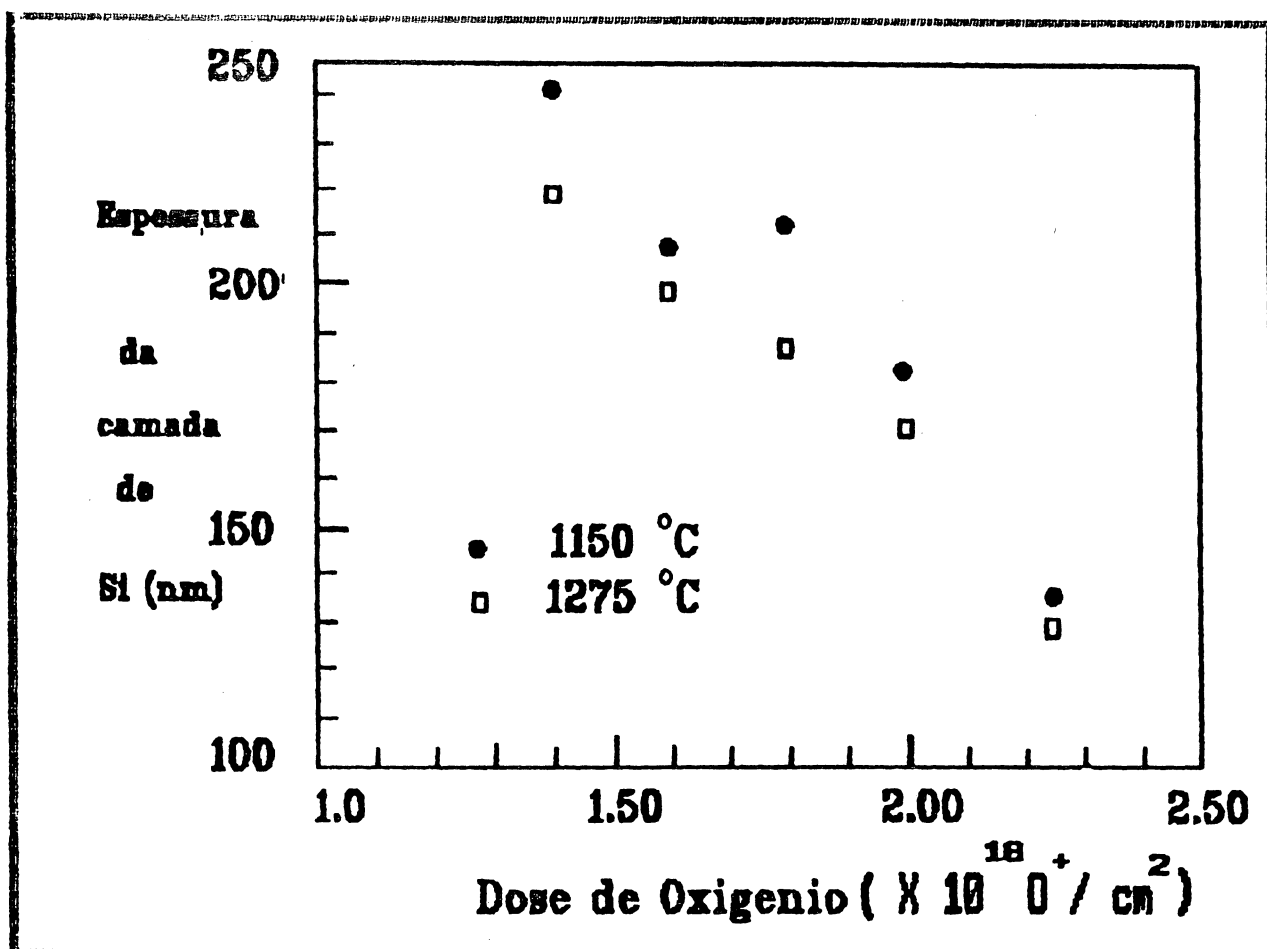


Figura 20 - Gráfico mostrando a dependência da espessura da camada superficial de silício com a temperatura de recozimento térmico (Ref. [55]).

Interessados em saber o comportamento do inchamento da superfície implantada em função do recozimento térmico, fizemos observações por microscopia de interferência de amostras implantadas e submetidas a tratamentos térmicos seqüenciais.

6.4 Tratamentos térmicos a 1000°C, em ambiente sob baixa pressão (10^{-3} mm Hg).

O recozimento térmico pós-implantação é importante não só para eliminar os defeitos mas também para dissolver os

precipitados formados durante a implantação. No capítulo II (eq. 2) , tivemos uma descrição detalhada do processo de dissolução dos precipitados e do recozimento dos defeitos. Vimos que as temperaturas utilizadas com este objetivo variavam de 1100°C a 1300°C. Com o objetivo de estudar o comportamento do degrau em função do tempo, optamos por utilizar temperaturas mais baixas (até 1000°C). Fazendo tratamentos térmicos a tais temperaturas, os processos podem ser prolongados a tempos maiores, permitindo um maior entendimento destes.

O gráfico 2 mostra o comportamento do degrau de duas amostras implantadas com doses de $1.8 \times 10^{16} O^+ / cm^2$, amostras δ e γ , com energias de implantação de $E_1 = 200 KeV$, $E_2 = 400 KeV$, em função do tempo de tratamento térmico (1000°C, vácuo).

A primeira análise do gráfico 2 mostra que aparentemente a energia de implantação não influencia no inchamento da superfície implantada, sendo até difícil distinguir as duas curvas.

Ao longo do tempo de recozimento térmico encontramos algumas diferenças entre as alturas das duas amostras. Apesar destas diferenças, podemos dizer que os degraus, apresentam uma tendência de queda. Depois de 20 horas de tratamento térmico, a altura do degrau sofre um abaixamento de $0.02 \mu m$ e de $0.03 \mu m$ para as amostras γ e δ respectivamente. Esta pequena variação, parece em primeira observação, não muito importante, levando-se em conta que o erro estimado na medida do degrau é de $0.01 \mu m$. Mesmo assim, é interessante observar que não se constatou uma tendência de crescimento da altura do degrau com a temperatura. Isto é, de acordo com as nossas suposições anteriores (item 6.3), esperava-se que devido ao tratamento térmico, acontecesse um processo de incorporação dos oxigênios presentes na camada

superficial de silício, pela camada de SiO_2 . Isto provocaria o crescimento desta última. Parece, pelo contrario, que houve um processo de recozimento de danos existentes na camada de silício, levando o degrau a ter uma ligeira queda.

O gráfico 3 mostra o inchamento da superfície das amostras ϵ e θ em função do tratamento termico.

O comportamento dos degraus destas duas amostras mostram que há, nesse caso, um aumento na altura destes. Depois de 20 horas de tratamento térmico eles tem respectivamente, um aumento de $0.02\mu m$ e $0.03\mu m$. De novo, esta leve tendência de aumento da altura do degrau, em principio, não parece significar muito, pois a variação é pequena em comparação ao erro cometido na medida. Porém, não erramos ao supor que este aumento do degrau pode estar relacionado com um processo de dissolução dos precipitados, seguido da migração dos átomos de oxigênio livres na rede, para a interface da camada de óxido. A dissolução destes precipitados, como já vimos no capítulo II, é resultado do aumento da instabilidade dos precipitados. Estes oxigênios livres oxidarão os átomos de Si que constituem a interface Si-SiO₂, aumentando a espessura da camada de SiO_2 . Como o volume ocupado pela molécula de SiO_2 é 2.25 vezes maior que a de Si (ver item 6.4), haverá um aumento no inchamento da superfície proporcional a camada de SiO_2 formada.

Fazendo uma comparação entre os dois gráficos, vemos que há dois aspectos diferentes a considerar:

- No gráfico 2 : aparece mais evidente o processo de recozimento dos danos provocados pela implantação. Uma explicação

para isto poderia ser que o recozimento de (1000 C, 20 horas) não é suficiente para ativar o processo de dissolução dos precipitados de SiO_2 .

- No gráfico 3: Evidencia-se um processo de dissolução dos precipitados de SiO_2 . O recozimento térmico de 1000°C, 20 horas, foi suficiente para dar início ao processo de dissolução.

Sabemos que o processo de dissolução dos precipitados é cinematicamente limitado[56]. Sendo que não deveria depender das doses de implantação. Do capítulo II (item 2.5), sabemos porém, que a dissolução dos precipitados depende não só da temperatura de recozimento, mas também da dose de implantação. Assim sendo o fato de existir uma dependência com a dose, tornaria plausível a nossa suposição de que este processo acontecesse somente para as mais altas doses e não para doses mais baixas.

É claro que para verificar esta hipótese, seria necessário o uso de temperaturas mais altas e tempos mais prolongados de recozimento.

Analisando uma amostra implantada com $1.8 \times 10^{16} O^+ / cm^2$ (mesma dose da amostra estudada no gráfico 3), porém recozida a 1300°C por 6 horas (esta amostra foi submetida a tratamento térmico, em Surrey, Inglaterra), vemos que a altura do degrau é de $d_{surrey} = 0.18 \text{mim}$. Ver gráfico 1.

Isto mostra que, maiores temperaturas, ativam o processo de dissolução dos precipitados, mesmo para a dose de $1.8 \times 10^{16} O^+ / cm^2$, favorecendo o crescimento da camada de SiO_2 . Este crescimento seria a causa do aumento na altura do degrau, como havíamos sugerido anteriormente.

6.5 Tratamentos térmicos a 1000°C em argônio.

A análise do gráfico 4 mostra que o comportamento da altura do degrau em função do tempo de recozimento é bastante complexo.

Acredita-se que este comportamento seja devido à formação de uma camada de óxido na superfície da amostra durante o tratamento térmico. A oxidação da superfície não deveria acontecer se o argônio fosse realmente puro. Provavelmente a presença de umidade ou de O_2 no gás provoca a oxidação da superfície. Não se sabe ao certo se a origem dos picos observados no gráfico 4, está relacionada com a destruição completa da camada de silício ou com uma mudança nas condições de interferência, provocada pela destruição parcial desta camada.

O motivo de apresentar estes resultados experimentais tem como objetivo mostrar a versatilidade da técnica de microscopia de interferência. Isto é, além de poder determinar as topografias das superfícies, pode por exemplo, sob certas condições, estabelecer diferenças nas taxas de oxidação entre as regiões implantadas e não implantadas de uma amostra.

6.6 Tratamentos térmicos a 1000°C, 20 horas, em presença de ar.

O primeiro motivo que nos levou a fazer tratamentos térmicos em ambientes oxidantes, foi o de verificar se o comportamento do degrau no gráfico 4 era realmente devido à presença de uma camada superficial de SiO_2 .

Com este objetivo, submetemos as amostras tratadas termicamente em ar γ' , ϵ' e θ' a um processo de metalização. O resultado desta metalização (ver tabela 7) mostra que os degraus das amostras oxidadas não correspondem aos inchamentos reais das superfícies. Isto prova que a reflexão do feixe incidente nestas amostras não se dá somente na superfície do cristal mas também no interior deste.

Se a camada superficial de silício não for completamente oxidada, as condições de interferência para este caso se tornam bem mais complexas, isto por que tratar-se-á de um efeito de interferência de multi-camadas [57].

A figura 21 tenta esquematizar esta estrutura:

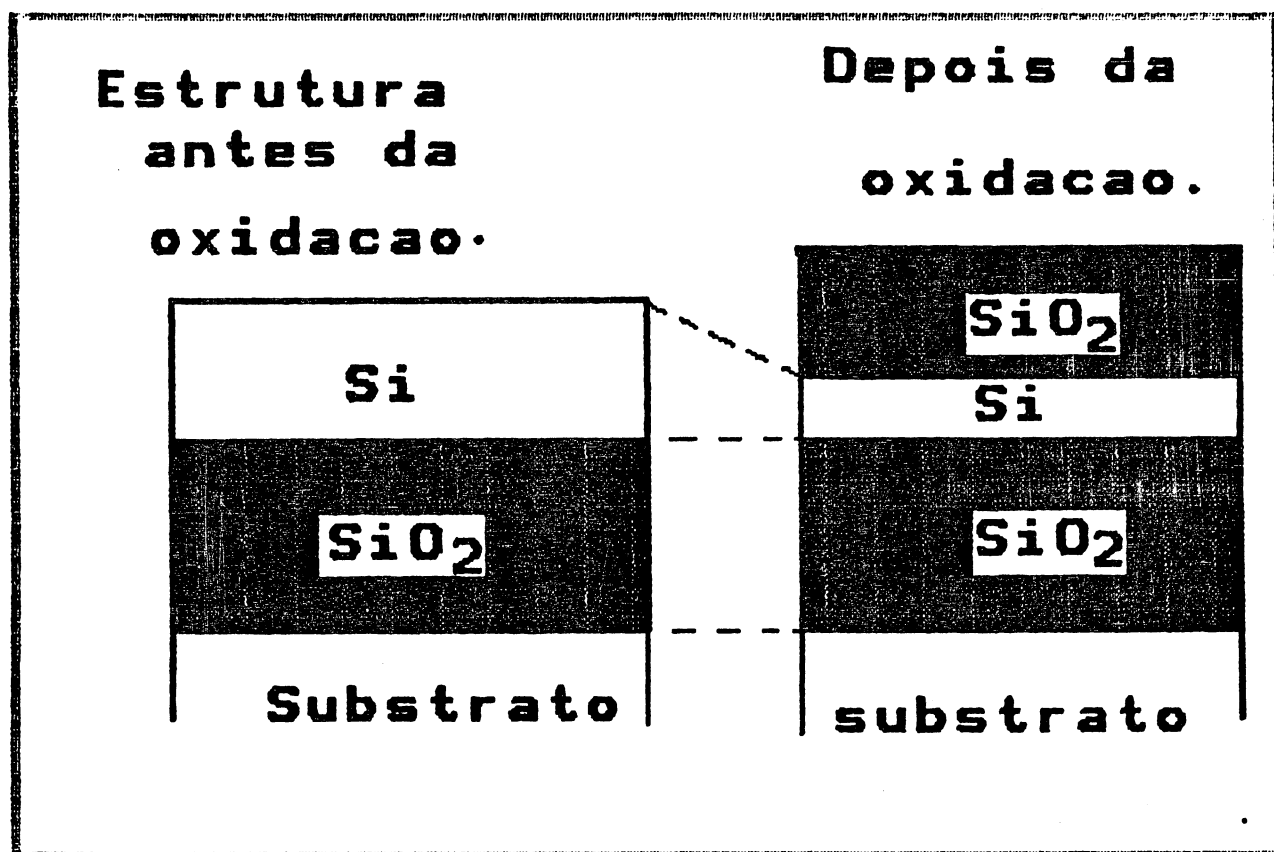


Figura 21- Esquema da estrutura das amostras submetidas a tratamentos térmicos em ar. Podemos ver que existem 3 camadas finas: SiO₂, Si e SiO₂.

Nestes casos a interpretação é bastante difícil e demorada, e está além do objetivo deste trabalho. Contudo, uma sugestão para o cálculo destas condições é dada na ref. [57].

6.7 Estudo dos defeitos abaixo da camada de SiO_2 .

Como vimos, o recozimento das amostras implantadas a temperaturas de 1000°C por 60 horas (ambiente argônio + O_2), provoca a destruição total da camada superficial de Si. Isto acontece devido a completa oxidação da superfície. Vemos, portanto, que a camada de SiO_2 de cima cresce consumindo a camada superficial de Si. Quando a camada enterrada de SiO_2 encontra a camada formada de óxido térmico, a estrutura da amostra implantada muda, sendo agora formada por uma camada superficial de óxido em cima do substrato. Podemos estudar a interface desta camada com o substrato submetendo a amostra a banhos em ácido fluorídrico (HF) , 50%; por um tempo necessário para dissolver a camada de SiO_2 . A figura 22 mostra o esquema da estrutura:

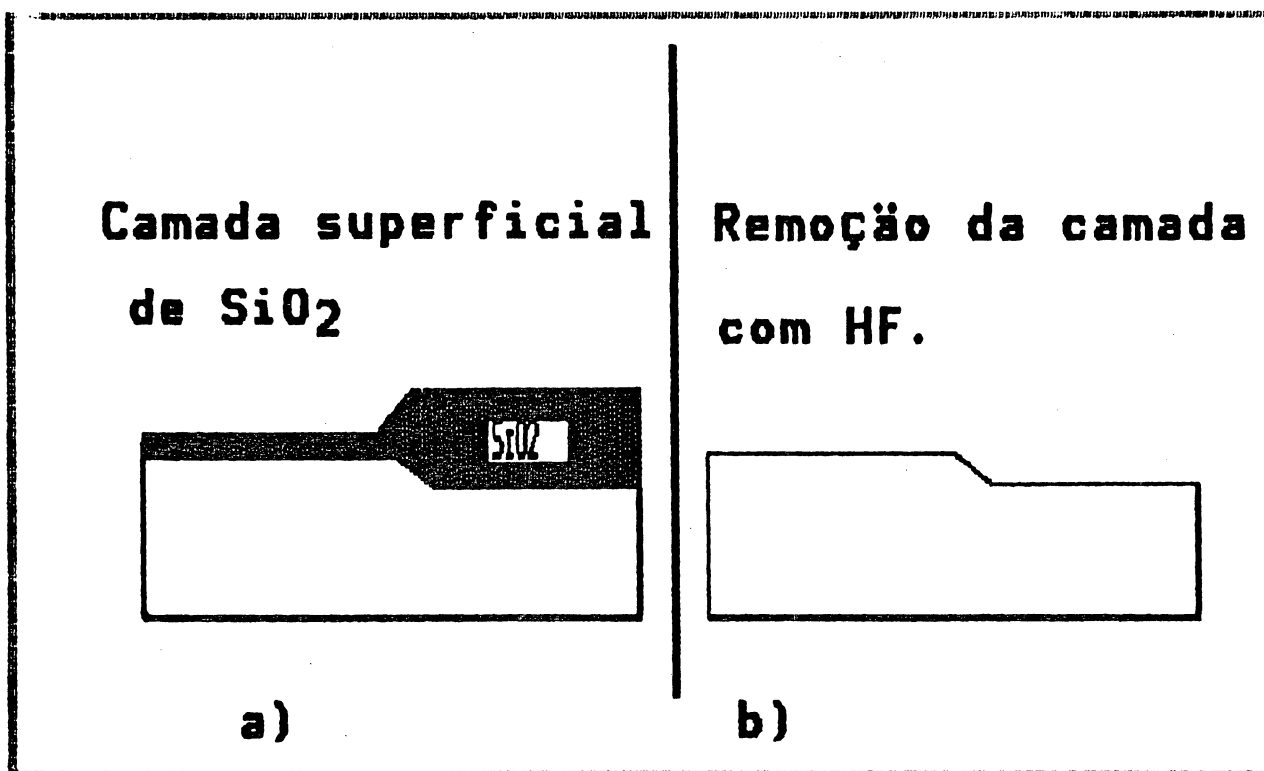
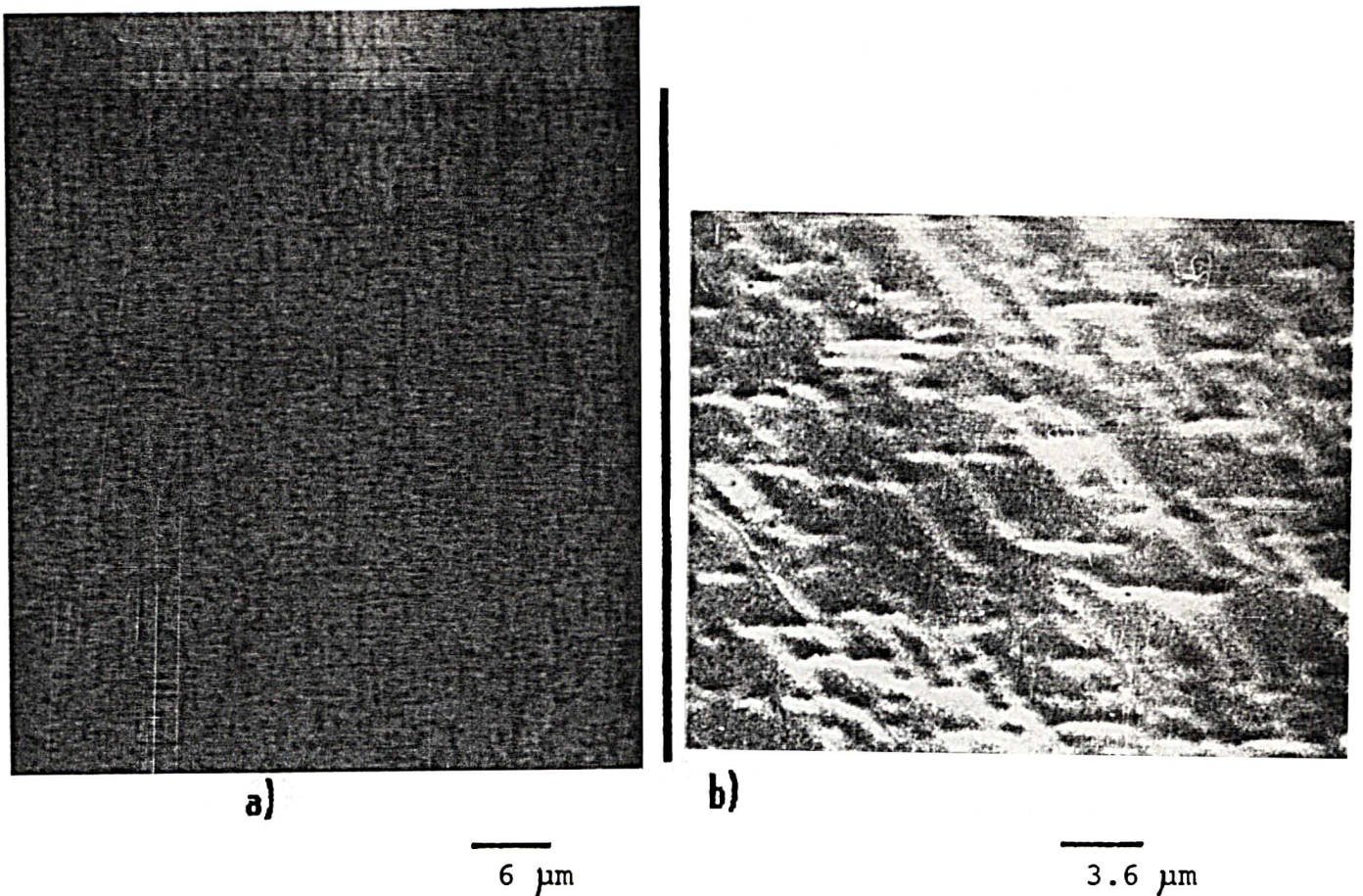


figura 22 a- Estrutura da superfície da amostra implantada antes da remoção da camada oxidada. b) depois da remoção.

Usando uma solução de ataque químico, "Secco-d'Aragona", fizemos uma análise dos defeitos formados nesta região. As fotografias 9 a) e b), mostram as regiões implantadas observadas por microscopia óptica de reflexão e microscopia eletrônica de varredura.



Fotografia 9 a) - Defeitos formados no substrato da região implantada observados por (MOR) e mais detalhadamente (b) por (MEV).

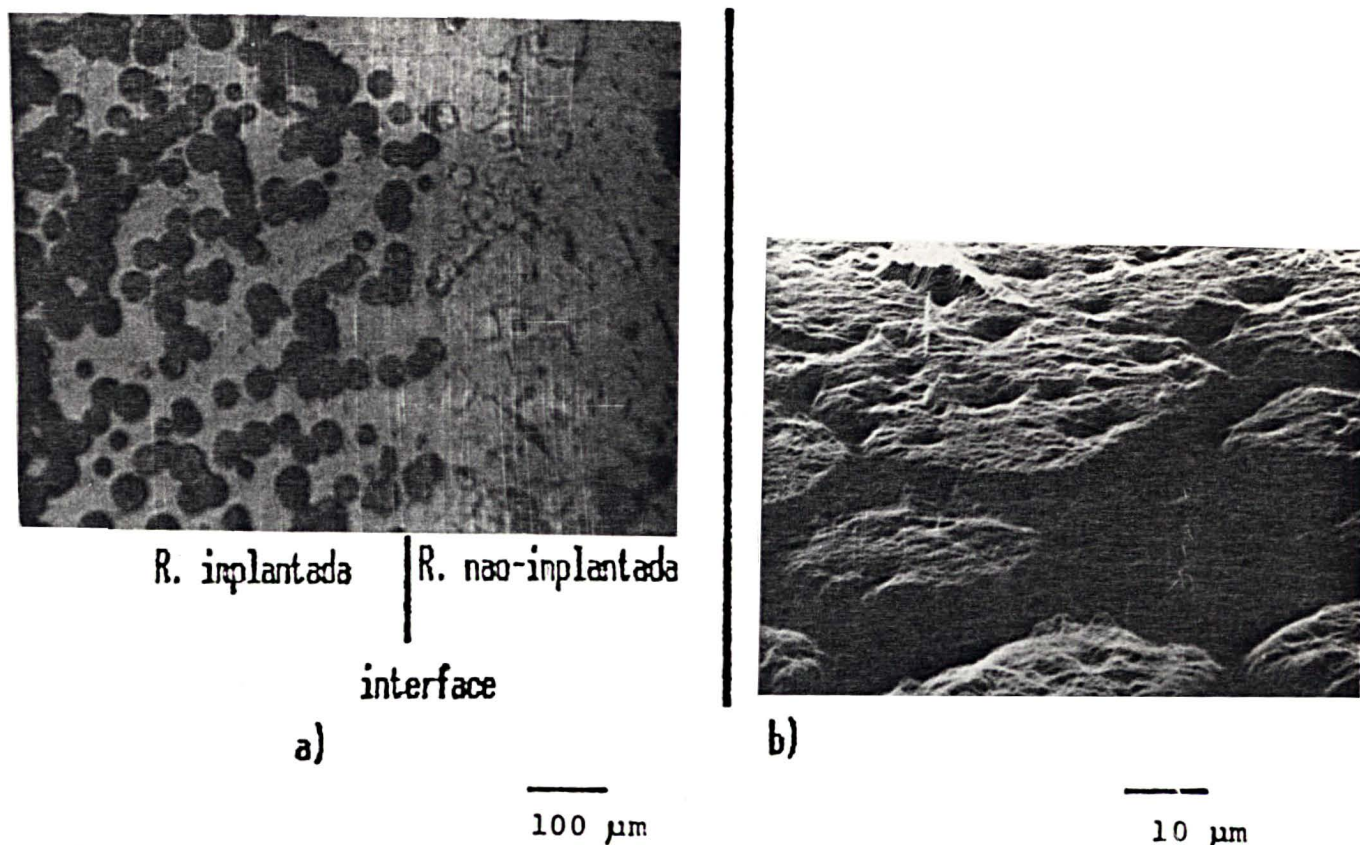
Destas duas micro-fotografias, podemos observar que existe na região implantada a formação de falhas de empilhamento "Stacking faults". Acreditamos que estas falhas sejam formadas durante o tratamento térmico de 1000°C, 60 horas, em argônio. A formação delas deve estar ligada com o processo de oxidação abaixo da camada de SiO_2 . Parece-nos tratar-se de "Oxygen Stacking Faults"[58].

Um mesmo estudo feito para as amostras tratadas termicamente por 1000°C, 20 horas (em presença de ar) , mostra que não aparecem estes defeitos, o que talvez esteja relacionado com o fato de que para a formação destas falhas de empilhamento (SF), sejam necessários tempos de tratamento térmico mais prolongados [59].

6.8 Tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 1100°C.

O estudo de amostras tratadas termicamente a temperaturas superiores a 1100°C, em ambiente de baixa pressão (10^{-3} atm), não foi possível devido ao fato que a estas altas temperaturas se constatou que a superfície da amostra apresentava formação de figuras de ataque "pits". Este fenômeno, já foi amplamente estudado [60] e mostra o desgaste da superfície provocado por altas temperaturas de tratamento térmico.

As fotografias 10 a) e b) mostram a superfície da amostra δ submetida a um recozimento térmico de 1100°C, 1 hora.



Fotografia 10 - Figuras de ataque na superfície implantada observadas por (a) microscopia óptica de reflexão e mais detalhadamente (b) por microscopia eletrônica de varredura.

Este fenômeno mostra que amostras submetidas a tratamentos térmicos com temperaturas superiores a 1100°C precisam ser protegidas como uma camada superficial isolante. Muitos pesquisadores, antes de recozer as suas amostras cobrem-nas, com uma camada protetora de SiO_2 , formada por deposição a baixas temperaturas [60].

CAPITULO VII.

Conclusão.

A técnica de análise topográfica por microscopia de interferência mostrou-se bastante útil quando se deseja fazer estudos não-destrutivos de caracterização das superfícies implantadas. Em termos práticos, ela é muito interessante, pois pode ser usada na maioria dos microscópios de reflexão, efetuando-se pequenas modificações nestes.

A análise por microscopia eletrônica de varredura do inchamento das superfícies implantadas, mostrou-se ineficaz. Isto por que as variações de volume entre a região implantada e a não-implantada não se dão abruptamente, mas sim de uma maneira bastante suave. Isto é, a interface entre as duas regiões é bastante larga e o desnível é muito pequeno ao longo desta.

Fazendo-se uma síntese do nosso trabalho, podemos tirar como conclusão que:

A análise das amostras "as-implanted" pode servir como indicador da homogeneidade da estrutura interna da superfície. Acreditamos que a coloração observada nestas amostras indique a existência de uma camada interna com diferente índice de refração que a camada superficial de Si. Do momento que a coloração é homogênea em toda a região implantada, é de se supor que a camada superficial também tenha uma espessura homogênea, ou pelo menos, com mesmo índice de refração.

O crescimento da altura do degrau com a dose de implantação indica claramente que ela está estreitamente relacionada com a existência de uma camada espessa de SiO_2 .

- Nas amostras tratadas termicamente observamos que é de suma importância que não aconteça a oxidação destas. Caso contrario a camada superficial de silicio vai ser parcialmente destruida. Além disto, as medidas das alturas dos degraus para estas amostras, não corresponderão ao desnível real.

- As amostras tratadas termicamente com argônio apresentaram a formação de uma camada de SiO_2 , mostrando que o argônio utilizado não era suficientemente puro, para evitar a oxidação.

Tratamentos térmicos prolongados, (60 horas) a $1000^{\circ}C$, detróem completamente a camada superficial de silicio. Usando uma solução de acido fluorídrico (HF) para retirar o óxido, podemos analisar a estrutura abaixo da camada enterrada de SiO_2 . Submetendo estas amostras, a uma solução de ataque químico do tipo "Secco d'Aragona", constatamos o surgimento de falhas de empilhamentos nesta região.

- Tratamentos térmicos efetuados a temperaturas superiores a $1100 C$, em ambiente de vácuo, requerem a utilização de uma camada protetora de SiO_2 , crescida a baixas temperaturas, como forma de evitar a destruição da camada superficial de silicio.

CAPITULO VIII.

Sugestões para trabalhos futuros

1. Estudo das variações de volume de superfícies de diferentes materiais (Ge, AsGa, etc.) implantados com diferentes íons.

2. Um mesmo estudo do que acima citado, com diferentes condições de implantação (temperatura, dose, energia).

3. Efetuar um acompanhamento da topografia das superfícies de materiais implantados e submetidos a tratamentos térmicos a altas temperaturas (em torno de 1200°C).

4. Utilizando observações por microscopia de interferência sugerimos que se faça um estudo relacionado com as diferenças nas taxas de oxidação de superfícies implantadas e não implantadas de silício.

APENDICE A

Quando um feixe é refletido sobre uma lâmina fina, ver figura 23, a onda refletida sofrerá uma mudança de fase se o índice de refração do meio for superior ao índice de refração da lâmina. A expressão desta mudança de fase aparece naturalmente quando consideramos os coeficientes de Fresnel[57]:

$$R_{(ij)} = \frac{(N_i - N_j)}{(N_i + N_j)} = r_{ij} \exp(i\delta_{ij}), \quad (20)$$

Sendo que N_j é o índice de refração de uma camada j , e é dado por:

$$N_j = n_j - ik_j, \quad j=1,2,3 ; k_1=0.$$

E a fase δ_{ij} é dada por:

$$\tan(\delta_{ij}) = \frac{2(n_1 k_j - n_j k_1)}{(n_1^2 + k_1^2) - (n_j^2 + k_j^2)} \quad (21)$$

Obs: Para encontrar o valor de δ_{ij}

no próprio quadrante, o numerador e o denominador da eq. 2, levam os sinais do seno e do cosseno respectivamente.

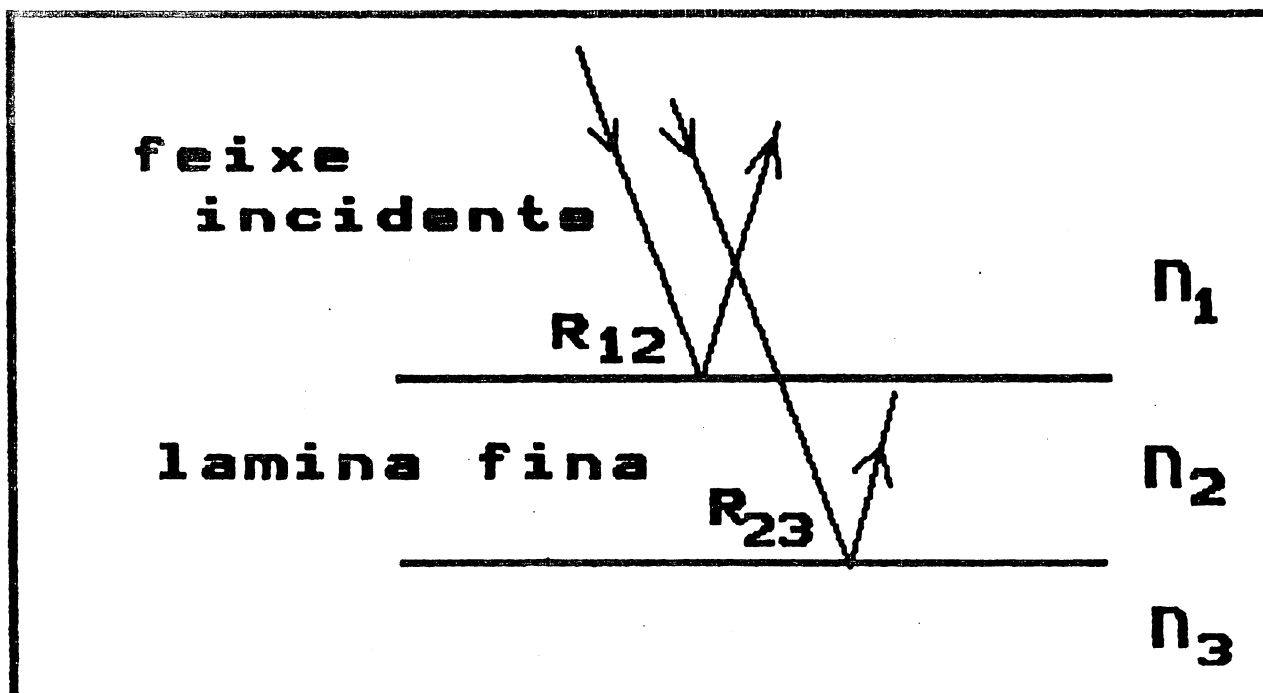


Figura 23 - Lâmina fina sob incidência normal.

Podemos assim obter o valor do $\delta(l)$ conhecendo os valores dos índices de refração n_1 , n_2 .

Se levarmos em consideração esta fase, a condição para que o feixe incidente interfere com o refletido será dada por [57]:

$$d_m = \frac{\lambda}{4\pi n_2} (\delta_{23} + 2m\pi + q\pi) \quad (22)$$

Onde :

$m=0, 1, 2, 3$

e $q = 0$ ou 1 , dependendo se for máximo ou mínimo de interferência.

Vemos portanto que as condições de máximo e mínimo serão dadas por:

Condição de máximo:

$$d_m = \frac{\lambda}{2n_2} \left(m + \frac{1}{2} + \delta_{23} \right) \quad (23)$$

Condição de mínimo:

$$d_m = \frac{\lambda}{2n_2} (m + \delta_{23}) \quad (24)$$

Comparando as equações (23) e (16) ou (24) e (17) (ver capítulo III), vemos que estas equações serão iguais se $\delta_{(23)} = 0$.

APENDICE B.

No caso do N_s ser o índice de refração do silício o $\delta(23)$ é encontrado facilmente, usando a eq. (21):

$$\delta_{(23)} = \arctan(0.0041) = 0.0041 \text{ rad.}$$

Onde usamos $N_s = N_{Si} = 3.969 + j0.03$ para o comprimento de onda de $\lambda = 5890 \text{ \AA}$ [62] "

Colocando o valor de $\delta_{(23)}$ na eq. (24) temos que:

$$d_m = \frac{\lambda}{2n_2}(m + 0.0041) \quad (25)$$

Vemos portanto que apesar da equação (25) não ser igual a eq. (17), o espaçamento entre dois mínimos ou máximos de interferência continua sendo de $\frac{\lambda}{2}$ se $N_2 = 1$, pois:

$$d_{(m+1)} - d_{(m)} = \frac{\lambda}{2n_2}$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - HEMMENT et al. "Ion Implantation: Science and Technology", Academic Press, 1988.
- 2 - SADANA D.K., STRATHMAN e WASHBURN J. Appl. Phys. Lett. 37(7), 615, 1980.
- 3 - HUBER G.K, WADDELL, C.N., PRUSSIN, J.E. J. Appl. Phys. 50(5), 3294, 1979.
- 4 - SOUZA J.P., "Implantacao ionica", Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- 5 - AMELINCKS, S., GEVERS, R., NIHOUL, J., " Defects in Crystalline Solids", North Holland Publishing Company, 1977.
- 6 - JOHNSON, R.A. ORLOV, A.N. " Physics of Radiation Effects in Crystals" North Holland, 1986.
- 7 - VAN LINT, V.A.J. et al. "Mechanisms of Radiation Effects in Electronic Materials", John Wiley & Sons.
- 8 - BIRKHOFF, R.D; "The Passage of Fast Electrons Through Matter" Enciclopaedia de Fisica, Springer, Berlin, 1958.
- 9 - COLLIGON, J.S. Vacuum, 36(7,8) , 413, 1986.
- 10 - BURNET, P.J. PAGE, T.F. Journal of Materials Science 19, 845, 1984.
- 11 - MINEAR et al. J. Appl. Phys. 43, 8, 1972.
- 12 - ARIYOSHI, H., IZUMI K. Electron Lett., 14, 593, 1978.

- 13 - WILSON, I.H., Gill Thin Solid Films, 55, 435, 1978.
- 14 - SCHULZE et al. Phys. Stat. Solid. (A) 76, 121, 1983.
- 15 - HOMMA, Y., OSHIMA, M. Jap. J. Appl. phys. 21, 890, 1982.
- 16 - STOEMENOS, J. Jaussaud, C. e PAPON, A.M. J. Cryst. Growth 73, 546, 1985.
- 17 - VAN OMMEN, A.H. NATO HSI Workshop, Boca Raton, 1989.
- 18- TUPPEN, C.G. TAYLOR, M.R. HEMMENT, P.L.F. Appl. Phys. Lett. 45(1), 57, 1984.
- 19 - HOLLAND, O.W. SJORREN, T.P. FATHY, D. e NARAYAN, J., J. Appl. Phys. Lett., 45(10), 1081, 1984.
- 20- HEMMENT, P.L.F. MAYDELL-ONDRUSZ, E. Nucl. Instr. Meth., 209, 157, (1983).
- 21 - CHATER, R.J., KILNER, J.A., HEMMENT, P.L.F. Nucl. Instr. Meth., B19/20, 293, 1987.
- 22 - VAN OMMEN, A.H., KOEK, B.H., VIEGERS, P.A. Appl. Phys. Lett. 49(11), 15, 1986.
- 23 - REESON, K.J. Nucl. Inst. and Meth., B 19/20 , 269, 1987.
- 24 - HEMMENT, P.L.F., REESON, K.J. Nucl. Instr. Meth. B21, 129, 1987.
- 25- MAYDELL-ONDRUSZ, E.A., WILSON, I.H. Thin Solid Films, 114, 357, 1984.
- 26- REESON, K.J., HEMMENT, P.L.F., PEART, R.F. "Radiation Effects on Insulators" , Surrey University, Guildford, 1985.

- 27- KILNER, J.A., CHATER, R.J., HEMMENT, P.L.F., Nucl. Instr. Meth. B7/8 B7/8, 293, 1985.
- 28- JAGUER, H.U. "7th Int. Conf. of Ion Beam Analysis", Berlin, 1986.
- 29 - HEMMENT, P.L.F., REESON, K.J., KILNER J.A., CHATER B.J. Vacuum, 36(11), 877, 1986.
- 30 - STOEMENOS, J. Thin Solid Films 135, 115, 1986.
- 31 - MAO, B.Y et al. Appl. Phys. Lett. 48(12), 794, 1986.
- 32 - JAUSSAUD, C. STOEMENOS, J. J. Appl. Phys. Lett. 46(11), 1064, 1985.
- 33 - SHIMURA, F. e TSUYA, H. J. Electrochem. Soc. 129, 2089, 1982.
- 34 - STOEMENOS, J. et al. Physica Scripta 35, 42, 1987.
- 35- STOEMENOS, J. et al. J. Cryst. Growth 73, 546, 1985.
- 36- VEIRMAN, A. "Proceedings of the 1st. SIMOX Workshop", Surrey, 1988.
- 37- VANHELLEMONT, J. E CLAEYS, C. J. Appl. Phys. 62(9), 3960, 1987.
- 38 - CELLER, G.K. HEMMET, P.L.F. Appl. Phys. Lett. 48(8), 532, 1986.
- 39 - JAUSSAUD, C. STOEMENOS, J., MARGAIL, J. Appl. Phys. Lett. 46(11), 120 1985.
- 40 - WILSON, I.H., "Ion Beam Modification of Insulators", Mazzoldi e G. Arnold, The Netherland, 248, 1987.

- 41- HU, S.M. "Oxygen, Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Crystalline Silicon", Jr. Mater. Res. Soc. Proc. 59, 249, 1985.
- 42- JAUSSAUD, C., STOEMENOS, J., MARGAIL, J. "Proceedings of the 1st SIMOX Workshop, Surrey, 1988.
- 43 - HARBEKE, G., STEIGMEIR, E.F. HEMMENT, P.L.F. REESON, K.J., Semicond. Sci. Technol. 2, 687, 1987.
- 44- FIZEAU Compt. Rend. 54, 1237, 1862.
- 45- HUMMELGEN, I.A., Dissertação de Mestrado, Dep. Física e Ciências dos Materiais, U.S.P., Sao Carlos, 1987.
- 46 -JOHNSON, P.D., RAUTENBERG, Jr., J. Appl. Phys. 50(5), 3207, 1979.
- 47 - RICHARDSON, J.H. "Optical Microscopy for the Materials Sciences", Dekker Inc., New York, 1971.
- 48- HORNE, "Optical Production Technology", HILGER, 1972.
- 49 - TOLANSKY, S. "Multiple-beam Interferometry of Surfaces e Films", Dover publications, New York.
- 50- SECCO D'ARAGONA, F., J. Electrochem. Soc., 119, 948, 1972.
- 51- KANE, Ph.F. LARABEE, G.B., "Characterization of Semiconductors Materials." Mc Graw-Hill.
- 52- SEIDEL, T.E. PASTEUR, G.A., Appl. Phys. Lett., 29(10), 648, 1976.
- 53- PRUSSIN, S., MARGOLESE, D.I., TAUBER, R.N., J. Appl. Phys. 54(5), 2316, 1983.
- 54- ASCHERON, C. SHINDLER, A. FLAGMEYER, R. OTTO, G., Nucl. Instr. and Meth., B36, 163, 1987.

- 55- MAO, B.Y., J. Appl. Phys. 62(6), 2308, 1987.
- 56- STAVOLTA, M., PATEL J.R, KIMERLING, L.C. E FREELAND P.E., Appl. Phys. Letters 42,73, 1983.
- 57- HAUGE, P.S., J. Opt. Soc. Am., 69(8), 1143, 1979.
- 58- PRUSSIN, S., J. Appl. Phys.,45(40), 1635, 1974.
- 59-HU, S.M., J. Appl. Phys. 52(6), 3974, 1981.
- 60- PINIZZOTO, R.F., MATTERSON, S., LAM, M.W., IEEE Trans. Nucl. Sci., 30, 1722 (1983).
- 61- KANGAR, A. et al., "Proceedings IEDM", Washington, 1989.
- 62- ASPNESS, D.E. e STUDNA, A.A., Phys. Rev. B, 27(2), 985, 1983.