



**Difração Bragg-Superfície (BSD):  
uma sonda de alta resolução para o estudo da  
implantação de íons em semicondutores**

---

**Renata Villela Orloski**

*Este exemplar corresponde à redação  
final da tese de doutorado defendida  
pela aluna Renata Villela Orloski e  
aprovada pela Comissão Julgadora.  
Campinas 11/06/06  
Alcides*

*Tese apresentada ao Instituto  
de Física 'Gleb Wataghin' da  
Universidade Estadual de  
Campinas - Unicamp para a  
obtenção do Título de Doutor  
em Ciências.*

**Orientador: Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso**

*Campinas, Maio de 2006.*

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

# 1 FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA

## 1.1 BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Or5d	<p>Orloski, Renata Villela          Difração Bragg-Superfície (BSD) : uma sonda de alta resolução para o estudo da implantação de íons em supercondutores / Renata Villela Orloski. -- Campinas, SP: [s.n.], 2006.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Lisandro Pavie Cardoso.          Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".</p> <p style="text-align: center;">1. Raios X - Difração. 2. Difração Bragg-Superfície. 3. Semicondutores. 4. Implantação iônica. 5. Junções rasas. I. Cardoso, Lisandro Pavie. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.</p> <p style="text-align: right;">(vsv/ifgw)</p>
------	---

- **Título em inglês:** Bragg-Surface Diffraction (BSD): a high resolution microprobe to study ion implanted semiconductors.
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. X-rays - Diffraction
  2. Bragg-Surface Diffraction
  3. Semiconductors
  4. Ion implantation
  5. Shallow junction
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutora em ciências
- **Banca examinadora:**

Prof. Lisandro Pavie Cardoso  
 Prof. Marcelo Assaoka Hayashi  
 Prof<sup>a</sup>. Vera Lúcia Mazzocchi  
 Prof. Marcio Alberto Araújo Pudenzi  
 Prof. Mario Antonio Bica de Moraes
- **Data da defesa:** 12.05.2006



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE RENATA VILLELA ORLOSKI – RA 940937 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 12 / 05 / 2006.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso (Orientador da Candidata) –  
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Marcelo Assaoka Hayashi – Faculdade de Americana

Profa. Dra. Vera Lúcia Mazzocchi – IPEN

Prof. Dr. Márcio Albeiro Araújo Puderzi – DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Mário Antônio Bica de Moraes – DFA/IFGW/UNICAMP





*Dedico :*

*Aos meus pais, Lázaro e Ceima, que sempre estiveram presentes em todos os momentos incentivando-me e fazendo-me acreditar que todas as coisas são possíveis quando realmente as queremos. À minha irmã e cunhado, Susi e Paulo, pelo carinho e amizade que sempre demonstraram. Aos meus queridos sobrinhos, Thiago e Flávio que um dia entenderão tantos momentos de ausência de sua única tia. Por fim, agradeço ao meu sempre amigo e companheiro, Adilson, pelo amor e cumplicidade demonstrado durante todos estes anos.*





Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas e na estação XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, com o apoio financeiro da FAPESP.





Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso pelo grande auxílio na minha formação, pela sugestão do tema de pesquisa, pelos incentivos, discussões de resultados, sugestões no decorrer deste trabalho e pela amizade durante todos estes anos de convívio.



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marcelo A. Hayashi, pelas amostras implantadas, amizade e valiosas discussões em varias etapas deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Márcio A. A. Pudenzi pelas sugestões, medidas e interpretação dos resultados de SIMS.

Ao Prof. Dr. Jacobus Swart pelo uso das instalações do CCS para implantacao das amostras e discussões.

Ao Prof. Dr. Mario Antônio Bica de Moraes por sugestões na apresentação dos resultados.

Ao Prof. Dr. Eduardo Abramoff pelas medidas realizadas no INPE.

Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki, UFC e o doutorando Lucas Bleicher pelas discussões e aplicações do programa de simulação da curvas de rocking, por sua hospitalidade durante o período que passei em Fortaleza, a amizade e sugestões no decorrer deste trabalho.

Aos colegas e componentes do LDRX: Adenilson, Rogério Gelamo, Rogério Marcon, Fabiana, Alan e Wagner, pela atenção, amizade e estímulos constantes durante o nosso convívio.

Ao José Alfredo Fraymann, pelos constantes conselhos e cotidiano auxílio durante estes anos.

Aos grandes amigos Thalita C. e Pablo que sempre estiveram presentes demonstrando seu carinho, interesse e amizade, com quem sempre pude contar em todos os momentos.

A Maria Inês e Armando da Secretária de pós graduação do IFGW pela amizade e constante auxílio nos assuntos administrativos.

Ao Adilson pela sua paciência, carinho, amizade e total apoio nos piores e melhores momentos de todos estes anos.

A toda a minha família (Villela e Orloski), em especial minha avó Sylvia pelos sábios conselhos.

*A todos vocês muito obrigada!*





## Resumo

Neste trabalho, a difração Bragg-Superfície (BSD), um caso especial da difração múltipla de raios-X, foi usada como uma microsonda de superfície com resolução para a detecção de defeitos originados próximos da interface cristal-amorfo (c-a) em junções rasas de B em Si, e uma nova técnica de caracterização de semicondutores (GaAs) submetidos à implantação com íons de Si.

A varredura Renninger é o registro da intensidade de raios-X difratada pelos planos, normalmente paralelos à superfície de um monocristal, em função da rotação  $\phi$  em torno da normal à esses planos. Ela exhibe picos como contribuições da rede da matriz, e no nosso caso, se o feixe difratado propaga-se paralelamente aos planos, os picos são chamados de difração Bragg-Superfície (BSD), e mostrou-se, pela primeira vez, que essa difração carrega informações sobre a interface c-a.

Contribuições da região implantada nas junções rasas, detectadas na varredura para a rede da matriz (picos híbridos), permitiram determinar a presença de Si intersticial, responsável pela difusão do B, e estimar a profundidade da junção de B em Si pré-amorfizado com íons de F, confirmando resultado encontrado por espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS). O estudo do efeito da energia e densidade de corrente de implantação, e da energia térmica conduziu às melhores condições para a otimização do processo de recristalização da rede e difusão do dopante, visando a obtenção das junções rasas. Já o mapeamento da condição de difração dos picos BSD foi importante na observação direta da recristalização e difusão do dopante.

Parâmetros de rede e perfeição cristalina foram determinados na superfície da matriz GaAs(001) com difração múltipla e a simulação dos picos BSD mostrou que menores doses de implantação de íons Si causam os maiores defeitos no plano da superfície do GaAs, o que não acontece com as altas doses pelo efeito da intensa amorfização próximo à interface c-a. O mapeamento dos casos BSD mostraram sensibilidade suficiente para a detecção da formação da região implantada em função da dose nas amostras de GaAs implantadas com Si.



## Abstract

In this work, the Bragg-Surface Diffraction (BSD), a special case of the X-ray Multiple Diffraction, was used as a surface microprobe with resolution to detect the defects created close to the crystal-amorphous (c-a) interface in shallow junctions of B in Si, as well as a novel technique for characterization of semiconductors (GaAs) under Si ions implantation.

Renninger scan is the record of the X-ray intensity diffracted by the planes, normally parallel to the single crystal surface, as a function of the  $\phi$  rotation around the normal to these planes. It exhibits peaks as matrix lattice contributions and, in our case, if the diffracted beam is propagated along the planes, the peaks are called Bragg-Surface Diffraction (BSD) and, one has shown, by the first time, that this diffraction carries information on the c-a interface.

Contributions from the shallow junction implanted regions, detected in the matrix lattice scan (hybrid peaks), allowed to determine the presence of interstitial Si, that is responsible for the B diffusion, and to estimate the B junction depth in Si pre-amorphized by F ions. This result confirms that found by Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS). The study of the effect of the energy and implantation current density as well as the thermal energy allowed to determine the best conditions for the optimization of the doping diffusion and lattice recrystallization process, aiming to the shallow junction preparation. On the other hand, the mapping of the BSD peak diffraction condition gave rise to the direct observation of both processes (recrystallization and diffusion).

Lattice parameters and crystalline perfection were determined on the GaAs(001) matrix surface by using Multiple Diffraction and the BSD peak simulation has shown that low implantation doses of Si ions has caused strongest damages on the GaAs surface plane. To the contrary, in high doses this effect is strongly reduced by the intense amorphization close to the c-a interface. The BSD mappings have shown enough sensitivity to detect the implanted region formation as a function of the Si implantation dose in GaAs samples.



### **Trabalhos publicados**

"Ion Rock: software for solving strain gradients of ion-implanted semiconductors by X-ray diffraction measurements and evolutionary programming" L. Bleicher, J. M. Sasaki, **R.V. Orloski**, L.P. Cardoso, M.A. Hayashi and J.W. Swart, Computer Physics Communications, (2004) **160** (2), 158-165

"X- Ray Multiple Diffraction on the the Shallow Junction of B in Silicon", **R.V. Orloski**, M.A.A. Pudenzi, M.A. Hayashi, J.W. Swart and L.P. Cardoso, J. Mol. Catal. A – Chemical (2005) **228(1/2)**, 177-182

### **Trabalhos de Divulgação publicados**

"Effect of Implantation in GaAs(001) by X-ray Diffraction", **R.V. Orloski**, R.V. Gelamo, J.W. Swart, M.A. Hayashi, J.M. Sasaki, L. Bleicher and L.P. Cardoso, LNLS Activity Report 2001, 233

"X-Ray Multiple Diffraction Study of Shallow Junction of B in Si(001)", **R.V. Orloski**, T. Chiaramonte, A.O. dos Santos, M.A. Hayashi, M.A. A. Pudenzi, J. W. Swart and L.P. Cardoso, LNLS Activity Report 2003, 117.

"Synchrotron Radiation Renninger Scan to Study Rochelle Salt Phase Transition", A.O. dos Santos, **R. V. Orloski**, T. Chiaramonte, F.C. Nascimento, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki and M.A.R. Miranda, LNLS Activity Report 2003, 297.

"Bragg Surface Diffraction for the Structural Study of Ion Implanted GaAs", **R.V. Orloski**, L.P. Cardoso, M.A. Hayashi, J. Swart, J.M. Sasaki and S. Kycia, LNLS Newsletter 2003, **7**, 4-6



"Bragg Surface Diffraction: A High Resolution Probe to Study Shallow Junction of B in Si(001)", **R.V. Orloski**, M.A.A. Pudenzi, M.A. Hayashi, J.W. Swart and L.P. Cardoso, Science Highlights - LNLS Activity Report 2004, 24-27

### **Trabalhos apresentados em conferências internacionais**

#### ***XIV International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry –Sept. 2003 - San Diego Ca, USA***

"On the Shallow Junction of B in Silicon: SIMS and X-ray diffraction characterization", M.A.A. Pudenzi, **R. V. Orloski** , M. A. Hayashi, J.W. Swart e L.P. Cardoso

#### ***Third San Luis Symposium on Surfaces, Interfaces and Catalysis – March 2004 – Mérida, Venezuela***

"X- Ray Multiple Diffraction on the the Shallow Junction of B in Silicon"

**R. V. Orloski** , M.A.A. Pudenzi , M. A. Hayashi, J.W. Swart e L.P. Cardoso .

#### **20<sup>th</sup> General Conference, Condensed Mater Division of the European Physical Society, 2004, Prague, Rep. Tcheca**

*"Synchrotron Radiation Renninger Scan in the study of Temperature induced Rochelle Salt Phase Transition"*

A. O. dos Santos, **R. V. Orloski**, T. Chiaramonte, J. M. Sasaki, M A R Miranda, L. P. Cardoso.





<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1	IMPLANTAÇÃO IÔNICA - UMA PERSPECTIVA HISTÓRICA.....	2
1.2	PROCESSOS DE DOPAGEM DOS SEMICONDUTORES.....	3
1.3	IMPLANTAÇÃO IÔNICA – JUNÇÕES RASAS.....	6
1.4	RECRISTALIZAÇÃO ATRAVÉS DE RECOZIMENTO.....	10
1.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	11
1.6	OBJETIVO.....	13
1.7	APRESENTAÇÃO DA TESE.....	14
<b>2</b>	<b>TEORIA.....</b>	<b>15</b>
2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	15
2.2	DEFEITOS CRISTALINOS CAUSADOS PELA IMPLANTAÇÃO DE ÍONS.....	16
2.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM SEMICONDUTORES IMPLANTADOS.....	18
2.4	CURVAS DE ROCKING.....	23
2.5	DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X.....	28
2.6	CASO DE 3 FEIXES DE SUPERFÍCIE – DIFRAÇÃO BRAGG-SUPERFÍCIE (BSD).....	32
2.7	REFLEXÕES HÍBRIDAS DA DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X.....	34
2.8	INDEXAÇÃO DE UM DIAGRAMA RENNINGER.....	36
2.9	O MODELO DE CRISTAIS QUASE-PERFEITOS.....	39
2.10	MAPEAMENTO DA CONDIÇÃO BSD - MBSD.....	43
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTAL.....</b>	<b>45</b>
3.1	AMOSTRAS IMPLANTADAS.....	45
3.1.1	Implantação de íons de $Si^{+29}$ em GaAs(001).....	45
3.1.2	Implantação de $B^{+11}$ em Si(001) pré-amorfizado com $F^{+19}$ .....	46
3.2	GEOMETRIAS EXPERIMENTAIS.....	49
<b>4</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>55</b>
4.1	CURVAS DE ROCKING PARA GAAS(001) IMPLANTADO COM ÍONS $Si^{+29}$ .....	55
4.2	VARREDURA RENNINGER PARA GAAS(001) IMPLANTADO COM ÍONS $Si^{+29}$ .....	59
4.2.1	Mapeamento $\omega:\phi$ (Curvas de Isointensidade).....	64
4.3	Si(001) IMPLANTADO COM $B^{+11}$ APÓS PRÉ-AMORFIZAÇÃO COM $F^{+19}$ .....	70
4.3.1	Perfil de dopagem.....	70
4.3.2	Curvas de Rocking.....	72
4.3.3	Varredura Renninger.....	77
4.3.4	Mapeamento $\omega:\phi$ para as amostras $F_{50}$ .....	88
4.3.5	Mapeamento $\omega:\phi$ para as amostras $N_{10}$ e $N_{20}$ .....	90
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>93</b>
5.1	GAAS(001) IMPLANTADO COM ÍONS $Si^{+29}$ .....	94
5.2	Si(001) PRÉ-AMORFIZADO COM $F^{+19}$ E IMPLANTADO COM ÍONS $B^{+11}$ .....	95
5.3	PERSPECTIVA DE TRABALHOS FUTUROS.....	101
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>103</b>



---

# 1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, apresenta-se um sumário histórico com a introdução à técnica de implantação iônica e sua importância, particularmente no campo dos dispositivos microeletrônicos e optoeletrônicos, com a possibilidade de controle sobre os defeitos na rede de cristais semicondutores. O capítulo continua com uma descrição do processo de obtenção de junções rasas, da recristalização da rede através de tratamento térmico, e finalmente, apresenta um resumo das possíveis técnicas de caracterização utilizadas para a análise das amostras implantadas. Neste ponto, as técnicas de difração de raios-X, por suas características de habilidade de penetrar nas redes cristalinas, sensibilidade às deformações dessas redes associadas ao caráter não destrutivo das análises, se colocam como ferramentas indispensáveis ao estudo das propriedades estruturais de materiais cristalinos. No final, apresenta-se o objetivo deste trabalho seguido de uma síntese dos assuntos apresentados em cada capítulo, para a orientação do leitor.

## 1.1 Implantação Iônica - Uma perspectiva histórica

A primeira observação de um feixe de íons foi informada em 1886 quando Goldstein viu um raio luminoso que escapava da perfuração de um cátodo de um arco de descarga. Anos depois, Thomson (1914)<sup>1</sup> observou a interação de um feixe energético de íons com material sólido e descreveu o fenômeno de “sputtering” pelo bombardeio de íons. Os primeiros aceleradores de íons apareceram na década de 40 e foram amplamente pesquisados nas décadas seguintes.<sup>2</sup>

Por um longo tempo acreditou-se que o bombardeio de íons introduzisse apenas defeitos em semicondutores devido ao dano cristalino que se cria no material. Foi Ohl<sup>3</sup> (1952), quem informou pela primeira vez melhorias nas características elétricas de diodos de contato de ponto depois de os bombardear com íons de vários gases (H, He, Ni e Ar).

Shockley<sup>4</sup> (1957) esboçou originalmente o conceito de implantação iônica como uma técnica para introduzir dopantes convencionais em semicondutores, propondo que a base de um transistor bipolar pudesse ser fabricada e dopada por implantação, seguida por um tratamento térmico para re-cristalizar os defeitos introduzidos pela implantação.

Na década de 50, o interesse em aplicar a técnica da implantação iônica para semicondutores foi escasso e pesquisas nesta área foram intensificadas apenas nos anos 60. Implantações sob condições bem definidas e cálculos para baixas energias e íons pesados em sólidos amorfos foram estabelecidos durante este período<sup>5,6</sup>. Junções implantadas com características elétricas comparáveis àquelas junções obtidas pela difusão foram também obtidas e estudos sistemáticos dos danos, recozimentos por radiação e ativação elétrica dos dopantes implantados também começaram a ser investigados.<sup>7-9</sup>

Ficou evidente na eletrônica digital que o trabalho de desenvolvimento de CI's com uma integração mais alta era de importância fundamental para o progresso da indústria da microeletrônica. Embora, a fabricação de transistores MOS (metal-óxido semicondutor) foi alcançada inicialmente através de métodos de difusão, o controle exigido de voltagem de limiar em dispositivos MOS não pôde ser alcançado pelo

método de difusão. Foi somente após 1968 que a implantação de íons foi apresentada a linhas de produção de CI's, a um número selecionado de companhias, como Hughes Aircraft, Sprague Electric e Mostek<sup>10,11</sup>.

Mas, o desenvolvimento de implantadores de íons industriais de alto desempenho, e o progresso na compreensão do processo de recristalização e ativação de dopantes em semicondutores transformou a implantação iônica de uma mera técnica de dopagem suplementar para o principal processo de dopagem na microeletrônica moderna. Neste ínterim, as técnicas de difração de raios-X destacaram-se como ferramenta fundamental no estudo de materiais semicondutores dopados, pela capacidade de penetração destes raios nas redes cristalinas, sensibilidade às deformações das mesmas, a não exigência de ambiente especial de trabalho, além do caráter não destrutivo da análise. Elas têm sido de grande importância na investigação da qualidade de materiais em geral, particularmente semicondutores como veremos a frente.

## 1.2 Processos de Dopagem dos Semicondutores

A dopagem controlada de semicondutores é de importância fundamental na fabricação de dispositivos eletrônicos e CI's (circuitos integrados).

O primeiro sucesso na produção de dispositivos de silício e CI's foi estabelecido pela difusão térmica de dopantes. Este processo é realizado usando-se uma fonte de gases como dopantes ou depositando-se um filme contendo dopantes sobre a superfície do cristal matriz (lâmina semicondutora) que é aquecida a altas temperaturas ( $\geq 1000^{\circ}\text{C}$ ). A cinética de difusão dos dopantes a uma determinada temperatura na lâmina é governada pela concentração de dopantes em sua superfície e sua solubilidade sólida no semicondutor. A penetração de dopante no semicondutor é determinada através da temperatura e tempo de difusão. Tipicamente são exigidas temperaturas  $\geq 1000^{\circ}\text{C}$  e várias horas para se obter a camada difundida desejada, de condutividade tipo n ou p. Considerando que a difusão é um processo sensível à temperatura, a reprodutibilidade dos CI's fica restrita a um controle preciso do forno  $\leq 1^{\circ}\text{C}$ . Uma outra desvantagem do processo de difusão é sua inerente natureza isotrópica

4

que resulta em uma expansão lateral do dopante sob as extremidades da máscara de uma magnitude comparável com a profundidade difundida. Assim, este processo é bastante inadequado para a fabricação de CI's estado de arte, que é caracterizado por dispositivos de dimensão no sub micron e o controle de dopagem habitualmente exigido é  $\leq 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ .

Atualmente a técnica mais usada para dopar semicondutores é a implantação de íons, que supera muitas das limitações inerentes ao processo de difusão térmica. Por exemplo, a implantação de íons não é um processo em equilíbrio térmico, pois os dopantes são introduzidos no semicondutor por meios externos, isto é, provendo energia a átomos dopantes. A concentração de dopantes implantados pode ser feita acima da solubilidade sólida de uma determinada matriz. Além disso, a profundidade de penetração e o perfil do dopante podem ser manipulados através da energia de implantação.

As principais características que são responsáveis pelo uso difundido da implantação de íons são: <sup>12,13</sup>:

- controle preciso da dose do dopante implantado;
- compatibilidade com a tecnologia planar;
- excelente uniformidade na superfície da lâmina;
- controle sobre a profundidade do perfil que pode ser ajustado pela energia dos íons;
- perfis de dopagem obtidos podem ser extremamente rasos;
- fácil escolha dos materiais para máscara, como, dióxido de silício, camadas metálicas, entre outros;
- operação à temperatura ambiente;
- contaminação química mínima, desde que o feixe de íons passe por um analisador de massa;
- perfil de profundidade na implantação de íons mono-energéticos com forma Gaussiana, e pela superposição de implantação com diferentes energias e doses, perfis com formas específicas podem ser preparados;
- pode ser executado em dielétricos finos / filme passivo;
- pode-se introduzir dopantes com concentração bem acima do limite máximo da solubilidade sólida;

- íons implantados a altas energias ( $>1$  MeV) podem criar regiões dopadas bem abaixo da superfície (alguns  $\mu\text{m}$ );
- a introdução controlada de desordem na rede pode ser usada para formar regiões de alta resistência para dispositivos isolantes em compostos, bem como formar sítios para impurezas metálicas em substratos de silício.

Apresenta-se a seguir, de maneira simplificada, alguns dos passos importantes no processo de implantação iônica:

- (i) os elementos a serem implantadas são colocados em uma câmara (em forma de gás ou vapor) onde são ionizados;
- (ii) os elementos já ionizados são extraídos da câmara por uma diferença de potencial entre 10 – 30 keV para formar o feixe iônico;
- (iii) os íons do feixe são filtrados (massa) em um magneto curvo (tipicamente  $60^\circ$  –  $90^\circ$ ), pois os íons com diferentes massas terão diferentes raios de curvatura;
- (iv) o feixe filtrado sofre uma aceleração (através da energia que pode variar de poucos keV até MeV em um sistema de implantação convencional) até alcançar a profundidade de penetração desejada no semicondutor;
- (v) o feixe acelerado varre as direções x e y ou usa uma combinação de varreduras e rotação para alcançar uniformidade na dopagem da matriz semicondutora.

A câmara de implantação requer na sua operação, um vácuo razoável ( $<10^{-6}$  Torr) para minimizar as colisões dos íons acelerados com as moléculas de gás dentro dela.

Os íons acelerados entram na rede da matriz e se movem de forma aleatória, perdendo a energia inicial nas colisões que acontecem dentro da rede, e através de excitação e polarização da nuvem eletrônica. Portanto, a profundidade dos dopantes antes do tratamento térmico é estabelecida pela energia fornecida aos íons das espécies dopantes, e a dose é ajustada pela corrente do feixe e pelo tempo de implantação. Como se necessita somente de 10 a 25 eV de energia transferida para remover um átomo de Si da sua posição na rede, implantações à baixa energia, com poucos keV, podem criar um grande número de deslocamentos atômicos que causam



6

defeitos no cristal. Os defeitos causados por um único íon implantado e pelos íons deslocados do substrato são chamados de cascata de colisão. Os defeitos decorrentes da implantação mudam o silício cristalino (c-Si) ao longo da cascata, de um material relativamente perfeito para um material altamente desordenado, com concentrações supersaturadas de defeitos pontuais como Si intersticial e vacâncias, pequenos aglomerados de vacâncias e interstícios, além de pequenas regiões amorfas.

A natureza aleatória dos processos de colisão leva a uma larga distribuição espacial dos íons implantados, com perfis dependentes de detalhes finos do procedimento de implantação como a energia de implantação, massa do íon e do alvo, rotação e inclinação do substrato (eliminar os efeitos de canalização – “channeling”), temperatura do substrato, divergência e corrente do feixe e possíveis camadas de óxido na superfície do substrato.

É necessário um tratamento térmico para mover os dopantes para os sítios da rede do silício, até o limite de solubilidade sólida e para recristalização dos defeitos causados pelas colisões. Nos sítios substitucionais da rede que formam ligações com os átomos vizinhos de Si, os dopantes fornecem portadores elétricos para a rede e alteram a resistividade do Si. Em contrapartida, o tratamento térmico faz os dopantes se difundirem no Si, aumentando a profundidade do perfil. É necessário, então, estabelecer os parâmetros de tratamento térmico com a profundidade de difusão dos íons, de acordo com o compromisso entre o grau de ativação dos dopantes e a remoção dos defeitos decorrentes da implantação. Além das condições de tratamento térmico, descritas na próxima seção, também os parâmetros de implantação afetam o grau de difusão dos dopantes. Esses processos devem ser bem compreendidos para que a posição dos dopantes em estruturas de dispositivos possa ser controlada.

### 1.3 Implantação Iônica – Junções Rasas

A tecnologia dos processos em microeletrônica do silício dependia enormemente da difusão de impurezas. O contínuo desenvolvimento dos projetos de circuitos integrados alavancou o desenvolvimento de novos equipamentos e de técnicas de

difusão, orientados principalmente para o aumento da performance dos circuitos e para a diminuição dos custos de produção. Esse progresso deu-se principalmente devido à busca pela contínua redução das dimensões dos dispositivos (miniaturização). A manutenção das propriedades elétricas adequadas dos dispositivos exige que tanto a dimensão vertical quanto as laterais sejam reduzidas. A falha nesse escalonamento leva à degradação da sua performance, como os efeitos de canal curto em dispositivos MOSFET (transistor de efeito de campo de metal-óxido semiconductor). Enquanto que a redução nas dimensões laterais depende primariamente dos processos de litografia e corrosão, a redução nas dimensões verticais exige a formação de junções cada vez mais rasas. Por exemplo, a tecnologia de semicondutores CMOS (metal-óxido semiconductor complementar) de  $0,15\ \mu\text{m}$  exige junções rasas de até  $300\ \text{Å}$ . Isso implica em um grande desafio tecnológico, principalmente para transistores de canal-p, nos quais o dopante para a fonte/dreno é o B, que é um íon relativamente leve e que se difunde rapidamente.

A escala de integração está associada ao número de dispositivos eletrônicos presentes em um CI. Circuitos de pequena escala de integração (SSI) apresentam um número de componentes inferior a cem e são considerados de baixo nível de integração. Se este número estiver na faixa de cem a mil, o circuito é classificado como de escala média de integração (MSI). Circuitos na faixa de mil a cem mil elementos pertencem à classe de grande escala (LSI), e acima de cem mil elementos à classe VLSI. Através dos processos modernos já são fabricados circuitos VLSI com vários milhões de dispositivos<sup>14</sup>. Para se atingir estas escalas de integração, a implantação iônica e o tratamento térmico substituíram a pré-deposição por difusão como método de formação de junções e dopagem. A implantação se tornou a técnica dominante pela sua capacidade de manter um controle preciso dos perfis de dopantes em uma larga faixa de energia de operação (que equivale a uma larga faixa de profundidade de junção), junto com a seleção precisa das espécies implantadas. Entretanto, a produção de junções ultra-rasas traz à tona a questão dos defeitos introduzidos pela implantação e sua remoção. Torna-se importante, portanto, controlar a remoção dos defeitos, de forma a obter boa mobilidade de portadores e baixas correntes de fuga na junção, e ainda, preservar a pequena profundidade desejada. Altas temperaturas e tempos de

tratamento térmico para remoção de defeitos e ativação dos dopantes implicam conjuntamente numa maior difusão destes, e o conseqüente aumento na profundidade da junção. Essa profundidade ainda é afetada pelos efeitos de difusão relacionados à formação-aniquilação de defeitos pontuais, que complicam mais a análise dos parâmetros dos processos de tratamento térmico.

Apesar das dificuldades, vários trabalhos demonstram que a implantação iônica é extremamente viável na tecnologia de junções rasas, pois é capaz de construir junções de boa qualidade sem um aumento excessivo na complexidade dos processos. Além da dimensão reduzida, boa qualidade implica numa profundidade controlada e reprodutível. A região dopada deve ter baixa resistência de folha, ou seja, alta mobilidade de portadores e altos níveis de ativação desses dopantes. Além disso, a implantação iônica mantém a compatibilidade com os processos de produção existentes. Para as próximas gerações de memórias dinâmicas de acesso aleatório (DRAM) estima-se que a profundidade de junções caia pela metade, da faixa atualmente em desenvolvimento de 70-140 nm para 40-80 nm nas novas gerações DRAM de 1 Gbit. O mapa internacional de tecnologia de semicondutores<sup>15</sup> (ITRS) coloca como desafio a ser superado até o corrente ano, a construção de junções de 30nm, utilizando-se técnicas convencionais. Junções destas dimensões chegam no limite dos processos convencionais de implantação e tratamento térmico. No caso da implantação de B para junções tipo p, a profundidade desta após o tratamento térmico deve ser menor que os perfis de dopagem como-implantados obtidos atualmente. Implantações de B a energias ultrabaixas (< 500 eV) têm sido intensamente estudadas para a fabricação dessas junções. Entretanto, os implantadores iônicos comerciais (energias médias, 200 keV) atualmente em uso não foram projetados para operar em energias tão baixas.

Uma alternativa de se abordar o problema é buscar procedimentos que possam controlar ou modificar a difusão e ativação dos dopantes, de uma maneira previsível e reprodutível, tal que junções extremamente rasas possam ser criadas usando energias de implantação não excessivamente baixas e tratamentos térmicos que não sejam tão radicais.

Para controlar a profundidade das junções retardando a difusão do B<sup>16,17</sup>, empregou-se uma pré-implantação de F e Si. No primeiro caso,<sup>18</sup> criou-se uma camada amorfa através da pré-implantação de F a 40 keV, e uma pós-implantação a 1 MeV de F, Si ou As a 2 MeV. Demonstrou-se que esse procedimento reduziu a quantidade de defeitos, reprimindo a difusão do B. No caso do Si,<sup>19</sup> foram utilizadas doses sub-amorfixantes, e a pré-implantação teve três efeitos notáveis: suprimiu a canalização, a difusão foi retardada e a ativação foi melhor controlada. Outros autores<sup>20</sup> realizaram implantações alternadas de B e N e observaram que a difusão do B é reprimida pelo nitrogênio localizado sob a região tipo-p.

Na investigação da difusão de B após o tratamento térmico observou-se que o excesso de interstícios<sup>21</sup>, que causam a difusão transiente anômala<sup>22,23</sup> (TED) do B, é consequência das cascatas de defeitos. Essas cascatas criam pares interstícios-vacâncias (I-V) que não são estáveis à temperatura ambiente. Em alta temperatura, os defeitos pontuais também são móveis e durante os primeiros estágios do recozimento se combinam em pequenos aglomerados.<sup>24</sup> Aglomerados instáveis de vacâncias se dissolvem rapidamente, mas quando a dose é suficientemente alta ( $>5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  para Si pós-implantado a 40 keV) os aglomerados de interstícios crescem em defeitos com orientação {311} alongados nas direções  $\langle 110 \rangle$ <sup>25</sup> Esses defeitos começam a se dissolver nos estágios seguintes de recozimento, após alguns segundos a 950°C, liberando excessos de interstícios que causam o TED. Se a rede do Si se amorfixar, outros tipos de defeitos surgem e também afetam a difusão. Quando a camada amorfa sofre recozimento, a interface cristal-amorfo (c-a) recristaliza-se acima de 500°C, mas sob a interface, há uma região de alcance máximo dos íons (“end of range” - EOR) em que se formam pequenos “loops” de defeitos extrínsecos,<sup>26,27</sup> inevitáveis se a camada amorfa é formada. Esses “loops” são mais estáveis que os defeitos {311} aumentando a duração do transiente de difusão. Quando os defeitos EOR são muito rasos, devido à baixa energia de implantação ou o uso de íons pesados, o tempo necessário para a remoção é reduzido. Isto se deve à menor quantidade de defeitos gerados com a implantação à energias baixas e a menor densidade de interstícios além da interface cristal-amorfo. Embora a superfície atue como sorvedouro de defeitos móveis, sua influência não deveria ser sentida por defeitos mais profundos. Estudos<sup>28</sup> demonstraram

10

que a distância da superfície não influi no tempo necessário para a remoção dos defeitos na região amorfa. Se o tempo necessário para remover os defeitos é o mesmo, não importando a proximidade dos “*loops*” EOR com a superfície, significa que o aumento na eficiência da remoção desses defeitos é devido à redução na energia de implantação. Esta é outra razão para o estudo de implantação à baixa energia na produção de junções rasas. Também já foi obtida<sup>29-32</sup> a formação de junções ultra rasas de boro (B) em silício, por implantação à baixa energia e recozimento rápido (RTA).

As futuras necessidades quanto à profundidade de junções estimadas pela ITRS<sup>15</sup>, ainda carecem de estudo para viabilização e otimização dos processos de produção de junções rasas. Além da questão da profundidade, as junções devem ser livres de defeitos e contaminações, e o processo deve ser facilmente integrado nos atuais métodos de processamento de CMOS, unindo qualidade à alta produtividade e baixo custo de maquinário, que devem ser levados em conta quanto à escolha dos processos de produção.

#### 1.4 Recristalização através de Recozimento

O recozimento é a segunda parte do processo de dopagem com implantação iônica. Nessa fase os íons implantados são movidos das posições inativas, intersticiais, para posições ativas substitucionais na rede do Si (matriz), sob ciclos de alta temperatura. Esse procedimento também é necessário para a recristalização dos defeitos causados pelas colisões. Durante esses ciclos térmicos, os dopantes se difundem no Si. Os valores de difusividade térmica de dopantes substitucionais em um cristal de Si não são muito altos, mas a difusão após a implantação pode ser rápida e causar um excesso de deslocamento de centenas de nanômetros além da junção, durante ciclos de temperatura para os quais não é esperado o equilíbrio da difusão. O fenômeno anômalo de difusão rápida de dopantes após a implantação tem entre suas características, uma difusividade de dopantes que pode ser  $10^2$  a  $10^6$  vezes maior que a explicada por valores intrínsecos, e que decresce com o tempo, até alcançar os valores de equilíbrio. A difusão anômala é observada para dopantes que são móveis no

silício através de um mecanismo intersticial, que tem difusividade proporcional ao excesso de concentração intersticial, e são relativamente imóveis quando essas concentrações são baixas.<sup>33</sup> O excesso de interstícios remove os dopantes de posições substitucionais para formar complexos móveis dopantes-interstícios. Como a difusão rápida é governada pelo excesso de interstícios, ela é somente um transiente que dura até que os defeitos pontuais causados pela implantação se recombinem ou sejam aniquilados num sorvedouro de defeitos, como a própria superfície do Si.

Prever a posição final dos dopantes após o recozimento é um problema complexo, pois ela depende dos perfis iniciais dos dopantes e dos defeitos, que por sua vez dependem das condições de implantação e das condições de recozimento, como o ambiente, a temperatura e a rampa de temperatura, entre outros. Embora a difusão rápida seja observada para o fósforo e para o arsênio<sup>34</sup>, a maior velocidade de difusão do B o tornam o maior desafio tecnológico.

Por todo o exposto, para a formação de junções rasas é necessário um compromisso, que é estabelecido entre a temperatura e o tempo máximo permitido para a recristalização do Si, mantendo-se o controle da difusão das impurezas dopantes. Um sistema para RTA é um componente importante nesse processo, que consiste em um ambiente controlado para processos de ativação térmica, que são mais sofisticados que os sistemas de fornos convencionais. A menor massa térmica inerente a esse sistema, juntamente com o ambiente controlado, permite a redução do tempo de processamento e maior controle na formação de junções p-n, óxidos finos, nitretos e silicetos.

## 1.5 Técnicas de Caracterização

A pesquisa em Física é fundamental no avanço em direção a *miniaturização*, aumento de velocidade, complexidade e densidade de integração dos CI's, sendo que estas características têm sido amplamente requisitadas pelo mercado. As técnicas de caracterização são de importância fundamental nesse desenvolvimento tecnológico, assim como também influenciam no aumento da eficiência nos processos de fabricação. Portanto, são necessárias técnicas experimentais que determinem com alto

grau de precisão as propriedades físicas e químicas destes materiais. Dentre as muitas técnicas utilizadas podemos citar a difração, reflexão e transmissão de radiação eletromagnética, espalhamento inelástico de luz e elipsometria. Contudo, as técnicas de difração de raios-X são as mais versáteis ferramentas para a caracterização de estruturas semicondutoras, isto porque permitem uma caracterização relativamente rápida, de maneira não destrutiva sem a exigência de preparação especial das amostras. Elas têm sido de grande importância na investigação da qualidade de materiais em geral, particularmente os semicondutores, e as mais freqüentemente utilizadas são a difração de raios-X de policristais<sup>35</sup>, a topografia<sup>36</sup> de reflexão [Berg-Barrett] e transmissão [Lang] com monocromadores especiais envolvendo arranjos de cristais perfeitos e reflexões simétricas e assimétricas, que também são utilizados nas curvas de rocking, e além dessas técnicas, pode-se citar as experiências com o difratômetro de três eixos: monocromador, amostra e cristal analisador. É importante citar que todas essas técnicas também são realizadas normalmente com radiação síncrotron.

A primeira destas técnicas é aplicada àqueles materiais formados pela agregação aleatória de pequenos cristalitos e as demais são apropriadas ao estudo de monocristais,<sup>37-42</sup> onde as informações são obtidas posicionando-se a amostra cristalina de modo a difratar a radiação incidente por apenas uma família de planos atômicos. Isto significa que, essas técnicas fornecem informações uni, ou no máximo, bidimensionais sobre a rede cristalina analisada. Nas curvas de rocking pode-se escolher a medida de reflexões assimétricas para obter informações bidimensionais. Além disso, a técnica também tem se mostrado uma ferramenta poderosa no estudo de camadas epitaxiais semicondutoras<sup>43-45</sup>, heteroestruturas<sup>46-48</sup> e super-redes<sup>49,50</sup>, pois a partir dessas varreduras, é possível obter parâmetros básicos, como composição de camadas, descasamento de parâmetros de rede, tensões e espessuras. Em compostos semicondutores ternários e quaternários, onde o parâmetro de rede das ligas está relacionado à sua composição, é possível determinar variações nessa composição ao longo da espessura da camada.<sup>51-53</sup> As informações obtidas são necessárias para a determinação da discordância entre os parâmetros de rede da camada e do substrato em ambas as direções: perpendicular e paralela à interface camada/substrato. Uma vez

que, a sensibilidade da técnica à discordância paralela, aumenta com a assimetria da reflexão escolhida, as reflexões de extrema assimetria devem fornecer os mais precisos valores desta discordância, mas pela própria geometria da técnica, pode tornar-se impraticável trabalhar sob esta condição de assimetria em determinadas estruturas epitaxiais analisadas com o duplo cristal. Esse também pode ser o caso na caracterização de semicondutores implantados, que é o objeto deste trabalho.

A possibilidade de medir uma reflexão sob condição de extrema assimetria surge através da técnica de Difração Múltipla<sup>54</sup> (DM) de raios-X, que fornece informação tridimensional sobre a amostra analisada, além da possibilidade de detectar pequenas deformações na rede cristalina. Uma completa revisão dessa técnica foi feita recentemente.<sup>55,56</sup>

Dentro da técnica, os casos de três feixes simultâneos em que o secundário propaga-se paralelamente à superfície do cristal, Difração Bragg de Superfície (BSD),<sup>57</sup> representa um caso especial de extrema assimetria e é muito importante, pois o feixe difratado carrega informação sobre a superfície ou mesmo uma interface, quando presente na amostra. Além disso, a DM disponibiliza casos de grande sensibilidade para a determinação com alta resolução de parâmetros de rede de cristais<sup>58</sup>, devido a essas características, experiências de difração múltipla de raios-X, permitiram o desenvolvimento de um método para a determinação dos coeficientes piezelétricos de cristais orgânicos para a ótica não linear meta-Nitro Anilina (mNA)<sup>59</sup> e metil-benzilamino Nitro Piridina (MBANP)<sup>60</sup> de boa qualidade cristalina, todos os 8 coeficientes do sal de rochelle,<sup>61</sup> coeficientes do aminoácido L-Arginina hidrocloreídrica monohidratada<sup>62</sup> e no estudo de junções rasas de B em Si(001)<sup>63</sup> a partir de varreduras Renninger.

## 1.6 Objetivo

O objetivo deste trabalho é estabelecer a difração múltipla de raios-X como uma sonda de alta resolução e de grande utilidade na análise dos efeitos da implantação iônica em semicondutores. Espera-se poder contribuir na análise dos efeitos que os parâmetros de implantação (dose, energia e densidade de corrente) causam à rede da



matriz implantada e após o respectivo tratamento térmico, usando a sensibilidade de reflexões difratadas paralelamente à superfície das amostras (BSD), ou à interface cristal amorfo (c-a), no caso da implantação. Essas reflexões e seus mapeamentos (MBSD) podem contribuir muito para o estudo das condições de obtenção de junções rasas em semicondutores, uma vez que, sob condições experimentais adequadas, pode-se obter simultaneamente as contribuições da região implantada e da matriz num mesmo resultado de DM, permitindo assim, a caracterização de ambas as redes.

## 1.7 Apresentação da Tese

No capítulo 2 apresenta-se a base teórica da difração de raios-X, com um breve resumo das teorias cinemática e dinâmica e suas condições de aplicação ao problema da implantação. Também é apresentada em detalhes, a teoria envolvida na difração múltipla de raios-X.

No capítulo 3 descreve-se a preparação das amostras utilizadas com detalhes do implantador e as geometrias das experiências que foram realizadas durante o trabalho. São apresentados os detalhes experimentais das montagens no laboratório e da estação XRD1 do LNLS utilizada, principalmente, na obtenção dos mapeamentos, pela resolução exigida.

No capítulo 4, os resultados obtidos nos sistemas analisados de GaAs com implantação de íons de Si e junções rasas de B em Si pré-amorfidado com F são apresentados e discutidos.

No capítulo 5, as conclusões obtidas dos resultados deste trabalho enfatizando aquelas de maior relevância e as possibilidades de extensão deste trabalho são apresentadas com as devidas sugestões para futuros trabalhos.

# 2

---

## 2 TEORIA

### 2.1 Difração de raios-X

Há duas teorias gerais para a difração de raios-X em cristais. Para cristais imperfeitos onde as regiões perfeitas (blocos mosaicos) difratantes são menores do que a distância necessária para causar reduções nas amplitudes dos campos de onda, devido aos efeitos de extinção primária (que veremos a seguir), utiliza-se a teoria cinemática. Nesses cristais, há a ocorrência da extinção secundária, que é o re-espalhamento de um feixe difratado por um bloco a uma certa profundidade em um monocristal, por outro, a uma menor profundidade, para dentro do cristal, e que acontece apenas por acaso, quando os ângulos permitem, sempre em cristais imperfeitos. Aliás, essa probabilidade de espalhamentos por blocos a diferentes profundidades aumenta com a imperfeição cristalina. Por outro lado, quando o cristal apresenta alta perfeição cristalina sobre uma distância suficiente para permitir ao meio coerente, o acoplamento entre as frentes de onda dos raios-X incidente e difratado, sua refletividade é mais bem explicada pela teoria dinâmica, que leva em conta a

interferência, absorção e extinção primária<sup>64</sup> do feixe de raios-X. Essa extinção primária aparece como uma redução, que pode ser grande, na intensidade de raios-X incidente em cristais mais perfeitos, pois a direção da onda incidente pode ser considerada como a interferência das componentes refletidas a diferentes profundidades dentro de cada bloco perfeito difratante, dirigidas na mesma direção, mas com fases opostas. Dependendo das condições de implantação iônica, quando os íons dopantes são adicionados à rede cristalina, criam defeitos (que tensionam a rede) a fim de alterar a condutividade elétrica. A maioria dos cristais semicondutores implantados, ainda apresenta uma boa qualidade cristalina, portanto, descreve-se melhor o processo de difração utilizando a teoria dinâmica. Vamos descrever sucintamente as bases das duas teorias a seguir.

## 2.2 Defeitos cristalinos causados pela implantação de íons

Em materiais monocristalinos, o que nos interessa freqüentemente são as pequenas mudanças nos parâmetros de rede, que chamamos de tensão; para se detectar uma pequena tensão requer-se uma alta resolução. Tensão será definida neste trabalho como uma variação no parâmetro de rede, comparado com o parâmetro

de rede do substrato:  $\left( \frac{\Delta a}{a_{sub.}} \right)$ . (Outra definição que é freqüentemente utilizada no

campo da heteroepitaxia que não deve ser confundida com esta definição é: tensão é a variação do parâmetro de rede de uma camada tensionada ou “estressada” comparada

com seu parâmetro de rede no estado relaxado ou não tensionado:  $\left( \frac{\Delta a}{a_{rel.}} \right)$ ). No

caso da implantação iônica, a tensão tem várias origens. Estas são esquematizadas e mostradas na Figura 2.1

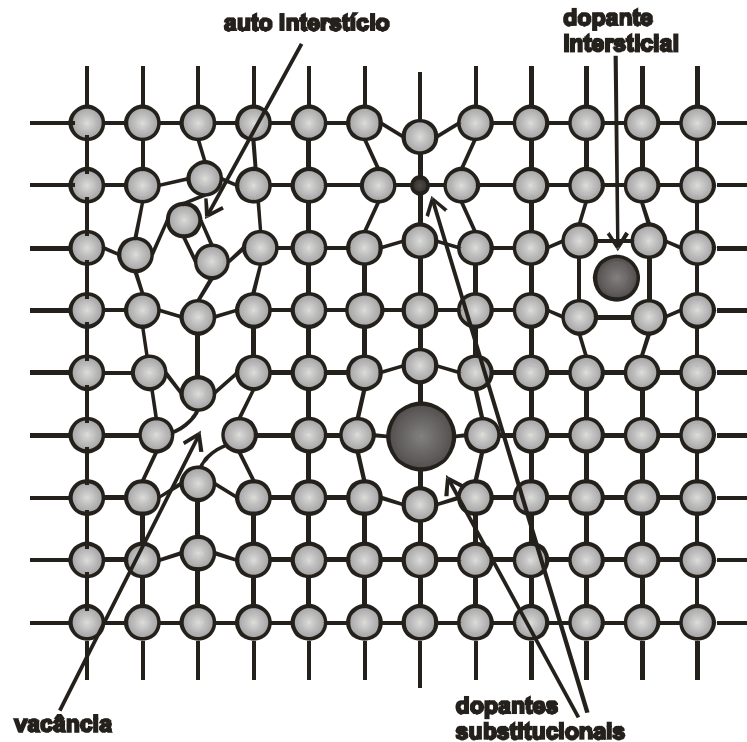


Figura 2.1: - Origens de tensão, trativa  $\rightarrow (+)$  ou compressiva  $\rightarrow (-)$ , na rede cristalina: auto-interstícios, vacâncias, dopantes intersticiais e substitucionais.

Os átomos (ou íons) intersticiais e substitucionais maiores que os da rede hospedeira causam a expansão da rede do cristal, isto é, a tensão na rede do cristal é positiva (ou trativa). Vacâncias e átomos (ou íons) substitucionais menores que os átomos hospedeiros causam uma tensão negativa (ou compressiva), no caso de uma matriz de Si os auto-interstícios causam uma tensão cerca de 10x maior que as vacâncias<sup>65</sup> e por esta razão, a influência deste último tipo de tensão pode ser negligenciada se ambos os tipos de defeitos pontuais coexistirem. Este ponto será de importância fundamental para a compreensão do modelo proposto no caso de junções rasas apresentadas neste trabalho.

Uma técnica de medida muito comum e útil para investigar defeitos em monocristais implantados são as curvas de rocking, que podem fornecer informações uni ou bidimensionais necessárias para a determinação da discordância entre os parâmetros de rede da região implantada e da matriz em ambas as direções:

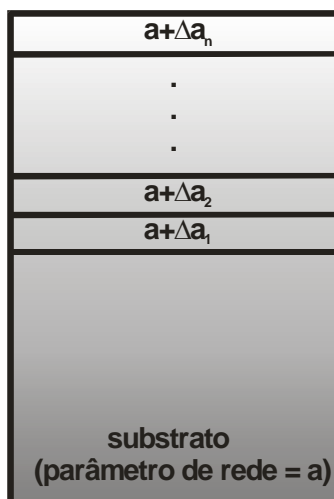
perpendicular,  $(\Delta a/a)_{\perp}$ , e paralela  $(\Delta a/a)_{\parallel}$ , à região fronteira entre a implantada e a matriz (“interface”) como veremos adiante. Em alguns pontos deste trabalho o sistema região implantada/matriz pode aparecer tratado como camada epitaxial/substrato, uma vez que, esse é o tratamento feito em primeira aproximação. Mais à frente, os detalhes sobre os sistemas implantados estudados serão discutidos e será feita a comparação com as heteroestruturas epitaxiais.

### 2.3 Difração de raios-X em semicondutores implantados

A teoria cinemática de difração de raios-X negligencia a absorção e a extinção primária de raios-X, e é válida para camadas ou superfícies finas que difratam incoerentemente com o substrato, isto é, quando está presente uma interface altamente distorcida. Ela explica o espalhamento de raios-X por todos os cristais mosaicos, assim como, todas as redes cristalinas com imperfeições. Isto significa a grande maioria das amostras analisadas normalmente por difração. A intensidade difratada varia com o quadrado do fator de estrutura, que é a contribuição da célula unitária ao espalhamento, e por isso mesmo, a informação da fase é perdida. Uma vantagem da teoria cinemática comparada à teoria dinâmica de difração de raios-X é a sua simplicidade. A relativa facilidade nos cálculos usados pode ser mencionada como uma das vantagens desta teoria<sup>66</sup>. Contudo, a disposição de rápidos computadores favoreceu a teoria dinâmica neste ponto. Além disso, outros autores<sup>67</sup> mostraram que para muitas camadas epitaxiais ( $< 0,5\mu\text{m}$ ) a interferência dos raios-X difratados pela camada e substrato, o qual não é levado em conta pela teoria cinemática, faz-se necessário o uso da teoria dinâmica. Neste caso, a incoerência deve ser levada em conta no cálculo da intensidade dos raios-X na camada e no substrato, separadamente, e depois estas intensidades podem ser somadas sem, contudo, se levar em conta suas fases, obtendo-se assim a intensidade total. A teoria cinemática de difração de raios-X já foi usada para o estudo de íons implantados em materiais magnéticos (bolhas)<sup>68</sup>, e embora

o acordo obtido entre as medidas e simulações tenha sido satisfatório, a teoria dinâmica de difração ainda é a teoria mais amplamente utilizada nesses casos.

O processo de implantação de íons de altas energias em um monocristal gera um gradiente de tensão que produz variação de parâmetros de rede nas regiões afetadas pelos íons dopantes. Esse gradiente de tensão pode ser determinado diretamente por Espectroscopia de Massa de Íon Secundário (SIMS), a partir da detecção de íons secundários que são emitidos pelo bombardeamento de íons primários de altas energias. Por outro lado, a difração de raios-X também possibilita a observação dessa tensão, com a vantagem de não destruir o cristal, embora exija um processo de reconstrução do gradiente não muito simples, mas que já foi estudado e resolvido<sup>69</sup>. A base da solução empregada é simular a curva de rocking, supondo o cristal como um material com muitas camadas, cada uma apresentando uma tensão que difere da anterior a menor profundidade, por um pequeno incremento<sup>70</sup>, i. é, nessa análise das curvas de rocking para cristais implantados com íons, a camada da superfície é dividida em um número arbitrário de  $n$  lâminas paralelas (aproximação a camadas epitaxiais), cada uma com um pequeno acréscimo no parâmetro de rede  $a + \Delta a_i$ , diferindo do parâmetro de rede  $a$  do substrato, conforme esquematizado na Figura 2.2.



*Figura 2.2: - A região implantada (“camada”) da superfície de um cristal é dividida em lâminas para o cálculo das curvas de rocking.*

A equação original apresentada por Takagi-Taupin<sup>71-73</sup> tem sido modificada para simulações em computadores por vários autores<sup>74-76</sup>, mas basicamente, a intensidade de raios-X que é difratado pela amostra é obtida calculando-se, em primeiro lugar, a amplitude do feixe de raios-X no topo do substrato infinitamente espesso. Assim, estabelece-se a condição de contorno que será usada para a próxima lâmina tensionada  $\ell$  e a amplitude no topo desta lâmina é calculada. Este procedimento é repetido até que a amplitude da última lâmina, ou seja, a amplitude da lâmina que representa a superfície da amostra é calculada. Portanto, o método é iterativo e será repetido  $n$  vezes dentro do procedimento computacional. A intensidade de raios-X é simplesmente obtida pela multiplicação da amplitude pelo seu complexo conjugado. Rotinas deste tipo têm sido implementadas usando o algoritmo genético<sup>77,78</sup>. Numa utilização mais abrangente do termo, um algoritmo genético é qualquer modelo baseado em população que utiliza operadores de seleção e recombinação para gerar novos pontos amostrais em um espaço de busca, provocando um grande interesse no algoritmo genético como ferramenta de otimização. Esses algoritmos matemáticos são inspirados nos mecanismos de evolução natural e recombinação genética. A técnica de algoritmos genéticos fornece um mecanismo de busca adaptativa que se baseia no princípio Darwiniano de reprodução e sobrevivência dos mais aptos. Isto é obtido a partir de uma população de indivíduos (soluções), representados por cromossomos (palavras binárias), cada um associado a uma aptidão (avaliação do problema), que são submetidos a um processo de evolução (seleção e reprodução) por vários ciclos.

As equações da teoria dinâmica da difração de raios-X desenvolvidas por Takagi<sup>71,72</sup> e Taupin<sup>73</sup> são utilizadas com a finalidade de analisar tensões em semicondutores implantados através da simulação das curvas de rocking. Estas equações são uma primeira aproximação para a equação de onda de Maxwell (ou Schrödinger) para uma onda de raios-X (ou elétrons) propagando-se num meio cristalino periódico, fornecendo assim, a razão das amplitudes dos feixes incidentes e difratados, em função da profundidade no cristal analisado. Das equações de Takagi-Taupin extraímos por teoria dinâmica, que os campos de onda propagados no cristal, incidente ( $D_0$ ) e refletido ( $D_H$ ), são dados por

$$i \frac{\lambda}{\pi} \frac{\partial}{\partial S_0} D_0 = p \chi_{-h} D_h \quad (2.1)$$

$$i \frac{\lambda}{\pi} \frac{\partial}{\partial S_h} D_h = p \chi_h D_{0i} - 2\beta_h D_h \quad (2.2)$$

onde:

- $p$  é o fator de polarização (igual a 1 para polarização  $\sigma$  e igual a  $|\cos(2\theta)|$  para polarização  $\pi$ ),
- $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada,
- $\chi$  é igual a permissividade elétrica ( $\epsilon_j$ ) multiplicada por uma constante, ou seja,  $\chi = 4\pi\epsilon_j$ ,
- $\chi_h$  é escrito da seguinte forma  $\chi_h = \frac{-r_e \lambda^2 F_h}{\pi \cdot V_c}$
- $r_e$  é o raio clássico do elétron  $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2}$ ,
- $F_h$  é a componente complexa do fator de estrutura ( $F_h = F_h' + iF_h''$ ),
- $V_c$  é o volume da célula unitária,
- $\beta_h$  é o parâmetro relacionado à tensão na rede cristalina provocada pelo descasamento das redes.

Em estruturas epitaxiais, considera-se que a tensão na rede e a composição dos elementos que venham a compor o material variam com a profundidade. Neste caso podemos supor que:



$$\frac{\partial}{\partial S_0} = \gamma_0 \frac{d}{dz} \quad (2.3)$$

e

$$\frac{\partial}{\partial S_h} = -\gamma_h \frac{d}{dz} \quad (2.4)$$

onde  $z$  é o eixo de coordenadas paralelo à normal a superfície do cristal,  $S_{0(H)}$  as seções retas dos feixes incidente (difratado), cujas direções são dadas pelos respectivos cossenos diretores  $\gamma_{0(H)}$ . Substituindo as igualdades (2.3) e (2.4) nas equações (2.1) e (2.2), estas últimas serão reduzidas a uma única equação diferencial com a seguinte forma simplificada:

$$i \frac{\sqrt{\gamma_0 \gamma_h}}{\sigma} \frac{dX}{dz} = DX^2 + 2CX + B \quad (2.5)$$

onde

$$- X \text{ é a amplitude de espalhamento, } B = -\frac{pF_h}{F_h'}, C = -\frac{\pi\sqrt{|b|}}{\lambda\sigma} \beta_h, D = -\frac{pF_{-h}}{F_h}$$

$$\text{e } \sigma = \frac{r_e \lambda}{V_c} F_h'.$$

Estas equações descrevem a variação da amplitude dos raios-X como função da profundidade  $z$  e são válidas no caso da implantação, pois este processo provoca um gradiente de tensão nesta direção.

No caso das curvas de rocking, basicamente são empregadas as equações da teoria dinâmica aqui apresentadas para a simulação de dados obtidos experimentalmente e faz-se uma convolução de todas as curvas de rocking com uma gaussiana para se levar em conta a divergência horizontal do feixe de raios-X incidente. Também é possível utilizar os algoritmos genéticos tomando outros modelos que têm sido desenvolvidos na última década<sup>79,80</sup> para a distribuição de tensão em cristais. No

nosso trabalho<sup>81</sup>, um destes modelos<sup>75</sup> será utilizado como ponto de partida e os resultados obtidos serão otimizados através de técnicas de programação evolucionária<sup>82,83</sup> adaptadas ao problema<sup>84</sup>. A programação evolucionária é uma estratégia estocástica de otimização, similar a algoritmos genéticos, neste caso, os indivíduos (soluções) são submetidos a diferentes tipos de mutação que simplesmente alteram aspectos da solução de acordo com uma distribuição estatística que pondera variações menores ou maiores conforme os indivíduos (soluções) se encontrem mais provavelmente próximos ou afastados do ótimo global.

## 2.4 Curvas de Rocking

Quando há o interesse na investigação de um cristal com a difração de raios-X em uma direção cristalográfica determinada, o método mais utilizado é a curva de rocking, em que o cristal é girado angularmente, no plano do feixe incidente que contém a normal e o feixe difratado, para permitir o espalhamento pelos planos difratantes. O pico medido fornece informação sobre o arranjo desses planos, e a análise se restringe à direção da normal aos planos (unidimensional). Todavia, quando o problema sob análise não está limitado a uma dimensão, como ocorre, por exemplo, na determinação das arestas de qualquer célula unitária que não seja a cúbica, é necessário o realinhamento do cristal, para que ocorra a difração por outras famílias de planos, tantas quanto a dimensão do problema exigir. Sob este ponto de vista, alinhar o cristal numa posição em que mais de uma família de planos está simultaneamente difratando, pode facilitar a obtenção das informações desejadas ou ainda obter outras informações antes inacessíveis.

Dentre as técnicas mencionadas acima, a que faz uso de medidas de reflexões assimétricas em sistemas de duplo cristal é a mais utilizada para o estudo de estruturas heteroepitaxiais e materiais implantados, pois ela fornece informações bidimensionais necessárias para a determinação da discordância entre os parâmetros de rede da região implantada e da matriz em ambas as direções: perpendicular e paralela à “interface” região implantada/ matriz no caso da implantação iônica.

Através das reflexões simétricas, podemos determinar o parâmetro de rede perpendicular à superfície da região implantada, i.e., na direção da normal aos planos difratantes. A partir da lei de Bragg dada por:

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen} \omega_{hkl} \quad (2.6)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento da onda da radiação característica utilizada,  $d_{hkl}$  é a distância interplanar dos planos considerados através dos seus índices de Miller e  $\omega_{hkl}$  é o ângulo de Bragg para um particular conjunto de planos ( $hkl$ ). Podemos obter o parâmetro de rede perpendicular, escrevendo a distância interplanar  $d_{hkl}$  em termos do parâmetro de rede  $a$  e diferenciando completamente a equação (2.6) com relação às novas variáveis  $a$ ,  $\lambda$  e  $\omega$  chegamos a seguinte equação final para o parâmetro de rede perpendicular :

$$a_{\perp} = a_S \left[ 1 + \Delta\omega \left( \frac{\pi}{180} \right) (\cot \omega) \right] \quad (2.7)$$

onde  $a_S$  é o parâmetro de rede do substrato (matriz),  $\Delta\omega$  é o desvio angular entre o máximo do pico da matriz e das regiões implantadas visíveis nas curvas de rocking conforme indicado na Figura 2.3 e  $\omega$  é o ângulo de Bragg.

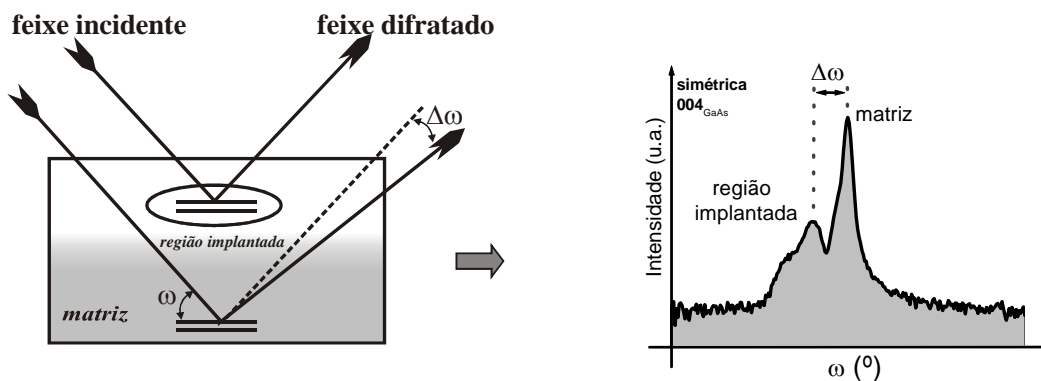


Figura 2.3: - Curva de rocking simétrica de uma amostra implantada, nota-se a contribuição (pico) da matriz e da região implantada.

A análise bidimensional da rede cristalina exige a medida de curvas de rocking para reflexões que sejam assimétricas com relação à superfície da amostra, e geralmente no caso de semicondutores, duas reflexões assimétricas são normalmente utilizadas: a (115) e também a (224). Essas reflexões são medidas em geometrias de incidência rasante, isto é, com baixo ângulo de incidência e alto ângulo de saída, figura 2.4 (a), ou inversamente, uma entrada com alto ângulo e a saída a ângulo rasante, figura 2.4 (b), conforme esquematizado abaixo.

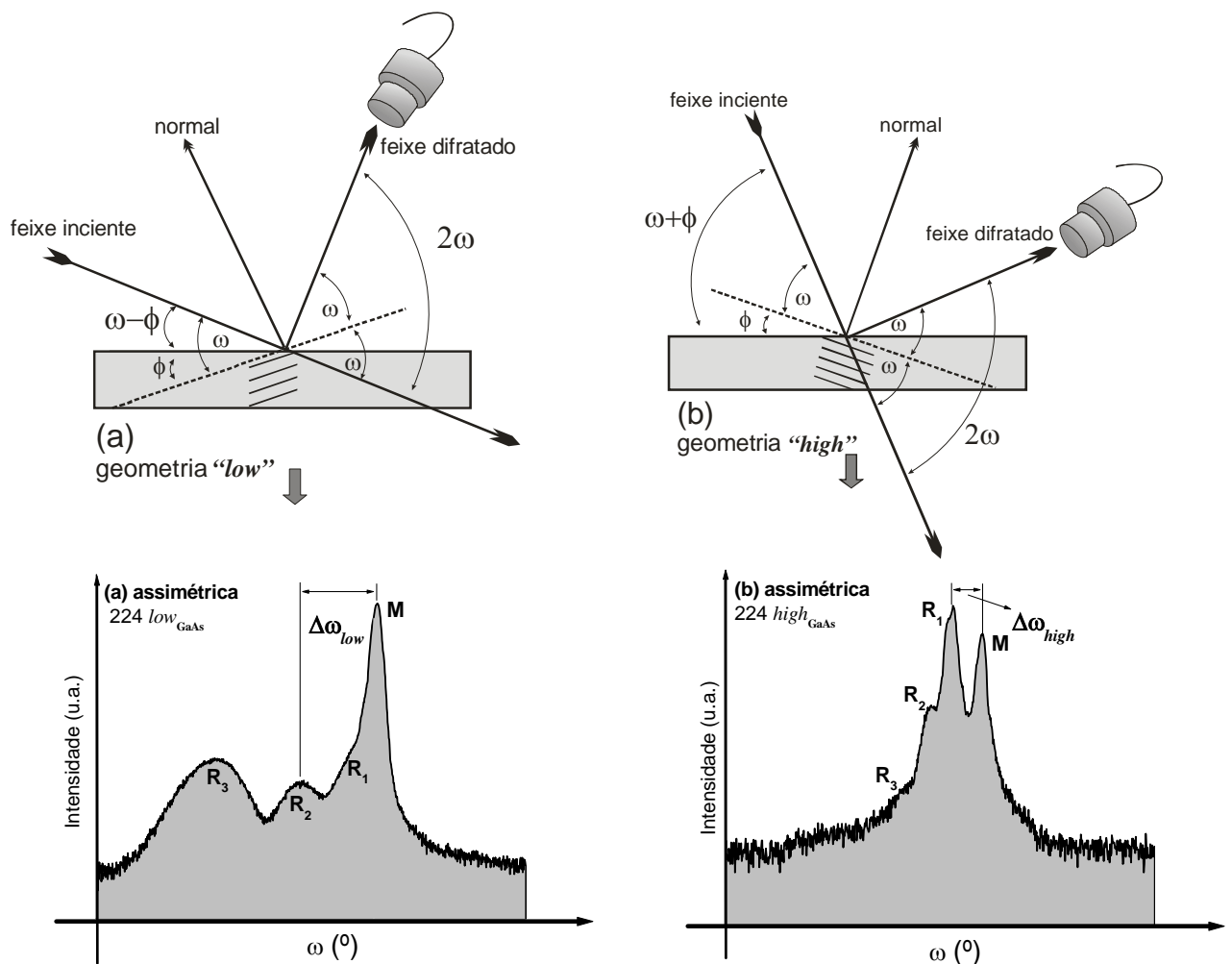


Figura 2.4: - Geometria para curva de rocking assimétrica com incidência rasante (a) e saída rasante (b) de uma amostra implantada.

As equações para o cálculo dos parâmetros de rede paralelo e perpendicular à superfície do cristal são obtidas da Lei de Bragg, equação (2.6):

$$a_{//} = \frac{\lambda}{2d \sin \Theta \sin \Phi} \sqrt{h^2 + k^2} \quad (2.8)$$

e

$$a_{\perp} = \frac{l\lambda}{2 \cos \Phi \sin \Theta} \quad (2.9)$$

onde  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller da reflexão escolhida;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada, os ângulos  $\Theta$  e  $\Phi$  são calculados pelas seguintes expressões

$$\Phi = \phi_{hkl} + \Delta\phi \quad (2.10)$$

$$\Theta = \omega_{hkl} - \Delta\theta, \quad (2.11)$$

onde  $\phi_{hkl}$  é o ângulo calculado pelo produto escalar entre a direção de crescimento do cristal e a reflexão assimétrica escolhida e  $\Delta\phi$  é igual a metade da diferença das separações dos picos obtidos nas curvas de rocking, dado por:

$$\Delta\phi = \frac{\Delta\omega_{low} - \Delta\omega_{high}}{2} . \quad (2.12)$$

Na expressão acima,  $\Delta\omega_{low}$  e  $\Delta\omega_{high}$  são as diferenças angulares entre os máximos dos picos da matriz e da região implantadas nas duas geometrias consideradas, mostradas na Figura 2.4. Neste caso  $\omega$  é o ângulo calculado da lei de Bragg para um particular conjunto de planos ( $hkl$ ). acrescido ou subtraído de  $\phi_{hkl}$  e  $\Delta\theta$  é igual a metade da soma das separações dos picos obtidos nas curvas de rocking; matematicamente teremos:

$$\Delta\theta = \frac{\Delta\omega_{low} + \Delta\omega_{high}}{2} \quad (2.13)$$

e neste caso temos que  $\Delta\omega_{low}$  e  $\Delta\omega_{high}$  são as diferenças angulares entre os máximos dos picos da matriz e das regiões implantadas nas duas geometrias consideradas, mostradas na Figura 2.4.

Para chegarmos às expressões para o descasamento temos que escrever nas equações (2.8) e (2.9) a distância interplanar  $d_{hkl}$  como função do parâmetro de rede  $a$ , e diferenciar (todas as variáveis) com relação às novas variáveis  $a$ ,  $\Theta$  e  $\Phi$ , o que resulta:

$$\left( \frac{\Delta a}{a} \right)_{//} = -(\cot \Phi \Delta \Phi + \cot \Theta \Delta \Theta) \quad (2.14)$$

$$\left( \frac{\Delta a}{a} \right)_{\perp} = (\tan \Phi \Delta \Phi - \cot \Theta \Delta \Theta) . \quad (2.15)$$

No caso das curvas de rocking, a sensibilidade da técnica à discordância na direção paralela, aumenta com a assimetria da reflexão escolhida. As reflexões de extrema assimetria devem fornecer os mais precisos valores desta discordância, mas pela própria geometria da técnica, pode tornar-se impraticável trabalhar sob esta condição de assimetria em determinadas estruturas epitaxiais analisadas com o duplo cristal, devido à perda de dimensão no caso de estruturas finas ou de junções rasas. A possibilidade de medir uma reflexão sob condição de extrema assimetria surge através da técnica de Difração Múltipla (DM) de raios-X, que fornece informação tridimensional sobre a amostra analisada, além da possibilidade de detectar pequenas deformações na rede cristalina; uma completa revisão dessa técnica foi feita recentemente.<sup>55,56</sup> Dentro da técnica, os casos especiais de três feixes simultâneos ocorrem quando o feixe secundário propaga-se paralelamente à superfície do cristal (BSD)<sup>57</sup>. Este caso

especial de extrema assimetria do fenômeno de difração múltipla é muito importante, pois o feixe secundário carrega informações sobre a superfície ou mesmo da interface, quando presente na amostra, e mostrou-se excelente ferramenta para o estudo das junções rasas apresentadas neste trabalho.

## 2.5 Difração Múltipla de Raios-X

A difração múltipla de raios-X (DM) tem sido aplicada para a medida precisa do parâmetro de rede de monocristais<sup>85-87</sup> para o estudo da perfeição cristalina, como por exemplo, na resolução das distorções tetragonais induzidas pelo crescimento em componentes optoeletrônicos,<sup>88-92</sup> além de experiências para caracterização de sistemas heteroepitaxiais usando radiação síncrotron. Modificações na teoria de difração múltipla de raios-X para cristais mosaicos foram necessárias, de forma a poder aplicar esta técnica na caracterização de heteroestruturas.

A DM ocorre quando um único feixe incidente satisfaz simultaneamente a lei de Bragg para vários conjuntos de planos atômicos em um monocristal. No espaço real isto equivale a dizer que sempre que os planos primários do cristal (em geral planos paralelos à superfície) difratam o feixe incidente e os planos chamados secundários, que são inclinados com relação à superfície da amostra, são colocados em condição de difração simultaneamente com os primários, através da rotação  $\phi$  do cristal em torno da normal à superfície do cristal, estabelece-se a condição de DM. No espaço recíproco, utilizando a geometria da esfera de Ewald (esfera de reflexão de raio igual a  $\frac{1}{\lambda}$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente), e cada conjunto de planos cristalográficos é representado por um ponto ou nó na rede recíproca, o fenômeno de DM ocorrerá sempre que mais de um ponto, além da origem, estiver simultaneamente sobre a esfera de Ewald, conforme indicado na Figura 2.5(b).

Para obtenção sistemática do fenômeno da DM deve-se alinhar o cristal da seguinte forma: primeiro, o cristal deve ser ajustado em relação ao feixe incidente, por um ajuste em  $\omega$ , em uma reflexão Bragg simétrica, Figura 2.5(a), nesta condição de difração (caso Bragg de 2 feixes – feixe incidente e difratado), dois nós da rede

recíproca devem estar tocando a esfera de Ewald simultaneamente e a representação do feixe primário difratado vai do centro da esfera em direção ao nó primário. Com isto, teremos difração pelos planos primários, ou seja, uma reflexão primária que chamaremos de  $(h_p, k_p, l_p)$ . Depois, gira-se o cristal em um ângulo  $\phi$  em torno do vetor recíproco  $(\vec{H}_{01})$  normal à superfície dos planos primários e definido pela origem da rede recíproca  $(0,0,0)$  e pelo nó primário  $(h_p, k_p, l_p)$ . Durante esta rotação, os nós secundários  $(h_s, k_s, l_s)$ , como já dito, representando os planos inclinados com relação à superfície, tocam a esfera de Ewald, entrando simultaneamente em condição de difração com os planos primários. Importante notar que a interação entre o feixe difratado pelos planos primários, com aqueles difratados pelos planos secundários, dá-se através dos planos de acoplamento, que são responsáveis por promoverem o balanço de energia entre os feixes envolvidos dentro do cristal  $(h_p-h_s, k_p-k_s, l_p-l_s)$ , conforme esquematizado na Figura 2.5 (b)



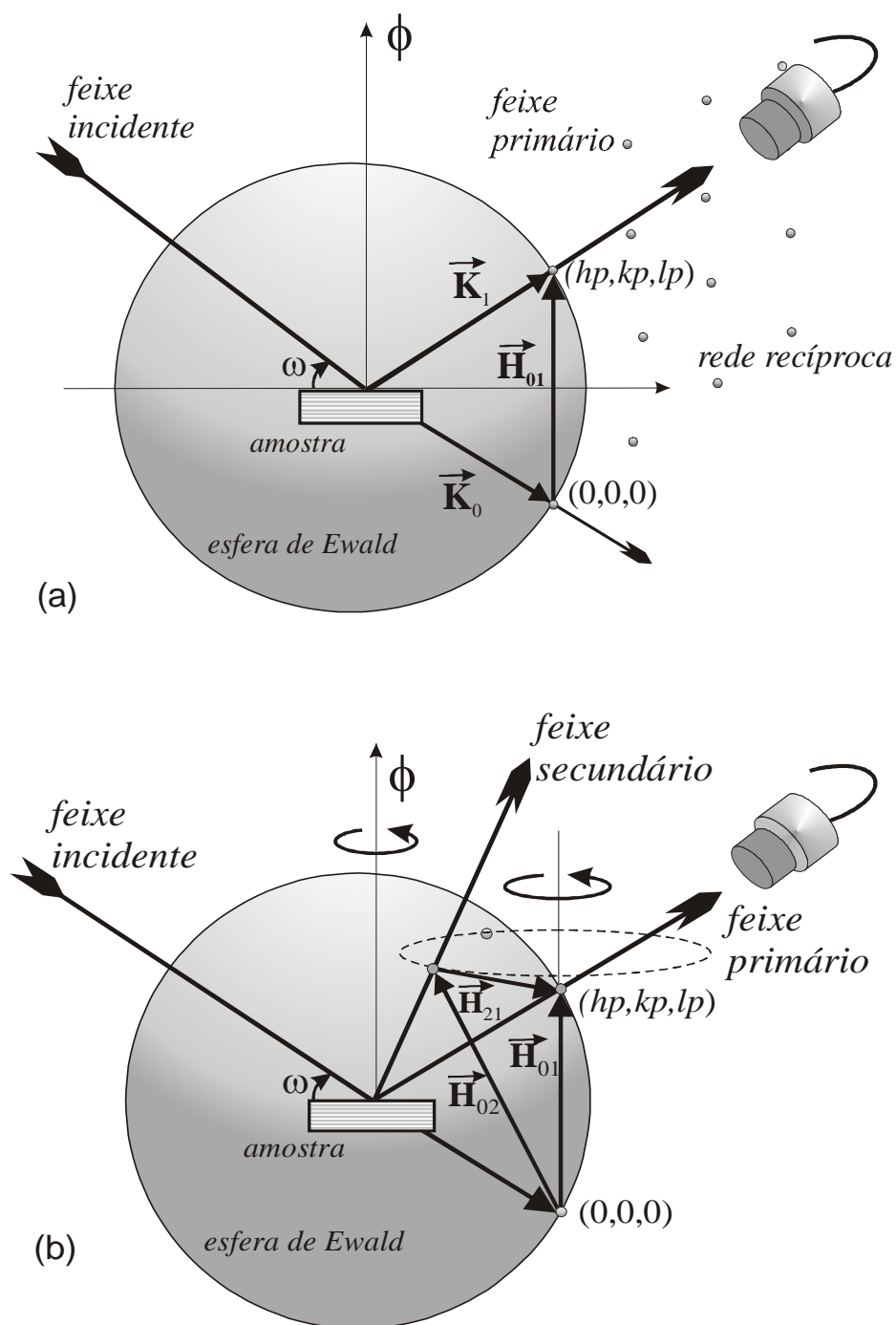


Figura 2.5 - Representação no espaço recíproco do caso de difração de dois feixes (a); e da difração múltipla, caso de três feixes (b).  $\vec{H}_{21} = \vec{H}_{02} - \vec{H}_{01}$  é o vetor de acoplamento,  $\vec{H}_{01}$  é vetor primário e  $\vec{H}_{02}$  é o vetor secundário.

O feixe primário difratado é constantemente monitorado durante a rotação, sendo que o registro da intensidade primária ( $I_{prim.}$ ) em função do ângulo de rotação ( $\phi$ ) é chamado de varredura Renninger<sup>54</sup>. Como a intensidade difratada é proporcional ao quadrado do fator de estrutura da reflexão primária, deveríamos obter um valor constante da intensidade registrada durante a rotação  $\phi$ , conforme mostra Figura 2.6(a). Entretanto os resultados obtidos são bem diferentes pois, dependendo da relação das fases associadas à interação entre os feixes primário e secundário, pode-se ter interferência construtiva ou destrutiva, que aparecerão na varredura Renninger<sup>54</sup> como contribuições extras; picos positivos (Umweganregung),<sup>93,94</sup> ou picos negativos (Aufthellung),<sup>95</sup> respectivamente em relação à intensidade primária que aparece como background, conforme mostra Figura 2.6(b). Sempre que o resultado desta interação for um excesso de potência no feixe primário, observa-se um pico positivo na varredura Renninger. Por outro lado, quando a interação entre o feixe primário e o feixe secundário resultar num decréscimo de potência no feixe primário, o resultado será um pico negativo nesta varredura.

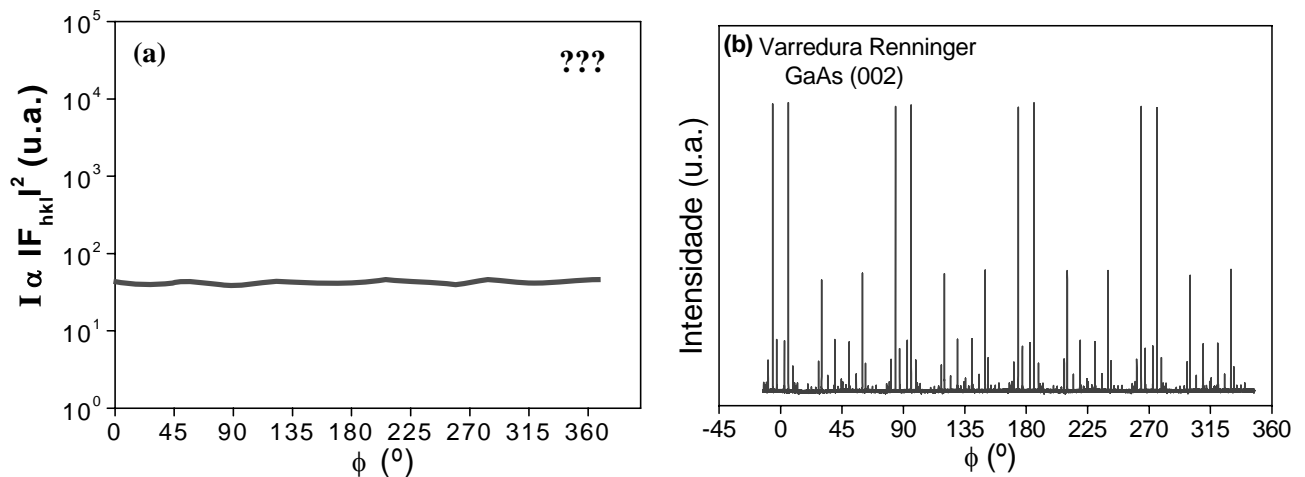


Figura 2.6 - Resultado esperado de para a intensidade primária difratada por um conjunto de planos ( $h, k, l$ ) durante a rotação  $\phi$  (a). Varredura Renninger para o GaAs(002) usando radiação convencional, observa-se claramente o efeito da simetria na varredura (b).

Quando escolhemos uma reflexão primária que é proibida pelo grupo espacial do cristal, como por exemplo, a reflexão (002) para o Si, todas as interações vão produzir apenas picos positivos no diagrama Renninger, uma vez que  $I_{prim.}$  é nula, permitindo somente transferência de energia do feixe secundário para o primário. Outro padrão característico das varreduras Renninger é a presença de espelhos de simetria que estão relacionados à própria simetria do vetor primário escolhido e também da simetria gerada pela rotação  $\phi$ , com a entrada e saída dos nós da rede recíproca na esfera de Ewald. Estes espelhos de simetria são de grande importância, pois é a partir deles que se determina a posição exata dos picos de DM. Daí pode-se, por exemplo, determinar a deformação na rede dos cristais, por exemplo, por aplicação de campo elétrico externo numa direção adequada em cristais piezelétricos.<sup>59-62</sup>, que permitiu o desenvolvimento de um novo método de determinação de coeficientes piezelétricos.

## 2.6 Caso de 3 feixes de superfície – Difração Bragg-Superfície (BSD)

Casos de DM importantes para o estudo de sistemas heteroepitaxiais são aqueles de extrema assimetria envolvendo três feixes, em que o feixe secundário propaga-se paralelamente à superfície da camada epitaxial, ou à interface camada/substrato. Esses casos são denominados de difração Bragg-superfície (BSD), e fornecem, para algumas amostras, as contribuições mais intensas nas varreduras Renninger. A Figura 2.7 mostra um esquema para um caso BSD representado dentro do cristal.

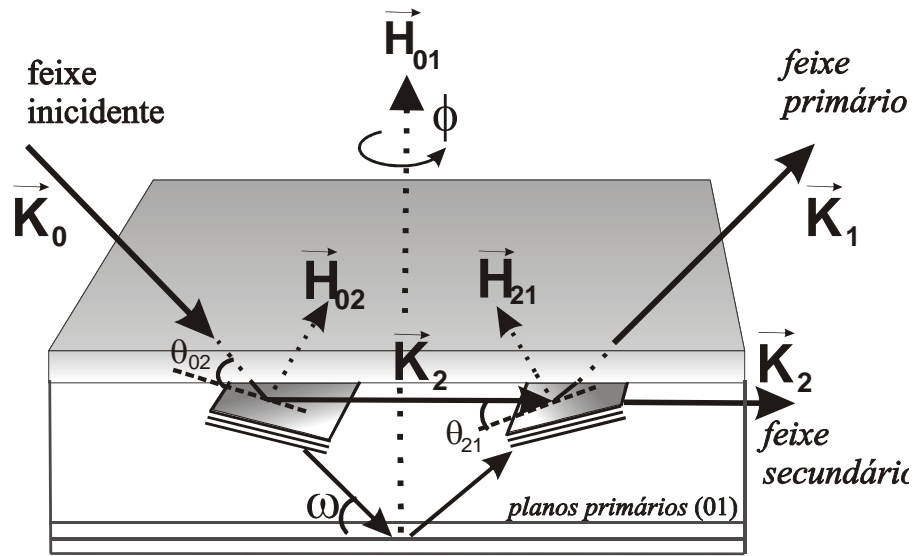


Figura 2.7 - Representação de um caso BSD de difração múltipla.

Como se pode ver no esquema acima, o feixe incidente ( $\vec{K}_0$ ) está sendo difratado pelos planos primários (01) gerando o feixe primário ( $\vec{K}_1$ ). Além disto, o mesmo feixe incidente também está sendo difratado pelos planos secundários (02) gerando o feixe secundário ( $\vec{K}_2$ ), que se propaga paralelamente à superfície do cristal e é re-espalhado pelos planos de acoplamento (21), na direção do feixe primário. Este esquema mostra a interação entre os feixes como um processo de difração consecutiva do feixe incidente.

Todos os vetores secundários  $\vec{H}_{oj}$  satisfazendo a condição  $\vec{H}_{oj} \cdot \vec{H}_{01} = \left| \vec{H}_{01} / 2 \right|^2$ , darão origem a reflexões secundárias de superfície. Então, para varreduras Renninger com reflexão primária (00L) com  $L = 2n$ , sendo  $n$  um inteiro não nulo, todas as reflexões secundárias  $hkl$  em que  $l = L/2$  representarão casos BSD.

Os casos de três feixes que envolvem feixe secundário de superfície (BSD), podem ser utilizados como sonda para a obtenção de importantes informações sobre a perfeição cristalina na direção paralela aos planos de crescimento, a partir da análise

da largura mosaico e do parâmetro de rede paralelo à interface camada/substrato. Pode-se fazer ainda um mapeamento da condição exata de difração dos casos BSD, através da varredura acoplada  $\omega:\phi$ , i.e., o mapeamento do caso Bragg-Superfície<sup>96</sup>. As curvas de iso-intensidade informam sobre a perfeição cristalina perpendicularmente ou paralelamente à superfície da amostra, e para os semicondutores, que apresentam grandes regiões difratantes, uma característica importante é que a largura em  $\phi$  é maior que a largura em  $\omega$ , como já discutido anteriormente<sup>37</sup>.

## 2.7 Reflexões Híbridas da Difração Múltipla de raios-X

Num mesmo diagrama Renninger, quando heteroestruturas semicondutoras são analisadas, às vezes podem aparecer picos extras em relação aos casos de três feixes esperados (camada-camada e substrato-substrato). Estes picos de três feixes simultâneos podem ser classificados como picos originários de reflexões híbridas<sup>97</sup>. São picos que surgem quando o feixe difratado pelos planos secundários de uma rede (camada/substrato), é difratado novamente pelos planos de acoplamento de uma outra rede diferente da primeira (substrato/camada), na direção do feixe primário difratado (para o detector), como mostra a Figura 2.5 (b). Informações com relação à qualidade de ambas as redes, e também, em princípio, da interface, podem ser analisadas através de uma única varredura Renninger, desde que as informações de ambas as redes estejam disponíveis na mesma varredura.

Geralmente, os picos devido às reflexões híbridas em estruturas epitaxiais, são observados próximos a picos BSD, pois as duas redes apresentam descasamento pequeno. Além disto, estes são os picos mais intensos que podem interagir com os picos BSD da outra rede, quando a primária é a (002) da rede do diamante.

Estamos considerando implicitamente que as redes são perfeitas, isto é, cada reflexão representa apenas um ponto no espaço recíproco. Assim, o ângulo de incidência  $\omega$  dos caminhos híbridos, pode não coincidir com o ângulo de Bragg da reflexão primária, implicando que nenhuma contribuição deveria aparecer nas varreduras Renninger. Contudo, a aproximação de uma rede perfeita é aceitável

apenas para o substrato, não para a camada e muito menos para uma região implantada altamente imperfeita, cuja largura mosaico terá influência direta na observação das reflexões híbridas.

A Figura 2.8 mostra os possíveis caminhos para a propagação do feixe primário difratado dentro de uma estrutura epitaxial, para um caso (BSD), onde SS e LL representam os caminhos da DM esperados dentro de uma mesma rede (substrato ou camada) respectivamente, e SL e LS da interação entre as redes (reflexão híbrida).

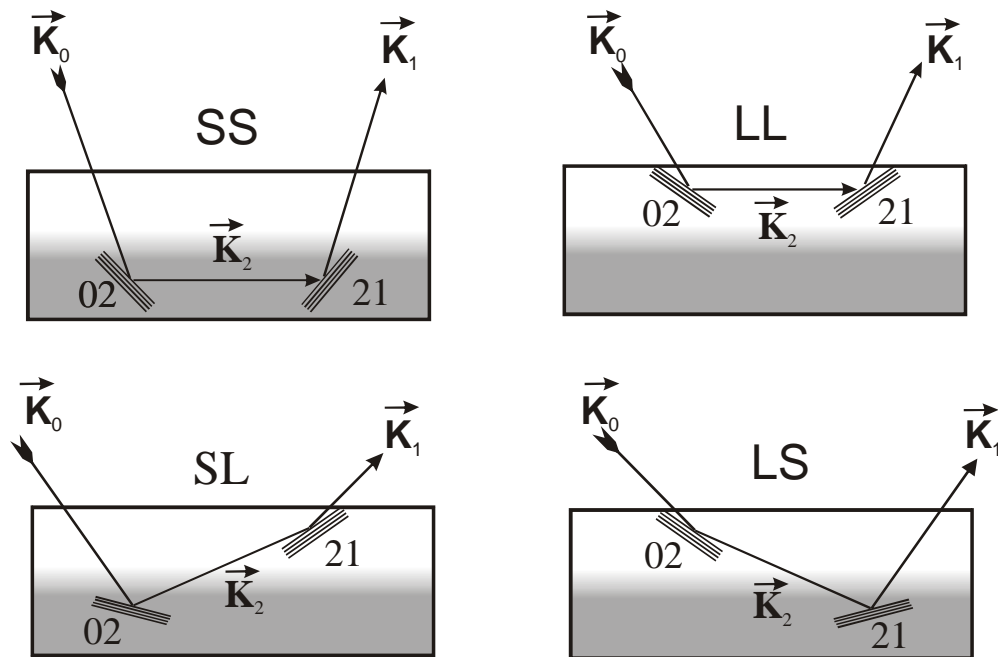


Figura 2.8 – Possíveis caminhos dos feixes secundários da difração múltipla envolvendo planos secundários 02 e de acoplamento 21.

No caso das junções rasas de B em Si obtidas pelo processo de implantação iônica, não existem camadas epitaxiais com interfaces bem definidas com distorção apenas em um parâmetro de rede. Na verdade, existe um gradiente de tensão que origina as várias regiões distorcidas ou tensionadas dentro do cristal, uma vez que os íons são acelerados para dentro do cristal quase perpendicularmente e perdem energia através das colisões até pararem. Portanto, o cristal pode sofrer deformações em todas as

direções possíveis no plano da superfície e por isso mesmo, foi feita a suposição de que a deformação ocorrida nos parâmetros de rede paralelos ( $a$  e  $b$ ) e no parâmetro de rede perpendicular ( $c$ ) à superfície, dentro da região implantada, segue a seguinte condição  $a = b \neq c$ . O valor do parâmetro de rede perpendicular  $c$  foi obtido a partir das curvas de rocking.

## 2.8 Indexação de um Diagrama Renninger

A indexação de uma varredura Renninger significa a determinação das posições angulares de todas as reflexões secundárias possíveis, que são medidas. Para uma radiação incidente com comprimento de onda  $\lambda$ , a indexação é feita calculando-se o ângulo azimutal  $\phi$  que o cristal deve ser girado, a partir de uma origem pré-fixada  $\phi_0$ . Usa-se normalmente, como referência para a indexação um vetor ( $\vec{K}_{0\perp}$ ) perpendicular ao vetor ( $\vec{H}_0$ ), que é normal aos planos primários (superfície do cristal) e no sentido contrário ao da projeção do vetor de onda incidente ( $\vec{K}_0$ ), representado na Figura 2.9; a posição de ( $\vec{K}_{0\perp}$ ) indicada é tomada como a origem da rotação, isto é,  $\phi=0$ .

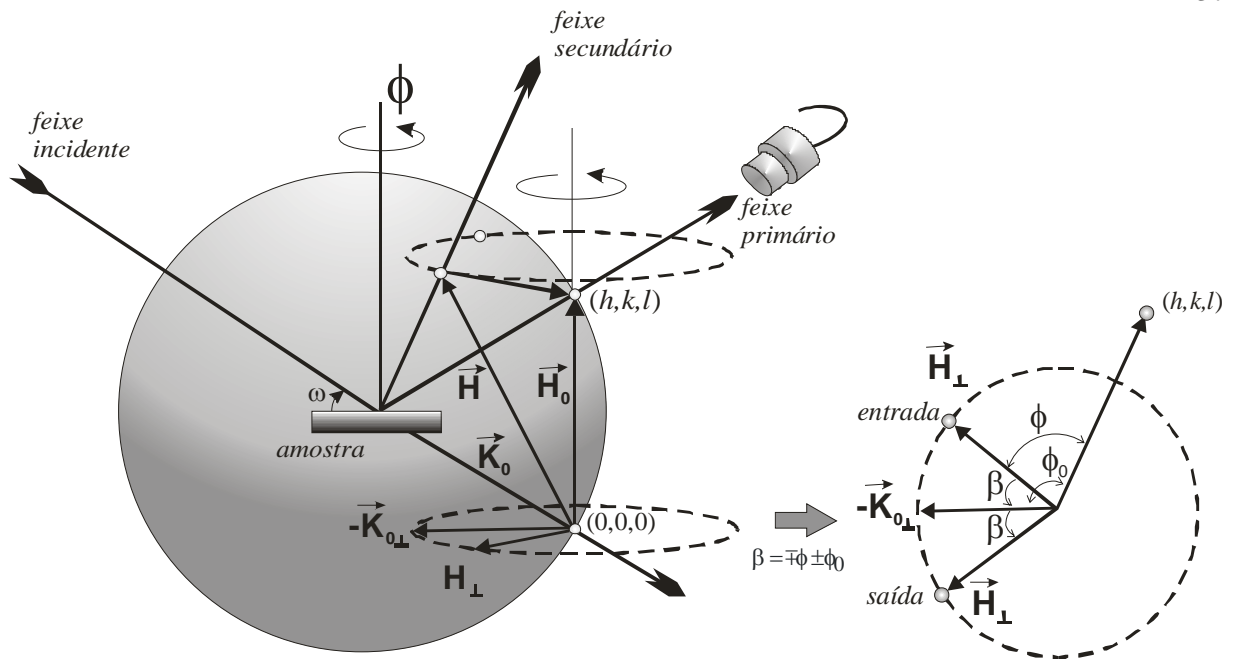


Figura 2.9 - Representação de um caso de três feixes de difração múltipla, mostrando os vetores utilizados para determinar a posição do pico.

A posição de um pico de DM, no diagrama Renninger, correspondente a um dado plano secundário  $(h_s, k_s, l_s)$ , pode ser determinada em termos do ângulo  $\beta = \mp\phi \pm \phi_0$  ( $\pm \phi_0$  corresponde a entrada e saída do nó secundário recíproco na esfera de Ewald), mostrado no detalhe da Figura 2.9, que é a projeção dos vetores no plano equatorial, onde  $\phi_0$  é o ângulo entre o vetor secundário e o plano de incidência primário, medido nesse plano. As reflexões secundárias que apresentam valores pequenos de  $\beta$  possuem alta sensibilidade para detecção de pequenas deformações da rede cristalina, pois elas acarretam grande variação na posição angular dos picos correspondentes no diagrama Renninger. Isto se deve a geometria envolvida na difração dessas reflexões, ou seja, o nó secundário deve estar tangenciando a esfera de Ewald numa condição limite para o espalhamento.

Usando a Figura 2.9, a posição<sup>98</sup> do pico secundário numa varredura Renninger é dada por:



$$\cos\beta = \frac{-\vec{H}_\perp \cdot \vec{K}_{0\perp}}{|\vec{H}_\perp| \cdot |\vec{K}_{0\perp}|}, \quad (2.16)$$

onde

$$\vec{H} = \vec{H}_{//} + \vec{H}_\perp \Rightarrow \vec{H}_\perp = \vec{H} - \vec{H}_{//} = \vec{H} - \left( \vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{H_0^2} \right) \vec{H}_0 \quad (2.17)$$

e

$$\vec{K}_0 = \vec{K}_{0//} + \vec{K}_{0\perp} \Rightarrow \vec{K}_{0\perp} = \vec{K}_0 - \vec{K}_{0//} = \vec{K}_0 + \frac{\vec{H}_0}{2} \quad (2.18)$$

são as projeções do vetor secundário  $\vec{H}$  e do vetor de onda  $\vec{K}_0$  no plano perpendicular ao vetor primário  $\vec{H}_0$ .

Substituindo as equações (2.17) e (2.18) na equação (2.16), temos:

$$\cos\beta = \frac{-\vec{H} \cdot \vec{K}_0 - \vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{2} + \left( \vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{H_0^2} \right) \vec{H}_0 \cdot \vec{K}_0 + \vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{2}}{\sqrt{\left( H^2 - H_{//}^2 \right) \left( \frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_0^2}{4} \right)}} \quad (2.19)$$

Ainda da Figura 2.9 temos que

$$\bullet \vec{H} \cdot \vec{K}_0 = \frac{-H^2}{2} \quad \bullet \vec{H}_0 \cdot \vec{K}_0 = \frac{-H_0^2}{2} \quad \bullet \beta = \mp\phi \pm \phi_0 \quad (2.20)$$

Logo, para um dado plano  $(h k \ell)$ , o ângulo  $\beta$  que define a posição do pico, é dado por:

$$\cos \beta = \cos(\mp \phi^{hkl} \pm \phi_0) = \frac{1}{2} \frac{H^2 - \vec{H} \cdot \vec{H}_0}{\sqrt{H^2 - \left( \frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_0}{\vec{H}_0^2} \right) \cdot \vec{H}_0} \cdot \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_0^2}{4}}} \quad (2.21)$$

Escolhendo um vetor de referência  $\vec{K}_{0\perp}$  perpendicular ao vetor  $\vec{H}_0$  determinamos o ângulo  $\phi_0$  da seguinte maneira:

$$\cos(\phi_0) = \frac{\vec{H} \cdot \vec{K}_{0\perp}}{\sqrt{\left( H^2 - \vec{H}_{//}^2 \right) \vec{K}_{0\perp}^2}}. \quad (2.22)$$

A partir dessas equações foi desenvolvido um programa (MNCB) que requer como dados de entrada, os parâmetros de rede do cristal, o comprimento de onda da radiação incidente, a direção primária e a direção de referência, para gerar uma tabela em que a indexação das reflexões secundárias e de acoplamento com suas correspondentes posições angulares são ordenadas em valores angulares. Também aparecem os valores para o ângulo  $\beta$  de cada secundária.

## 2.9 O Modelo de Cristais Quase-Perfeitos

Um monocristal é considerado perfeito se a sua estrutura é regular e perfeitamente uniforme em toda a sua extensão. Um cristal real geralmente apresenta muitas imperfeições devidas a defeitos da rede cristalina. Darwin<sup>99</sup> propôs um modelo para cristais reais que supõem que o cristal seja formado por pequenas regiões perfeitas chamadas blocos mosaicos e os cristais que obedecem este modelo são chamados de cristais mosaicos. O modelo do cristal mosaico é a “idealização do cristal imperfeito”. Isto significa que ele é formado por cristalitos que são tão pequenos que a extinção primária dentro de um cristalito pode ser negligenciada. Estes blocos mosaicos

têm uma distribuição de orientação  $W$  tão estreita que o número de cristalitos com orientação dentro de um range angular  $\pm\eta$  é tão grande que a função de distribuição através do cristal pode ser tratada como contínua. Esta função de distribuição é normalmente assumida como uma gaussiana

$$W(w) = \frac{1}{\eta\sqrt{2\pi}} e^{(-w^2/2\eta^2)} \quad (2.23)$$

onde  $\eta$  é denominado largura mosaico e pode ser expresso como  $\eta = \frac{f}{2\sqrt{2\ln(2)}}$  e

$f$  é a largura a meia altura da distribuição  $W(w)$ . Portanto quanto menor o  $\eta$ , mais perfeito o cristal. Porém, a necessidade de analisar a intensidade difratada por cristais quase perfeitos promoveu o desenvolvimento de um outro método de análise baseado nos casos BSD da difração múltipla de raios-X, e que utiliza um modelo que é intermediário entre o modelo para cristais altamente perfeitos e os idealmente imperfeitos.

No modelo de cristal imperfeito, constituído de pequenos blocos mosaicos, cada um representando um pequeno cristal perfeito, o processo de difração múltipla ocorre envolvendo vários blocos, como se observa na Figura 2.10.(a). Essa difração se dá, portanto, entre blocos, é incoerente e deve ser tratada pela teoria cinemática da difração de raios-X. Por outro lado, para cristais quase perfeitos, em que as regiões difratantes são perfeitas e consideradas suficientemente grandes para que o processo de difração múltipla ocorra dentro de um só bloco, ocorre um espalhamento intrablocos, que é coerente e que, portanto, é tratado pela teoria dinâmica de difração de raios-X, como mostra a Figura 2.10.(b).

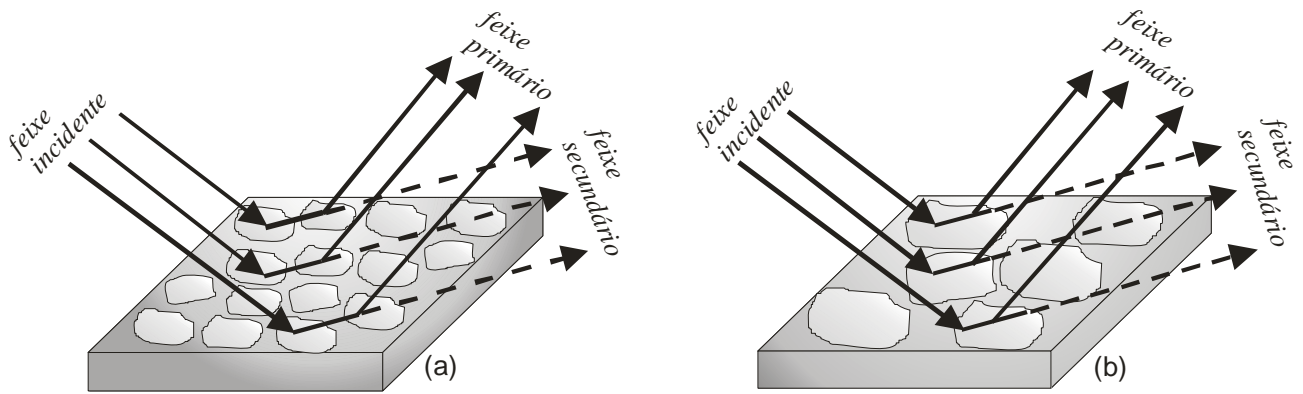


Figura 2.10 - Processos de transferência de energia entre o feixe incidente e o feixe secundário no fenômeno de DM, para os modelos de cristal: mosaico (a) e quase perfeito (b).

Em geral, devido ao avanço tecnológico da preparação dos materiais semicondutores, eles podem ser enquadrados dentro do modelo de quase perfeitos, pois apresentam uma boa perfeição cristalina. Sendo assim, a condição de difração simultaneamente satisfeita por uma ou mais famílias de planos atômicos dentro do cristal, quando o feixe secundário é de superfície, torna-se extremamente útil para se obter informação da superfície.

No caso de cristais mosaicos, a desorientação entre os blocos segue uma distribuição gaussiana isotrópica.<sup>100</sup> Considerando ainda que o feixe secundário BSD é re-espalhado pelos planos de acoplamento na direção do feixe primário, acarretando em duas reflexões nesses planos, obtém-se a seguinte expressão para a intensidade (potência) do pico da DM:

$$P_{DM} = (Q_{DM} - Q_P) \cdot e^{-\frac{(\Delta\omega_{02})^2}{2\eta^2}} \cdot e^{-\frac{(\Delta\omega_{21})^2}{2\eta^2}} + Q_P \quad 2.24$$

onde:

•  $e \frac{(\Delta\omega_{02})^2}{2\eta^2}$  é o termo que representa o número de blocos mosaicos que contribuem para a transferência de potência do feixe incidente para o feixe secundário

•  $e \frac{(\Delta\omega_{21})^2}{2\eta^2}$  é o termo que relaciona os blocos mosaicos que contribuem para a troca de potência entre os feixes secundário e primário;

•  $Q_{DM}$  é a intensidade do pico na condição de DM;

•  $Q_P$  é a intensidade da reflexão primária fora da condição de DM. Os valores  $Q_{DM}$  e  $Q_P$  são obtidos diretamente da varredura Renninger;

•  $\omega$ ,  $\omega_{02}$  e  $\omega_{21}$  são os ângulos de Bragg, das reflexões primárias, secundárias e de acoplamento, respectivamente, numa condição de DM, mostradas na Figura 2.5 e finalmente

•  $\Delta\omega_{ij}$  é o desvio angular a partir da condição de DM da reflexão com vetor recíproco  $\vec{H}_{ij}$ .

Estes desvios são calculados pela seguinte equação:

$$\Delta\omega_{ij} = \arcsen\left(-\lambda \frac{\vec{K}_i \cdot \vec{H}_{ij}}{|\vec{H}_{ij}|}\right) - \omega_{ij}^B \quad 2.25$$

onde a direção do feixe secundário é dada por  $\vec{K}_2 = \vec{H} + \vec{K}_0$ . Obtemos a dependência de  $\omega_{02}$  e  $\omega$  com a direção do feixe incidente, equação 2.25. Na equação 2.24 o desvio padrão da distribuição Gaussiana (largura mosaico  $\eta_{//}$ ) está relacionado com a

perfeição cristalina na direção paralela à superfície, ou seja, no próprio plano da superfície, como já foi dito.

Para os dados de entrada do programa é necessário entrar com os seguintes valores obtidos nas varredura Renninger:  $Q_{DM}$  e  $Q_P$ , parâmetros da célula unitária do cristal analisado, índices de Miller das reflexões primárias e secundárias, comprimento de onda e divergência da radiação incidente, ângulo de incidência  $\omega$  e passo utilizado no motor para a varredura durante as experiências. O ajuste do perfil do pico BSD fornecerá o valor da largura mosaico ( $\eta_{//}$ ) e a sua posição angular, o parâmetro de rede ( $a_{//}$ ) da camada, ambos na direção paralela à superfície da amostra, com grande precisão devido a extrema assimetria envolvida. O parâmetro de rede de  $a_{\perp}$  é um dado de entrada obtido da curva de rocking simétrica

A eficiência do ajuste é obtida a partir da concordância entre o pico BSD experimental obtido e o calculado com o programa<sup>101</sup>. Para garantir o melhor ajuste o programa ainda calcula o fator de confiança FC, definido por

$$FC = 100 \frac{\sum I_{\text{exp}} |I_{\text{calc}} - I_{\text{exp}}|}{\sum I_{\text{exp}}^2} \% \quad (2.26)$$

Isto significa que o programa calcula a diferença ponto a ponto entre a intensidade medida e a ajustada, onde  $I_{\text{exp}}$  é o valor da intensidade experimental e  $I_{\text{calc}}$  representa a intensidade a partir do programa de ajuste.

## 2.10 Mapeamento da condição BSD - MBSD

Como já discutido, a DM possui alguns casos especiais como os casos de extrema assimetria em que o feixe secundário é refletido paralelamente à superfície da amostra, ou seja, o nó secundário toca a esfera de Ewald no seu plano do equador, gerando um feixe secundário que se propaga sob essa condição. Os feixes BSD transportam informações sobre a superfície da amostra ou mesmo sobre as interfaces

em estruturas heteroepitaxiais<sup>102</sup>, uma vez que a superfície do substrato é a própria interface camada/substrato. O mapeamento do caso especial de 3-feixes, caso BSD, fornece informação sobre a superfície da amostra bem como o regime de espalhamento envolvido, cinemático ou dinâmico. No cristal quase perfeito (composto por blocos mosaicos grandes) temos o espalhamento dinâmico, os blocos são grandes o bastante para permitir acoplamento entre os feixes múltiplos difratados intrablocos; já no caso de cristais imperfeitos (blocos mosaicos pequenos) o espalhamento é cinemático.

Através do mapeamento BSD (MBSD)<sup>103</sup>, notamos que quando a largura à meia altura  $\omega$  ( $W\omega$ ) é menor que a largura à meia altura  $\phi$  ( $W\phi$ ), temos o regime de espalhamento dinâmico, ou seja, a partir da visualização direta do MBSD podemos dizer o tipo do regime de espalhamento e a perfeição cristalina da amostra.

Este método faz uso de varreduras  $\omega:\phi$  para mapear a condição de difração múltipla em um caso de três feixes (incidente, primário e secundário), onde  $\omega$  é o ângulo de incidência.<sup>57</sup>

---

## **3 Experimental**

### 3.1 Amostras Implantadas

#### 3.1.1 Implantação de íons de $\text{Si}^{+29}$ em GaAs(001)

Todas as implantações foram realizadas no Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da Unicamp, em um implantador da Eaton, modelo GA-4204, para correntes médias e energias na faixa de 20 a 200 keV. Trata-se de um equipamento comercial para uso em linha de produção, altamente automatizado, para minimizar erros humanos na operação da máquina e nos processos de implantação propriamente ditos.

As amostras do conjunto Dose-D são “lâminas” (“wafer”) de GaAs(001), que foram submetidas à implantação de íons de silício ( $\text{Si}^{29+}$ ) com diferentes doses implantadas, mantendo fixa a energia de implantação em 50 keV, conforme tabela 3.1. Para este conjunto, a densidade média de corrente de implantação utilizada foi de  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Este conjunto apresenta amostras com doses entre  $10^{14}$  e  $10^{15}$  íons/ $\text{cm}^2$ , e que nos



permitirá conclusões mais sólidas a respeito dos efeitos da dose na implantação iônica, particularmente o ponto de relaxação da rede da matriz. As amostras foram analisadas antes e após o tratamento térmico feito em forno convencional sob as seguintes condições: fluxo de nitrogênio em 2ℓ/min, T=950° C durante 10 minutos com o cuidado necessário para manter o As.

*Tabela 3.1 - Identificação das amostras do conjunto D: Si<sup>+29</sup> em GaAs(001).*

Amostras	Energia (keV)	Densidade de Corrente (μA/cm <sup>2</sup> )	Tempo de Recozimento (min @950°C)	Dose (x10 <sup>13</sup> íons/cm <sup>2</sup> )
D <sub>.5</sub>	50	10	10	0,5
D <sub>5</sub>				5
D <sub>10</sub>				10
D <sub>30</sub>				30
D <sub>50</sub>				50
D <sub>70</sub>				70
D <sub>100</sub>				100
D <sub>500</sub>				500

### 3.1.2 Implantação de B<sup>+11</sup> em Si(001) pré-amorfidado com F<sup>+19</sup>

As amostras dos conjuntos denominados F e N são lâminas de Si(001) que foram submetidas à pré-implantação iônica de flúor (F) seguida da implantação de íons de B. A pré-implantação do F foi feita a fim de controlar a profundidade das junções, retardando assim a difusão do B que é um íon leve.

Para o conjunto F realizou-se a implantação iônica de flúor (F) em silício com diferentes energias, a fim de variar o alcance projetado destes em relação ao B implantado posteriormente. As energias foram determinadas a partir da simulação

utilizando o código TRIM<sup>104</sup>, (“Transport of Ions in Matter”) que usa o método de Monte Carlo para calcular a trajetória de íons dentro de um alvo, levando em consideração a energia transferida para cada átomo no alvo. Com isso foram determinadas três energias diferentes para a implantação de F:

- a 25 keV tal que o alcance do B fique contido no alcance do F;
- a 50 keV, para que o alcance do B fique próximo da interface cristal-amorfo;
- a 100 keV, para a interface cristal-amorfo ficar mais distante do alcance do B.

Pretendemos com isso, verificar a influência da posição da interface cristal-amorfo (c-a) na formação das junções rasas de B. A dose utilizada para o F foi suficiente para garantir a amorfização do silício para todas as energias. As implantações de B foram realizadas mantendo constantes a energia e a dose. As amostras sofreram recozimento térmico rápido (RTP) a vários intervalos de tempo. O conjunto implantado a 50 keV apresentou o melhor perfil de difusão do B (visto por microsonda - SIMS) com relação aos outros conjuntos preparados. Este resultado levou à preparação de dois novos conjuntos, denominados de N<sub>10</sub> e N<sub>20</sub>, que foram produzidos a partir do conjunto F<sub>50</sub>. Eles foram implantados com a mesma dose e energia de F<sub>50</sub>, e densidades de corrente de 10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  e 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para o feixe de F, a fim de possibilitar o estudo do efeito deste parâmetro de implantação na criação de defeitos mais estáveis. Estes conjuntos também sofreram recozimento térmico rápido a diferentes intervalos de tempo. A identificação das amostras e as condições de implantação são resumidas na tabela 3.2. O tratamento térmico foi feito no sistema RTP do CCS/UNICAMP, após o processo de limpeza RCA e a potência máxima foi obtida em atmosfera de nitrogênio (2ℓ/s).

Tabela 3.2 - Identificação das amostras do conjunto F e N, nas quais o B<sup>+11</sup> é implantado em Si(001) após a pré-amorfização com íons de F<sup>+19</sup>.

Amostras	Energia (keV)		Dose (íons/cm <sup>2</sup> )		Densidade de Corrente (μA/cm <sup>2</sup> )	T=960°C RTP (s)								
	F	B	F	B										
F <sub>25</sub>	25	10	2 x 10 <sup>15</sup>	5 x 10 <sup>14</sup>	10	como implantada								
F <sub>25A</sub>						10								
F <sub>25B</sub>						20								
F <sub>25C</sub>						30								
F <sub>50</sub>	50					10	2 x 10 <sup>15</sup>	5 x 10 <sup>14</sup>	10	como implantada				
F <sub>50A</sub>										10				
F <sub>50B</sub>										20				
F <sub>50C</sub>										30				
F <sub>100</sub>	100									10	2 x 10 <sup>15</sup>	5 x 10 <sup>14</sup>	10	como implantada
F <sub>100A</sub>														10
F <sub>100B</sub>														20
F <sub>100C</sub>														30
N <sub>10</sub>	50	10	2 x 10 <sup>15</sup>	5 x 10 <sup>14</sup>	10									como implantada
N <sub>10A</sub>														20
N <sub>10B</sub>														30
N <sub>10C</sub>														35
N <sub>10D</sub>			40											
N <sub>20</sub>			50	10	2 x 10 <sup>15</sup>	5 x 10 <sup>14</sup>	20	como implantada						
N <sub>20A</sub>								20						
N <sub>20B</sub>								30						
N <sub>20C</sub>								35						
N <sub>20D</sub>								40						

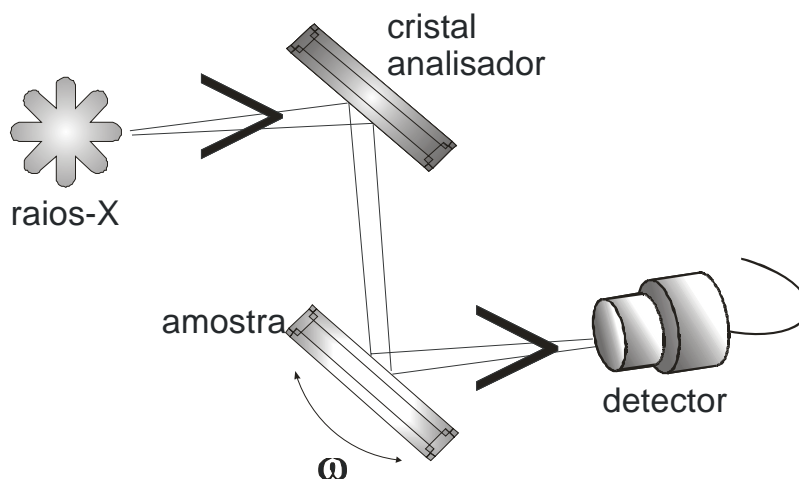
## 3.2 Geometrias Experimentais

As experiências com as técnicas de difração de raios-X foram realizadas no LDRX, IFGW, UNICAMP e no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS.

Duas geometrias estão instaladas em um gerador de raios-X de feixe divergente fabricado pela Rigaku (modelo Microflex) com foco efetivo de  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ . Em uma das janelas do equipamento são obtidas as curvas de rocking (RC) utilizando um sistema de duplo cristal esquematizado na Figura 3.1. Este sistema foi implementado através da adaptação de uma câmara comercial para topografias utilizando o método de Lang (transmissão), que possui uma precisão mecânica muito boa no ajuste do ângulo de Bragg, e translação com estabilidade mecânica. Como monocromador, utilizamos um cristal de GaAs(001) com muito boa qualidade cristalina, fornecendo assim, radiação monocromática com resolução suficiente para a realização de medidas de RC. Quando necessário mais alta resolução, utilizamos uma geometria não dispersiva e paralela (+ -), em que a reflexão (004) é alinhada no monocromador e também na amostra. Para as RC o sistema de duplo cristal ainda pode trabalhar tanto na montagem paralela (+ -) como na antiparalela (+ +) devido ao ajuste angular da amostra na câmara topográfica de Lang. Cabe ressaltar que as modificações na câmara de Lang foram realizadas de modo a resguardar suas características originais, i.e., pode-se sempre restabelecer a geometria da câmara original. A radiação  $\text{CuK}\alpha$  do gerador é monocromatizada por um cristal de GaAs com grande perfeição cristalina, alinhado na reflexão (004), para as medidas com a matriz de GaAs.

Embora tenhamos utilizado apenas nas medidas iniciais do trabalho a geometria adaptada na janela oposta à anterior para difração múltipla de raios-X, vamos também descrevê-la aqui, como ilustração da possibilidade de realizar essas medidas no LDRX. A geometria é constituída de um longo tubo colimador de 115 cm, evacuado por uma bomba mecânica. Na saída do colimador, o feixe de raios-X apresenta uma divergência horizontal e vertical da ordem de 1 minuto de arco, mas variável por substituição de uma fenda circular de saída. O feixe incide na amostra a ser analisada, que está montada em uma cabeça goniométrica, no centro de um goniostato de círculo completo

da Rigaku. Os quatro graus de liberdade do goniostato: amostra ( $\omega$ ), detector ( $2\omega$ ) e posicionamento da amostra em relação ao plano de incidência do feixe ( $\chi$  e  $\phi$ ), além dos dois arcos e duas translações da cabeça goniométrica, permitem o preciso alinhamento da amostra no feixe de raios-X. A baixa divergência no plano vertical é um requisito fundamental para as experiências com DM.



*Figura 3.1 - Esquema da montagem experimental (gerador de raios-X de feixe divergente) usada nas curvas de rocking no LDRX.*

Também foram feitas curvas de rocking no LAS (Laboratório Associado de Sensores), do INPE, São José dos Campos, SP, em um difratômetro X'Pert MRD Phillips, com tubo de cobre e monocromador de 4 reflexões em cristais Ge[220] do tipo channel-cut, além de cristal analisador, também channel-cut Ge [220], esquematizado na Figura 3.2.

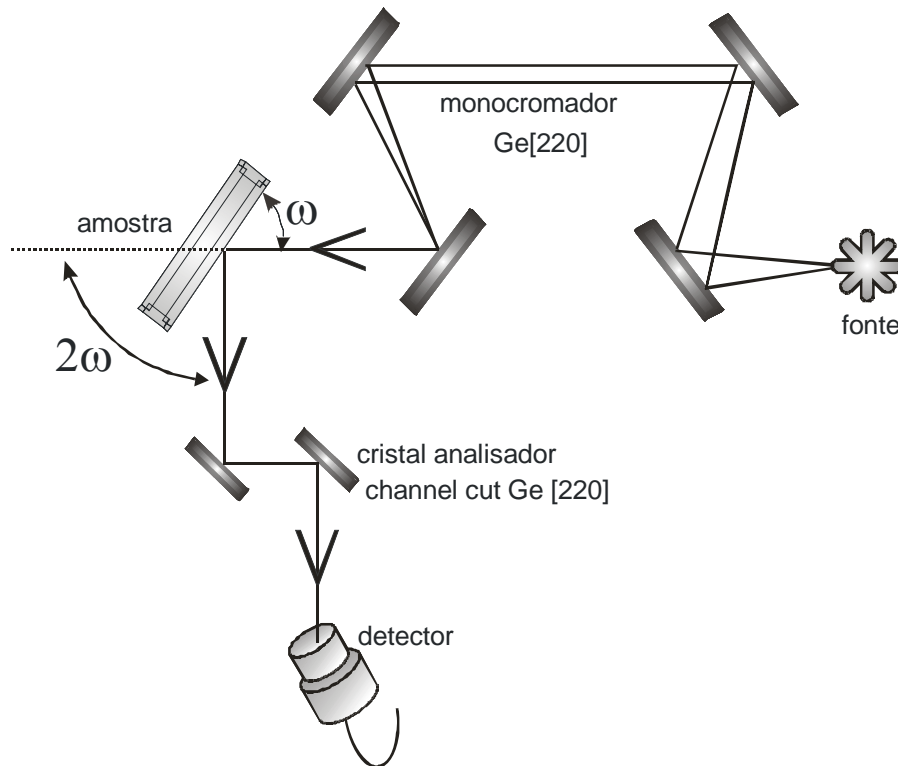


Figura 3.2 - Esquema de montagem experimental usada nas curvas de rocking INPE-LAS.

Algumas experiências importantes com as varreduras Renninger foram realizadas no LDRX, IFGW, UNICAMP em um difratômetro para monocristais da Siemens, modelo P4, esquematizado na Figura 3.3. Este difratômetro foi modificado com a inclusão de um longo colimador de 175cm, cujo interior é preenchido com gás hélio de forma a diminuir a absorção pelo ar. O feixe de raios  $-X$  é gerado por um tubo de difração com ânodo de cobre, dispostos numa geometria tal que incide na amostra com divergência efetiva de  $149''$  na horizontal e  $107''$  na vertical, de forma a possibilitar as experiências de DM, uma vez que a baixa divergência no plano vertical, como já dissemos, é um requisito fundamental para as experiências com DM. É importante citar que temos os mesmos quatro graus de liberdade, agora automatizados, e também, a cabeça goniométrica. O posicionamento preciso do cristal pode ser feito nos eixos  $\theta$  e  $\phi$ ,  $0,0008^\circ$  e  $0,005^\circ$ , respectivamente.

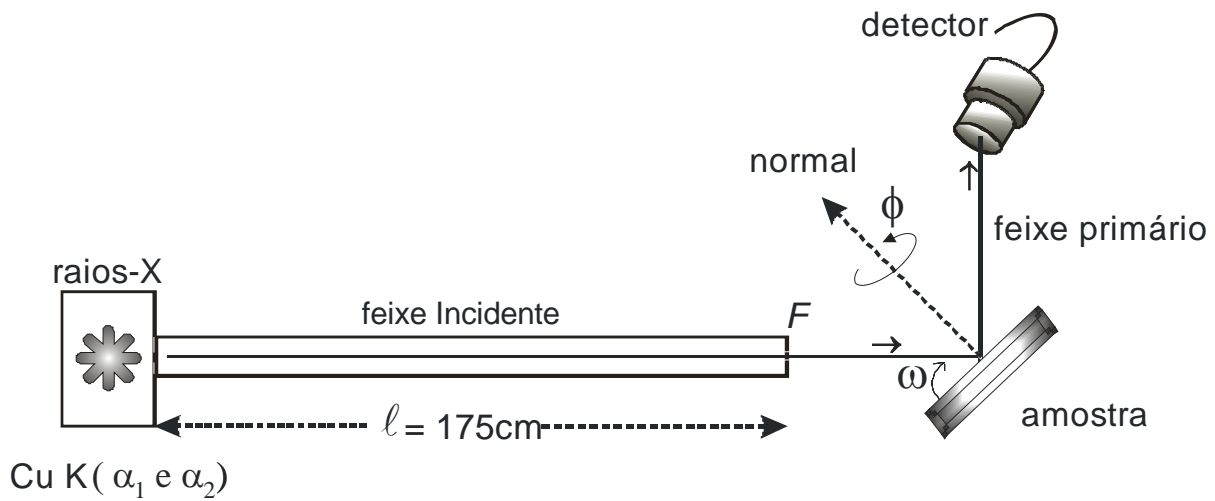


Figura 3.3 - Esquema da montagem experimental do LDRX l usada nas varreduras Renninger.

Todos os mapeamentos  $\omega:\phi$  apresentados nesta tese, são medidas de difração que exigem alta resolução (baixa divergência no plano horizontal e vertical com relação ao feixe incidente), além de alta intensidade, e por isso mesmo, foram realizados com radiação síncrotron na estação XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) Campinas, SP. Geralmente utilizamos passos de  $0,0012^\circ$  nas duas direções analisadas e a matriz obtida tem 10.000 pontos.

A estação XRD1 opera na faixa de raios-X (2 a 12 KeV @1,6 A), e é utilizada em estudos de tensões residuais e texturas, análise química de traços e mapeamento de composição química, propriedades estruturais de mono e policristais, multicamadas e camadas finas. Para permitir as medidas de DM nesta estação, algumas modificações foram necessárias, como por exemplo, a adição de um difratômetro Hubber 3 eixos ( $\omega, \phi$  e  $2\theta$ ) que foi fixado em uma mesa que possibilita a rotação entre  $0$  e  $90^\circ$  no eixo  $\chi$  em torno da direção do feixe primário. Na verdade, esta rotação foi implantada<sup>105</sup> para o estudo do efeito da polarização nas varreduras Renninger. Nesta geometria é possível trabalhar com passos de  $0,0002^\circ$  e  $0,0005^\circ$  em  $\omega$  e  $\phi$ , respectivamente, e pode-se realizar técnicas convencionais de curvas de rocking (varreduras  $\omega$ ) e mapeamento do espaço recíproco (varreduras  $\omega:2\theta$ ). Além destas técnicas, as varreduras Renninger

(varreduras  $\phi$ ) e mapeamento BSD (varreduras  $\omega:\phi$ ) são igualmente possíveis. Os elementos giratórios ( $\omega, \phi$  e  $2\theta$ ) possuem alta resolução e foram desenvolvidos para possibilitar o uso do goniômetro em direções verticais e horizontais. Desta forma, experimentos de difração utilizando radiação síncrotron na estação XRD1 podem ser executados com a vantagem de escolha de polarização linear que varia de  $0^\circ$  a  $90^\circ$  com respeito ao ângulo de incidência do difratômetro. Na tabela 3.3 há um resumo das características relevantes da estação XRD1, e a configuração de trabalho usou um espelho sagital e um monocromador de cristal de Si (111) channel-cut.

*Tabela 3.3 - Características da estação XRD do LNLS*

Fonte de Radiação	Ímã defletor D13 ( $4^\circ$ ), $s y = 0,263\text{mm}$ , fluxo da amostra: $2 \times 10^9$ fótons/s.mrad @ 8keV
Monocromador	Dois (2C)(1) e quatro (4C)(2) cristais com saída constante; faixa de energia: Si(111) ( $2d=6,271\text{Å}$ ) : 3,300 – 18,500keV, Ge(111) ( $2d=6,53\text{Å}$ ) : 1,920 – 15keV
Sistema Focalizante	Focalização sagital (10mrad) por curvatura elástica do segundo cristal (2C)
Goniometria	Difratometria de múltiplos eixos (monocristais e multicamadas) e difratometria $\theta - 2\theta$ (policristais)
Detectores	Cintilador, detector pin-diode, câmara de ionização, detector rápido



Nos nossos períodos de trabalho na estação, o comprimento de onda escolhido ficou próximo da borda de absorção do Ni, com pequenas variações normais, o que possibilitou a interpretação de todas as medidas sem nenhum prejuízo.

A concentração de íons em função da profundidade foi determinada através da técnica de SIMS (Espectroscopia de Massa de Íon Secundário) no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD), IFGW, UNICAMP. Foram medidos os perfis em profundidade para o B e para o F antes e após o recozimento para verificar o comportamento dos dopantes. Foi utilizado um feixe de  $O_2^+$  com energia de 3 keV e ângulo de incidência de  $45^\circ$ .

---

## 4 Resultados

### 4.1 Curvas de Rocking para GaAs(001) implantado com íons Si<sup>+29</sup>

Uma série de curvas de rocking em geometria de alta resolução foram feitas na estação XRD1 e no LDRX para o conjunto de amostras acima identificadas (antes e após o tratamento térmico). As medidas foram feitas para as reflexões simétricas (004) e, em alguns casos, também medimos a reflexão (002), pois esta última seria a utilizada nas varreduras Renninger. Quanto às assimétricas, foram medidas as reflexões (115) e (224) no sistema de duplo cristal.

Neste trabalho utilizamos para as regiões implantadas dentro da amostra, o modelo aproximado de “camadas epitaxiais” em semicondutores, e por esta razão, utilizaremos o procedimento análogo ao da análise de parâmetros de rede em camadas epitaxiais semicondutoras, i.e., a interpretação das curvas de rocking para reflexões simétricas e assimétricas obtidas nesses sistemas semicondutores. Este procedimento inclui a determinação da variação do parâmetro na direção de crescimento da camada,

ou seja, direção perpendicular à interface camada/matriz, assim como, também na direção paralela à interface.

Para a amostra implantada com menor dose, as curvas de rocking revelam os efeitos da implantação, que é a ocorrência de tensão na rede da matriz, através do alargamento assimétrico do pico do GaAs. Isto confirma a formação de regiões implantadas na sub-superfície da amostra. Para as demais amostras nas quais a dose vai aumentando, os resultados mostram claramente a presença de várias regiões implantadas, que neste caso já contribuem com picos separados à esquerda do pico da matriz. Na Figura 4.1 mostramos os casos extremos, trabalhando a 50keV, para a (a) menor ( $0,5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>) e (b) a maior dose de implantação ( $500 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>) sem tratamento térmico, ou seja, medida feita nas amostras como implantadas.

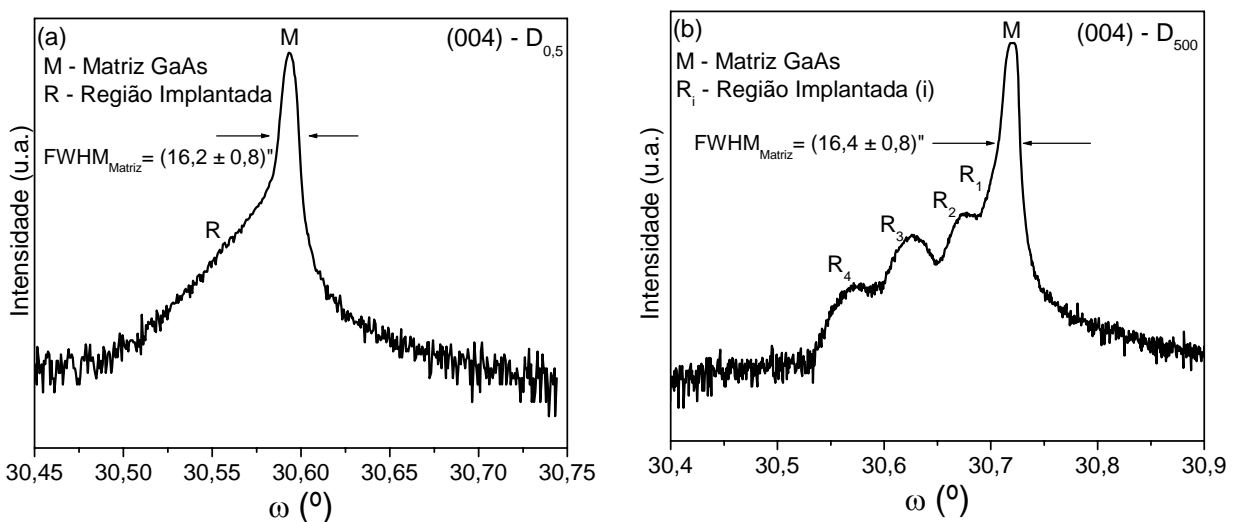


Figura 4.1 - Curvas de rocking obtidas com a reflexão (004) para as amostras como implantadas  $D_{0,5}$  (a) e  $D_{500}$  (b), na estação XRD1, LNLS ( $\lambda=1,43807\text{\AA}$  /  $E=8,5902$  keV).

Destas medidas obtemos duas informações importantes: (i) o parâmetro de rede perpendicular das regiões implantadas ( $a_{\perp}$ ), obtido através da separação angular entre os picos das regiões implantadas ( $R_i$ ) e da matriz ( $M$ ) e (ii) o comportamento da largura à meia altura (FWHM) da matriz com o incremento da dose, como mostra o gráfico da Figura 4.2. Os resultados são importantes para a caracterização das amostras e

formam a base para a análise das varreduras Renninger de onde vamos obter o parâmetro de rede paralelo ( $a_{//}$ ), além de algumas informações sobre o processo de implantação. Estes resultados encontram-se na tabela 4.1 (pg. 63).

O gráfico FWHM x Dose mostrado na Figura 4.2, permite confirmar as interpretações do comportamento esperado de alargamento do pico da matriz até um valor crítico da dose, após o qual, abruptamente a rede da matriz relaxa e volta a ter larguras comparáveis à do GaAs, como consequência da formação de uma rede cristalina implantada com parâmetro de rede ligeiramente diferente. Este comportamento pode ser explicado para doses elevadas como sendo o efeito de uma intensa amorfização no fundo da camada implantada que impede os íons subsequentes que bombardeiam a rede, criem “cascatas” de defeitos que venham a modificar acentuadamente o GaAs matriz. Com isso, a rede torna-se mais imune a modificações, mantendo uma boa perfeição cristalina.

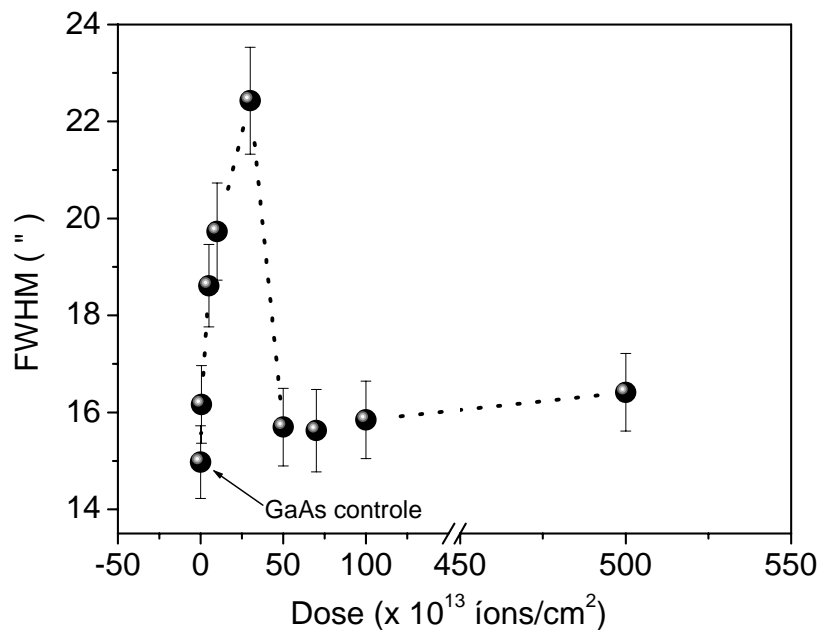


Figura 4.2 – Análise da FWHM em função da dose de implantação para o GaAs matriz na reflexão (004) antes das amostras sofrerem tratamento térmico. Medidas realizadas na XRD1 com  $\lambda=1,43807\text{\AA}$  /  $E=8,5902\text{ keV}$

Para as amostras após o tratamento térmico, as curvas de rocking deixam de exibir os picos de contribuição das regiões implantadas, e apenas o pico referente à matriz é visualizado, contudo um pouco mais largo do que o do GaAs utilizado como controle. Este comportamento é o esperado, e reflete a minimização da concentração de defeitos com a temperatura e “ativação” dos íons implantados. Duas curvas de rocking para a amostra  $D_{100}$  ( $100 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>), utilizando o mesmo intervalo de varredura são mostradas na Figura 4.3, para (a) antes e (b) após o tratamento térmico, e que mostram este efeito.

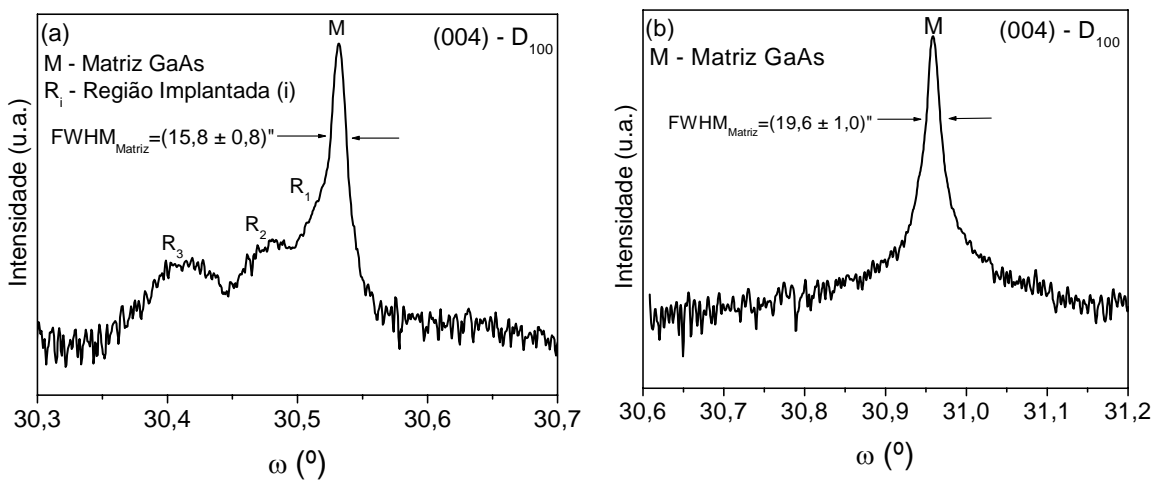


Figura 4.3 - Curvas de rocking obtidas na direção (004) na estação XD1, LNLS antes(a) e após o tratamento térmico para a amostra  $D_{100}$  (b).  $\lambda=1,43807\text{\AA}/E=8,5902\text{keV}$  e  $\lambda=1,45186\text{\AA}/E=8,5902\text{keV}$ , respectivamente.

O comportamento da FWHM, na direção de implantação (perpendicular à superfície), como esperado, apresenta valores praticamente constantes para todas as amostras tratadas termicamente (em torno de  $20,5''$ ), ligeiramente maiores que os medidos para o GaAs antes da implantação (da ordem de  $15,0''$ ), conforme tabela 4.1 (pg. 63). Esta tensão residual é causada pela “ativação” dos íons de Si na rede do GaAs (passam a ocupar posições da rede da matriz).

## 4.2 Varredura Renninger para GaAs(001) implantado com íons Si<sup>+29</sup>

Varreduras Renninger foram medidas para a rede da matriz (GaAs) de todas as amostras implantadas e para uma pastilha de GaAs controle para fins de comparação. Também foram medidas varreduras Renninger nas posições de máximo dos picos correspondentes às regiões implantadas usando a reflexão (002), já que esta é a primária escolhida para as experiências de DM, por apresentar baixa intensidade. Com isto, torna-se mais fácil manter o alinhamento da amostra durante a varredura, e, além disso, identificar os espelhos de simetria para proceder à indexação da varredura Renninger, uma vez que fundamentalmente apenas contribuições positivas (picos) devem aparecer nesta varredura.

Para a medida é necessário um alinhamento completo no goniômetro de monocristais, utilizando-se os graus de liberdade necessários a esta operação. O ângulo de incidência  $\omega$  para a matriz ou para a região implantada é posicionado juntamente com o detector ( $2\omega$ ), e em seguida gira-se a amostra em relação à normal (002) através do eixo  $\phi$ . Durante esta varredura, aparecem picos referentes às interações múltiplas entre o feixe primário e os vários feixes secundários dentro da amostra.

As varreduras para o GaAs controle e para as amostras implantadas foram feitas em torno de dois dos espelhos de simetria do GaAs,  $\phi = 0^\circ$  e  $45^\circ$ , num intervalo de aproximadamente  $20^\circ$  em cada espelho. É importante citar que teremos duas simetrias diferentes, uma para cada tipo de espelho, uma controlada pela simetria do vetor primário e outra pela entrada e saída do nó recíproco na esfera de Ewald, através da rotação da amostra. Pela geometria da DM, desde que a reflexão primária é a (002), as reflexões com índices  $(h, k, \ell = 1)$  são reflexões de superfície (plano do equador da esfera de Ewald) e fornecem importantes informações a respeito da perfeição cristalina da amostra, no plano paralelo à superfície, e que não estão disponíveis por outras técnicas de caracterização. A Figura 4.4 (a) mostra a varredura para um cristal de GaAs controle e a Figura 4.4 (b) para a matriz de uma amostra implantada ( $D_{70}$ ). Deve-se notar, que estas varreduras são obtidas para a posição de máximo do pico da matriz e

60

da região implantada ( $R_3$ ), que estão mostrados nas curvas de rocking para cada amostra. Na varredura Renninger para uma região implantada, Figura 4.4 (c), devido ao efeito da pequena espessura (em relação à matriz), sobrevivem apenas algumas reflexões de superfície, casos BSD, cuja dependência com a espessura da camada é praticamente desprezível.

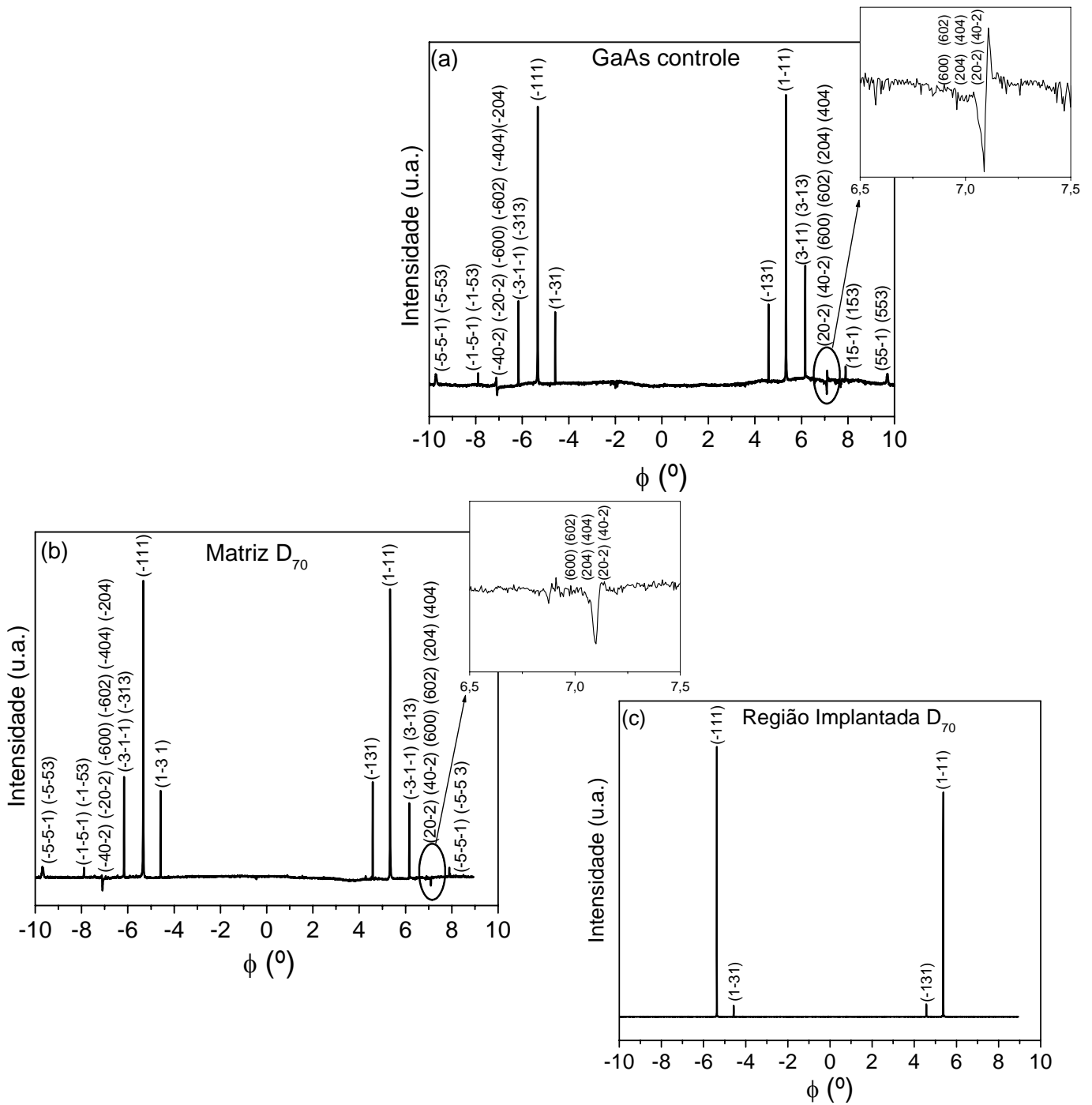


Figura 4.4 - Varredura Renninger para a pastilha de GaAs controle (a), matriz (b) e região implantada  $R_3$  da amostra  $D_{70}$  ( $70 \times 10^{13}$  íons/cm $^2$ ) (c) sem tratamento térmico.



O pico observado próximo de  $\phi=7,0^\circ$  na Figura 4.4, foi colocado no detalhe para o GaAs controle (4.4.a). Este pico negativo (Aufthellung) nas varreduras Renninger para a matriz GaAs, representa o caso de 8-feixes simultâneos (000)(002)(20-2)(204)(40-2)(404)(600)(602). Observa-se que todos os nós da rede recíproca estão em um mesmo plano, e, portanto, aparecem na mesma posição angular como um pico negativo, o que indica que o feixe primário, mesmo com pequena intensidade devido ao fator de estrutura (002) do GaAs (já mencionado no texto), cedeu parte de sua intensidade para os outros 6-feixes secundários que estão interagindo simultaneamente com ele, para o vetor de referência escolhido [110]. A representação deste caso de 8-feixes no espaço recíproco aparece na Figura 4.5, assim como a sua posição relativa à superfície da amostra. A medida deste caso de 8-feixes para as amostras implantadas, cuja varredura típica para a amostra  $D_{70}$  aparece na Fig. 4.4.c mostra, sem sombra de dúvidas, a influência dos defeitos causados na rede da matriz pela implantação, pois desaparece a assimetria característica de cristal com boa perfeição.

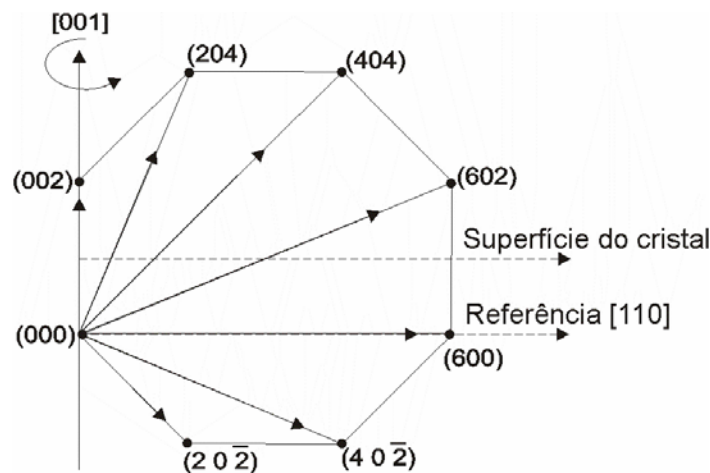


Figura 4.5: - Distribuição no espaço recíproco do caso de oito feixes para o GaAs (002)

Os valores encontrados para os parâmetros de rede paralelo à superfície (interface) e a largura mosaico, que indica a perfeição cristalina no plano da superfície da matriz, são mostrados na Tabela 4.1 (pg. 63), tanto para as amostras implantadas

quanto para o GaAs controle, antes e após o tratamento térmico para levar os íons implantados às posições da rede da matriz (“ativação”). Nesses cálculos, os picos BSD (1-11) em torno do espelho de  $\phi = 0^\circ$ , foram ajustados com o programa baseado na teoria de DM já citado. Com relação às amostras recozidas, as contribuições das regiões implantadas já não são mais observadas, como era esperado. No entanto, a partir das medidas precisas das posições angulares dos picos secundários BSD na varredura Renninger, pode-se obter os parâmetros de rede na direção paralela à interface região implantada/matriz, desde que o parâmetro perpendicular seja obtido das curvas de rocking simétrica. O procedimento inclui a utilização do programa MNCB e o melhor ajuste do perfil do pico BSD (1-11) no espelho  $0^\circ$ .

*Tabela 4.1 - Parâmetros de rede das regiões implantadas (quando observadas), largura a meia altura  $W\omega$  e  $W\phi$  para as amostras analisadas antes e após o tratamento térmico.*

<i>Antes do tratamento térmico (matriz GaAs 5,6534 Å)</i>					<i>Após tratamento térmico</i>					
	<i>Região Implantada</i>			<i>Matriz</i>		<i>Matriz</i>				
<i>Amostra</i>	<i><math>a_{\perp}</math> (Å)</i>	<i><math>a_{\parallel}</math> (Å)</i>	<i><math>W\omega</math> (s)</i>	<i><math>W\phi</math> (s)</i>	<i><math>W\omega</math> (s)</i>	<i><math>W\phi</math> (s)</i>	<i><math>a_{\perp}</math> (Å)</i>	<i><math>a_{\parallel}</math> (Å)</i>	<i><math>W\omega</math> (s)</i>	<i><math>W\phi</math> (s)</i>
<i><math>D_{0,5}</math></i>	5,6543	-	-	-	16,2	27,0	5,6534	5,6530	19,0	29,5
<i><math>D_5</math></i>	5,6736	5,6518	133,7	22,0	18,6	19,0	5,6534	5,6531	21,1	20,1
<i><math>D_{10}</math></i>	5,6759	5,6564	186,3	21,1	19,7	17,0	5,6534	5,6538	21,7	21,0
<i><math>D_{30}</math></i>	5,6741	5,6549	127,7	19,5	22,4	18,0	5,6534	5,6537	21,4	23,0
<i><math>D_{50}</math></i>	5,6730	5,6499	144,3	22,1	15,7	19,0	5,6534	5,6535	20,8	23,1
<i><math>D_{70}</math></i>	5,6759	5,6553	144,8	21,0	15,6	19,0	5,6534	5,6541	20,8	24,0
<i><math>D_{100}</math></i>	5,6731	5,6550	150,1	21,2	15,8	18,2	5,6534	5,6545	19,6	22,0
<i><math>D_{500}</math></i>	5,6771	5,6699	151,3	22,0	16,4	18,0	5,6534	5,6533	19,8	24,1

É importante notar que as larguras à meia altura na direção paralela à superfície ( $W\phi$ ), que foram obtidas das varreduras Renninger para a matriz e para as regiões implantadas das amostras analisadas apresentam praticamente um valor constante. Para o GaAs controle o valor encontrado foi de 17,5”, e exceto para a amostra implantada com a menor dose, para todas as outras obtivemos que a perfeição cristalina no plano,  $\eta_{\parallel}$ , é da ordem 18,5” (matriz) e de 21,5” (região implantada). Isto indica uma boa perfeição cristalina das amostras no plano da superfície da matriz, mesmo para as diferentes doses analisadas. Este comportamento permaneceu

praticamente o mesmo quando analisamos as amostras depois do recozimento. Nesse caso, apenas o pico da matriz é observado nas curvas de rocking, e portanto, apenas essa contribuição foi analisada nas varreduras Renninger. O valor encontrado para  $\eta_{//}$  na matriz foi de 22,5" em média, esse valor um pouco maior do que o medido nas amostras implantadas, indica a relaxação das tensões causadas pelo processo de implantação que, agora, foram acomodados na rede cristalina da matriz pelo tratamento térmico.

#### 4.2.1 Mapeamento $\omega:\phi$ (Curvas de Isointensidade)

Os mapeamentos  $\omega:\phi$  foram feitos em torno da condição exata de difração BSD (1,-1,1) da matriz para as amostras implantadas e também para uma pastilha de GaAs controle, para fins de comparação. Nessas varreduras, que aparecem nas Figuras 4.6 a 4.9, selecionou-se um pequeno intervalo de  $0,12^\circ$  em  $\omega$  e em  $\phi$  respectivamente (matriz quadrada), sendo que as varreduras completas em  $\phi$  são medidas para cada valor de  $\omega$ . A Figura 4.6, mostra o mapeamento BSD (que denominamos MBSD) para uma amostra de GaAs controle. Observa-se claramente, através das larguras de linha nas duas direções do mapeamento a condição de boa perfeição cristalina dada por  $W_\omega \ll W_\phi$ , que é fundamental para as nossas análises.<sup>57</sup>

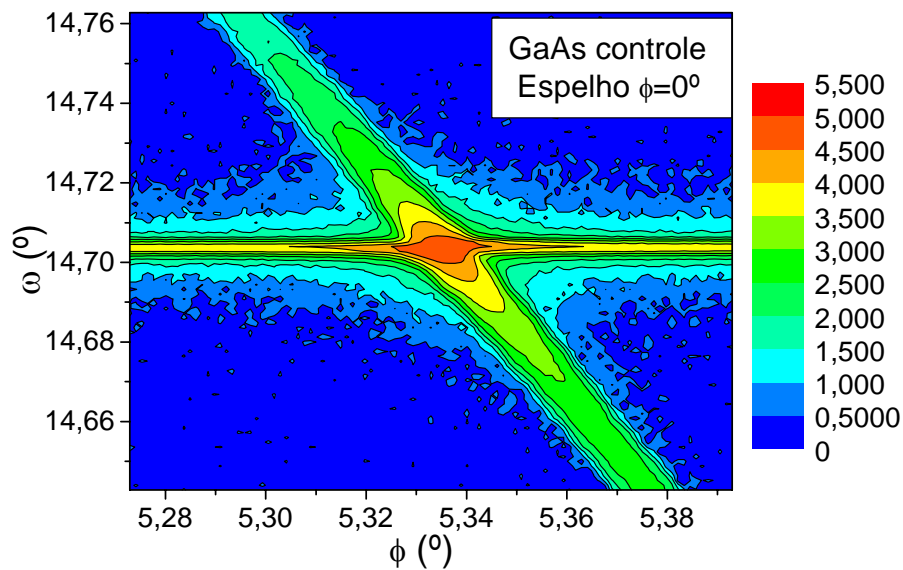


Figura 4.6 – MBSD para o GaAs controle obtido na estação XRD1, LNLS ( $\lambda=1,43807\text{\AA}$  /  $E = 8,5902\text{ keV}$ )

A Figura 4.7 mostra os resultados das medidas MBSD para a amostra  $D_{0,5}$  implantada com menor dose ( $0,5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>), para duas posições perpendiculares no plano da superfície:  $\phi = 0^\circ$  (a) e  $\phi = 90^\circ$  (b). A diferença entre os resultados é notável, e pode-se observar sem sombra de dúvidas que existe, além da grande tensão na rede, uma anisotropia no plano da superfície, induzida pela implantação iônica que foi o único processo a que a amostra foi submetida. É importante lembrar, que a curva de rocking para essa amostra apresentou apenas a contribuição da matriz sob tensão (pico assimétrico). O mapeamento é um dos únicos (se não for o único) métodos de difração de raios-X, que permite a visualização imediata do efeito dessa anisotropia no plano da superfície, pois se realizarmos uma curva de rocking em torno da posição exata em  $\phi$  para o caso BSD, vamos medir duas contribuições, ao invés de apenas um pico medido para  $\phi = 0^\circ$ . Isto indica que o processo de implantação, pelo menos para essa amostra com baixa dose, apresentou uma direção preferencial com relação à implantação, possivelmente devido a uma não uniformidade do feixe de íons ou outro efeito ocorrido durante a implantação, uma vez que a medida da amostra controle não apresentou este resultado.

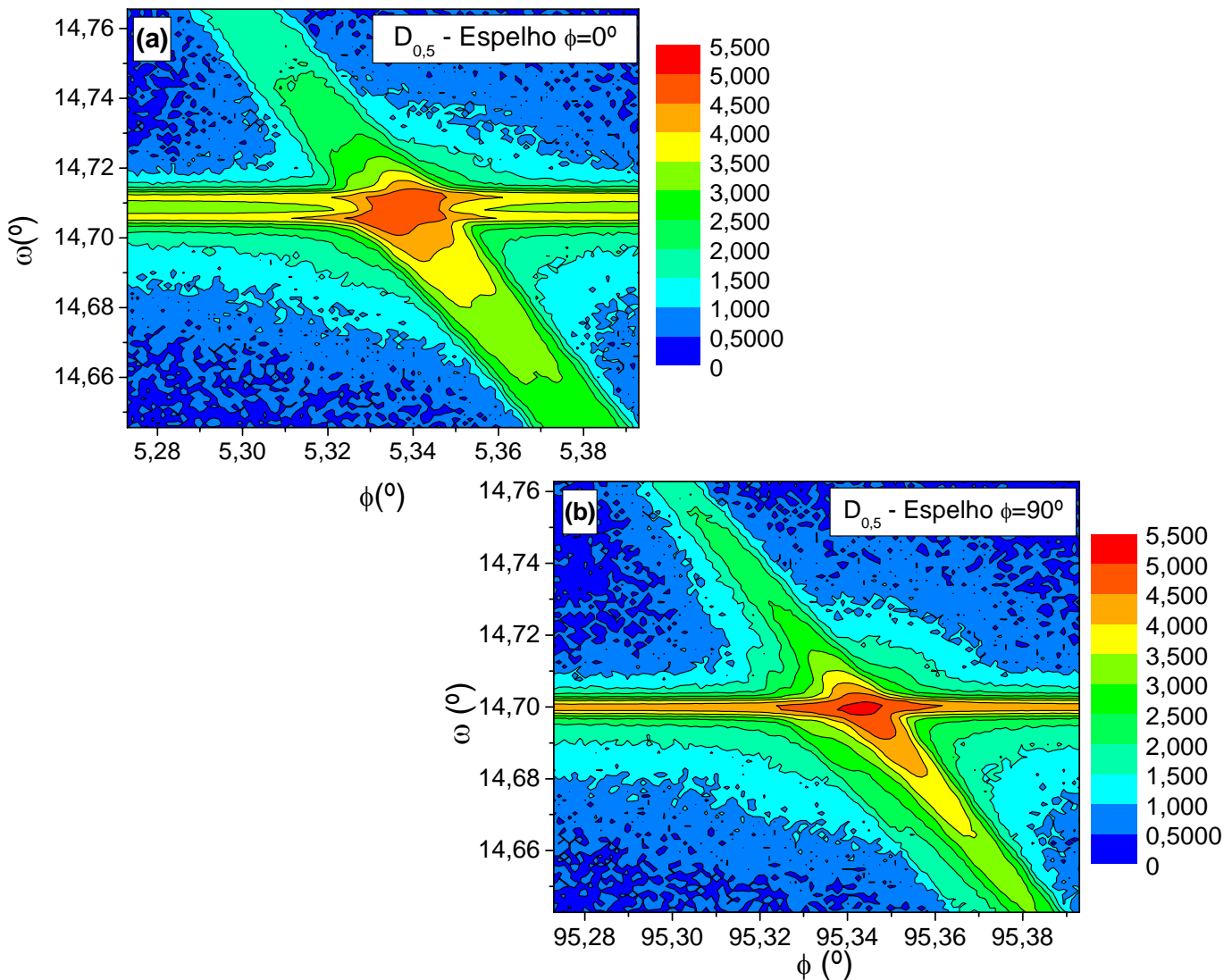


Figura 4.7 - Mapeamento BSD para a amostra como implantada  $D_{0,5}$  ( $0,5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> – menor dose), para  $\phi = 0^\circ$  (a) e  $\phi = 90^\circ$  (b), obtido na estação XDI, LNLS ( $\lambda=1,43807\text{\AA}$ - $E=8,5902\text{keV}$ )

O efeito do tratamento térmico, ou seja, o recozimento nessa amostra  $D_{0,5}$  é mostrado na Figura 4.8, sendo observada ainda a anisotropia entre as posições do BSD para  $\phi = 0^\circ$  (a) e  $\phi = 90^\circ$  (b), embora o efeito observado pareça muito menor, com um discreto alargamento na direção  $\omega$  ( $W_\omega < W_\phi$ ) e vê-se apenas uma contribuição em qualquer das duas direções citadas.

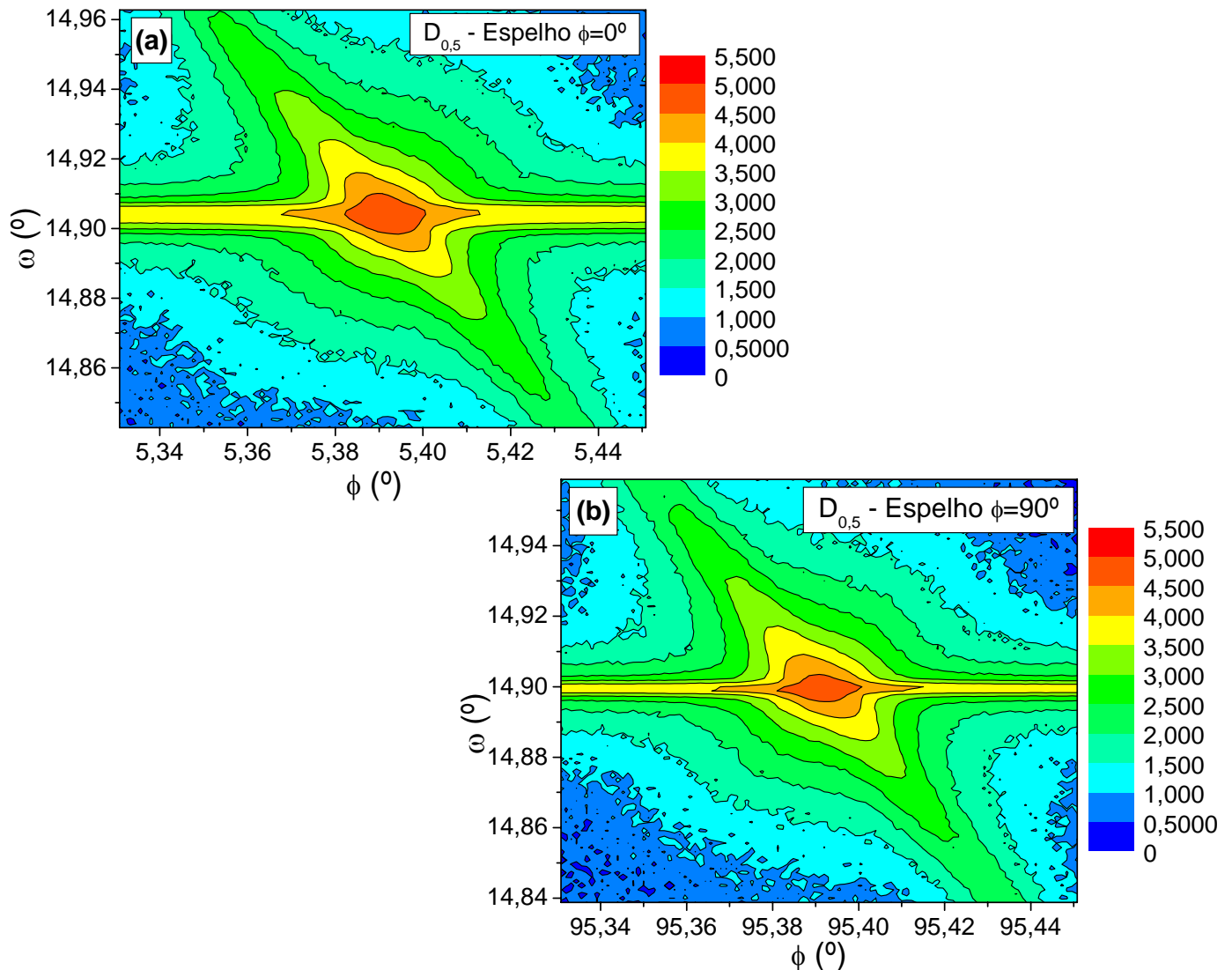


Figura 4.8 - Mapeamento BSD para a amostra implantada  $D_{0,5}$  ( $0,5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> – menor dose) para  $\phi = 0^\circ$  (a) e  $\phi = 90^\circ$  (b), após tratamento térmico, obtido na estação XRD, LNLS ( $\lambda=1,45186\text{\AA}$  /  $E=8,5313$  keV)

Com relação às amostras implantadas com doses maiores, cujas contribuições das regiões implantadas aparecem separadamente da contribuição da matriz nas curvas de rocking já analisadas, o resultado é confirmado pelo mapeamento BSD. Vamos mostrar a análise dos resultados para a amostra  $D_{70}$ , com dose intermediária ( $70 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>), pois as outras análises produziram resultados similares, que aparecem na

Tabela 4.1 (pg. 63). O MBSD para a amostra implantada é mostrado na Figura 4.9 (a) com a formação completamente visível da contribuição da região implantada separada do pico da matriz. A largura  $W_{\omega}$  é da mesma ordem da observada no mapeamento do GaAs, confirmando a relaxação da rede da matriz já discutida nas análises das curvas de rocking anteriormente. A Figura 4.9 (b) mostra a medida MBSD para esta amostra após o recozimento. Observa-se que a contribuição da região implantada vista separadamente desaparece, como esperado, pois a acomodação dos íons pelo recozimento provoca uma tensão residual na rede da matriz. A condição de cristalinidade original da matriz, portanto, não é mais restabelecida.

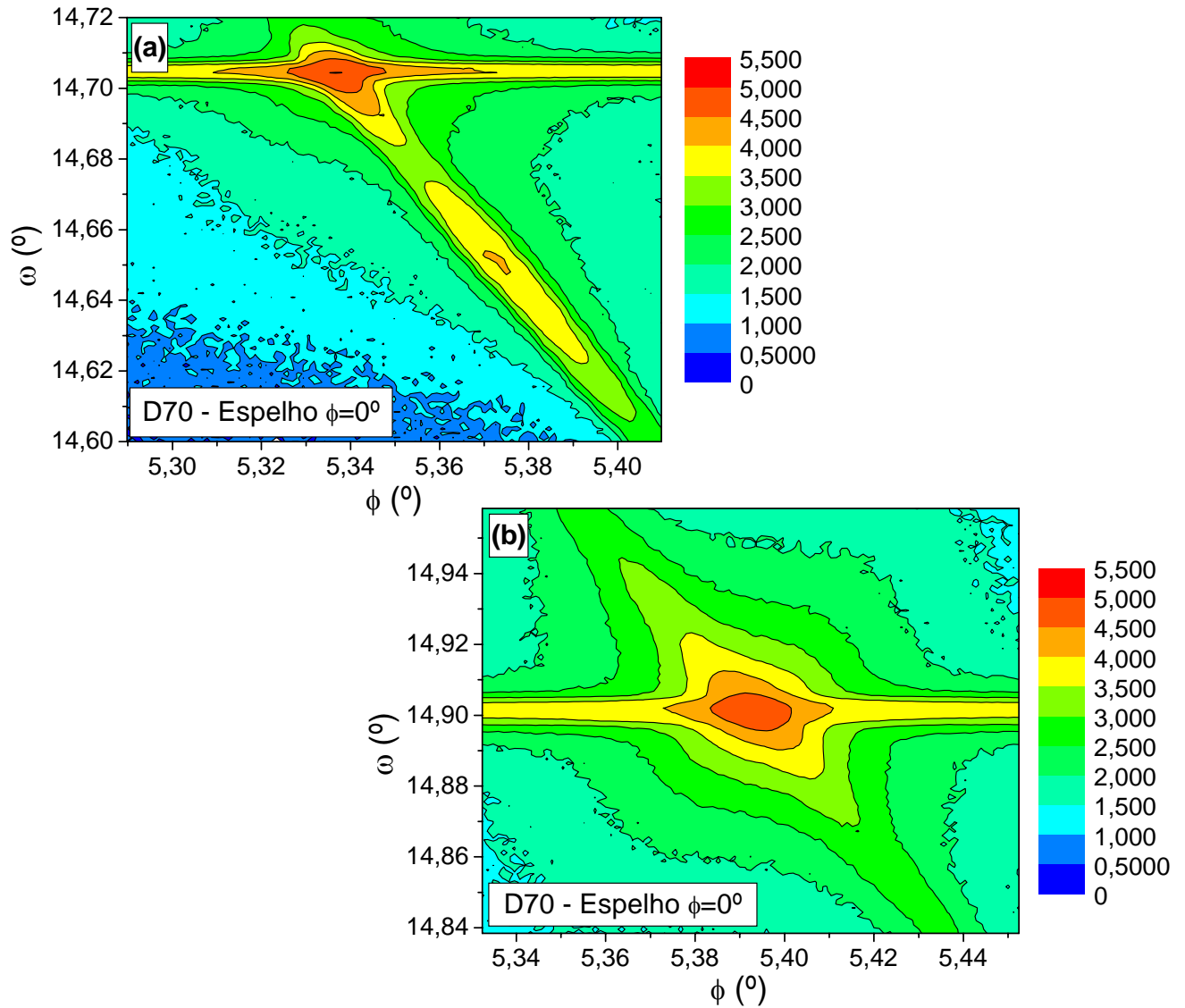


Figura 4.9 - MBSD para a amostra  $D_{70}$  ( $70 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>) para o espelho  $\phi = 0^\circ$  antes (a) e após (b) o tratamento térmico, obtido na estação XD1, LNLs ( $\lambda=1,43807\text{\AA} / E = 8,5902 \text{ keV}$  e  $\lambda=1,45186\text{\AA} / E = 8,5313 \text{ keV}$ ).



### 4.3 Si(001) implantado com B<sup>+11</sup> após pré-amorfização com F<sup>+19</sup>

#### 4.3.1 Perfil de dopagem

A concentração de íons em função da profundidade foi determinada através da técnica SIMS para os conjuntos F<sub>25</sub>, F<sub>50</sub> e F<sub>100</sub>. Esses conjuntos foram implantados às energias de 25, 50 e 100 keV com densidade de corrente de 10 μA/cm<sup>2</sup> e sofreram tratamento térmico rápido (RTP) a 10, 20 e 30 s. Verificou-se que para os conjuntos F<sub>25</sub> e F<sub>100</sub> as energias não foram eficazes em reduzir o efeito de difusão do B. Daí, uma atenção especial foi voltada para as amostras F<sub>50</sub>. Então, a partir desse conjunto, foram preparados dois novos conjuntos de amostras com diferentes densidades de corrente, denominados N<sub>10</sub> (10 μA/cm<sup>2</sup>) e N<sub>20</sub> (20 μA/cm<sup>2</sup>), que sofreram tratamento térmico a 960°C por 20, 20, 35 e 40 s.

As medidas de SIMS para o conjunto N<sub>10</sub> e N<sub>20</sub> são apresentadas na Figura 4.10 (a) e (b), para os diferentes tempos de recozimento, junto com a simulação TRIM considerando a implantação de F e B. Os resultados aqui mostram que a formação de alguns defeitos na região amorfa e a difusão de B após o tratamento térmico não depende somente da dose implantada de F, mas também da densidade de corrente da implantação. Na Figura 4.10 os vales apresentados nos perfis para o F indicam a provável posição da interface cristal-amorfo<sup>106</sup> em cada caso, e sistematicamente para as amostras N<sub>10</sub>, essas interfaces estão mais rasas e menores que 100 nm. Isso implica que o Si intersticial está a uma profundidade menor e como consequência, o alcance dos íons de B dentro da matriz será menor. Estes resultados indicam que as condições utilizadas na implantação das amostras N<sub>10</sub> são realmente as melhores para a obtenção dessas junções rasas, e foram confirmados por difração múltipla de raios-X, como veremos adiante ainda neste capítulo.

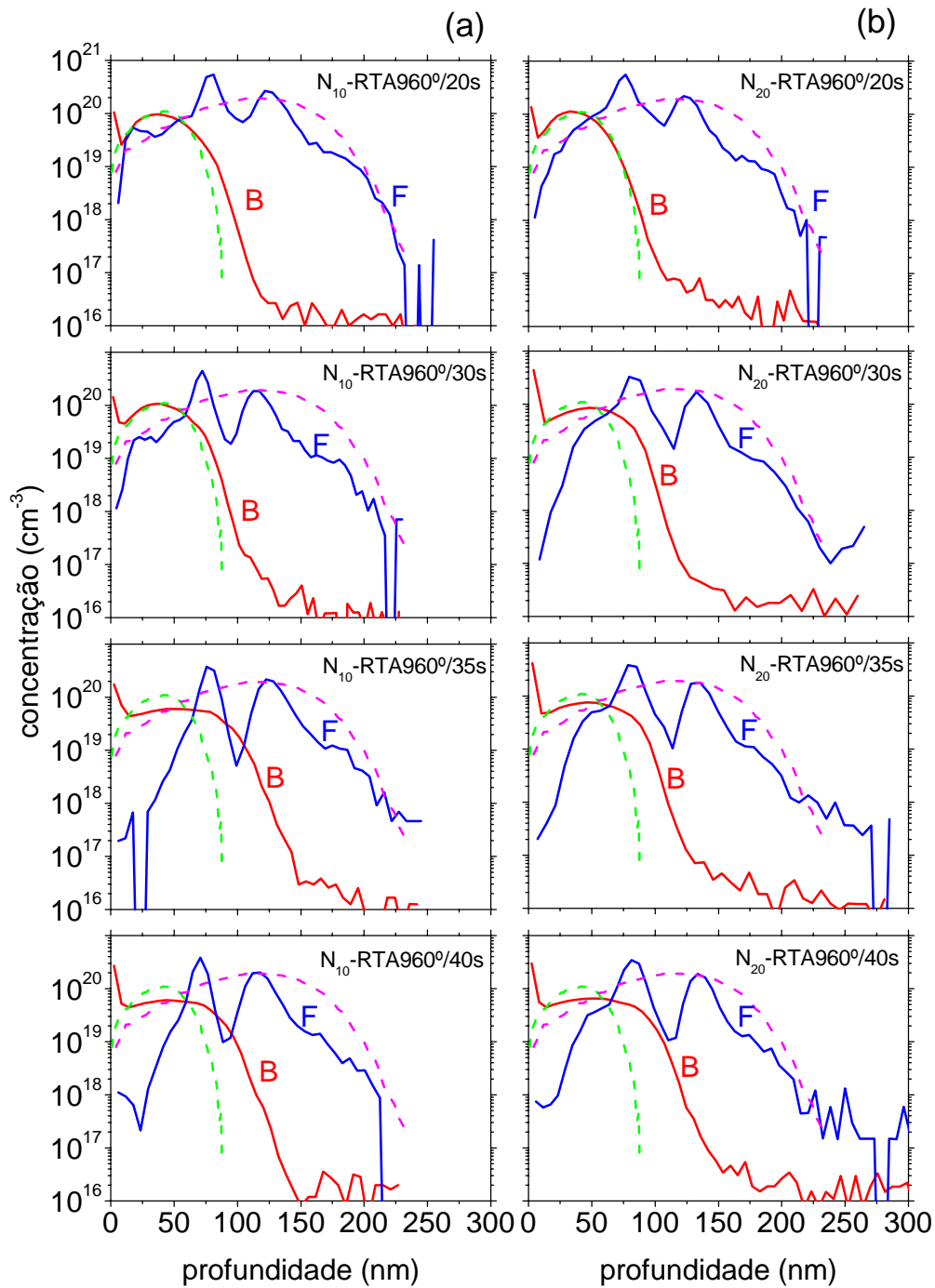


Figura 4.10 - Perfil em profundidade da concentração de F e B para o conjunto  $N_{10}$  (a) e para o conjunto  $N_{20}$  (b) para as amostras recozidas obtidas pela técnica de SIMS. Os perfis dados pelas linhas pontilhadas foram obtidos através da simulação TRIM.

### 4.3.2 Curvas de Rocking

Curvas de rocking em geometria de alta resolução foram medidas para a reflexão simétrica (004) do Si. Também medimos a reflexão assimétrica (224), embora apenas sob a geometria de incidência rasante ( $8^\circ$  em relação à superfície da amostra), para melhor visualização da contribuição das regiões implantadas. A geometria de saída rasante ficou prejudicada devido às junções serem rasas.

A Figura 4.11 (a e b) apresenta o perfil das curvas de rocking para o conjunto  $F_{25}$ . Para a amostra como implantada uma pequena assimetria à esquerda da base do pico da matriz é observada e indica uma tensão trativa (+) na rede cristalina devido ao excesso de auto interstícios. Após o primeiro estágio de recozimento (RTA 10s) já se observa diferença nos perfis, indicando possivelmente que o tempo de 10s já é suficiente para levar os íons implantados às posições da rede da matriz (“ativação”). O aumento na largura da base dos perfis para as amostras recozidas se deve aos defeitos secundários remanescentes como “loops” de deslocamentos. A Figura 4.11 (c e d) apresenta os resultados para o conjunto  $F_{50}$ . Nota-se o início da formação de uma região implantada próximo à interface cristal-amorfo, com parâmetro de rede maior que o do Si; portanto esta contribuição é detectada a ângulos menores que o da matriz (negativos se o pico da matriz for colocado como referência em  $0^\circ$ ). Este aumento provavelmente é devido à alta concentração de defeitos pontuais (auto interstícios - Si) que podem formar aglomerados, expandindo o volume da célula unitária do Si, ao longo da cascata de implantação. A Figura 4.11 (e e f) apresenta os resultados para o conjunto  $F_{100}$ , e vemos claramente a presença de uma região implantada ou “camada” (modelo de camada epitaxial semicondutora) com contribuição bem definida à esquerda da contribuição da matriz. O pico detectado é razoavelmente intenso o que indica um maior volume difratante da região implantada em relação aos outros dois conjuntos. Neste caso, o tempo de recozimento de 10s não foi suficiente para a recristalização completa. A partir de 20s, o comportamento é o mesmo das outras amostras recozidas, com a observação de uma base do perfil mais simétrica, porém com um maior background devido aos íons “ativados” presentes na rede da matriz.

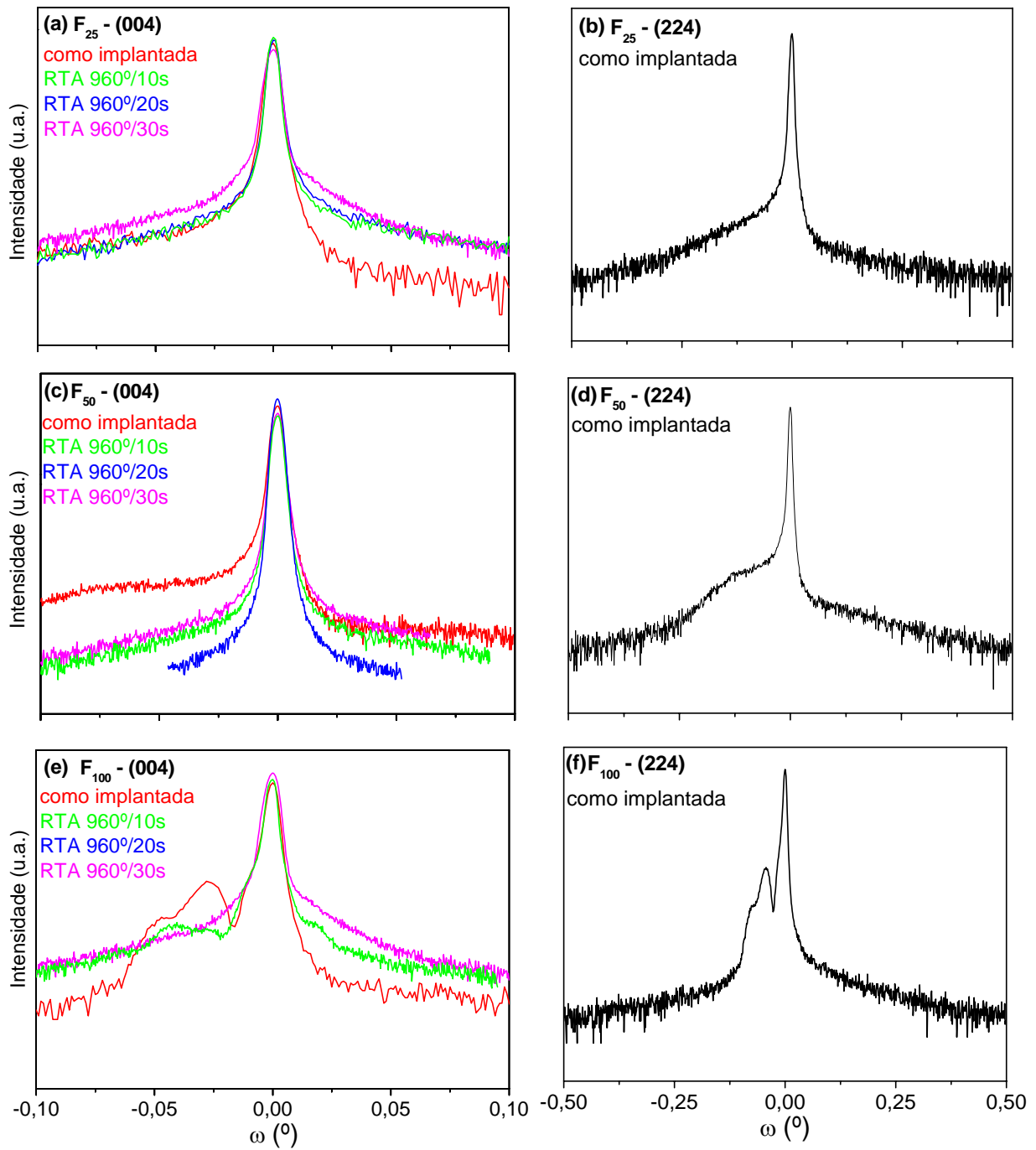


Figura 4.11 - Curvas de rocking, conjunto F, obtidas para a reflexão (004) e (224), com radiação convencional,  $\text{CuK}\alpha_1$ . Medidas realizadas num sistema X'Pert MRD com monocromador de 4 reflexões em Ge (220).

Destas medidas pôde-se obter o comportamento da FWHM com o incremento da energia mostrado no gráfico da Figura 4.12. Ela possibilita observarmos que a FWHM indica um valor máximo para baixas energias de implantação que diminui com o aumento da energia, indicando a minimização da densidade de defeitos na rede da matriz (tensão), que com a formação da região implantada induz a relaxação da rede da matriz. Este comportamento também já foi observado na implantação de íons de  $\text{Se}^{79}$  em  $\text{GaAs}(001)$ .<sup>107</sup>

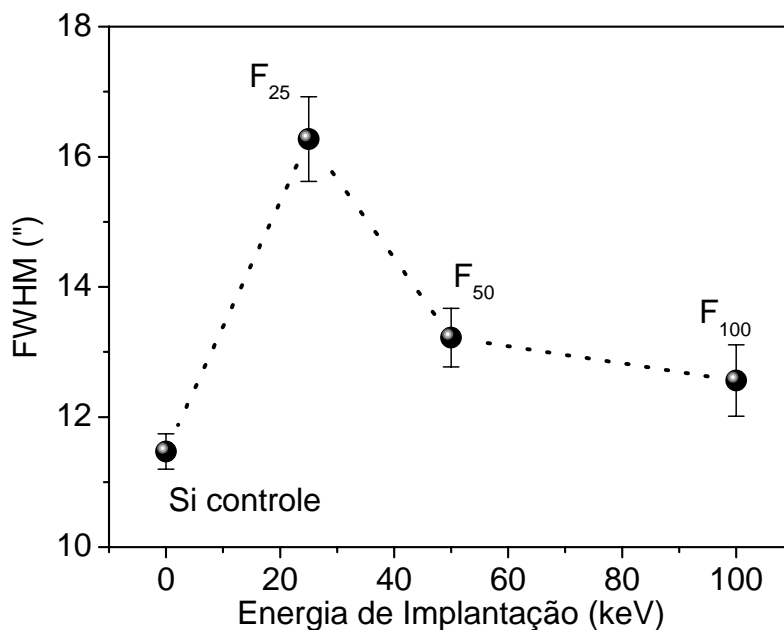


Figura 4.12 - FWHM em função da energia de implantação do F para a matriz na reflexão (004). Medidas realizadas num sistema X'Pert MRD com monocromador de 4 reflexões em Ge (220).

As curvas de rocking para o conjunto N, também mostram uma assimetria (embora menos visível) na base do pico da matriz. Para as amostras do conjunto N<sub>10</sub> cujos resultados aparecem na Figura 4.13 (a), notamos que o primeiro estágio de tratamento térmico parece ser suficiente para a recristalização da matriz (Si), já que não se observa mais a assimetria do pico. Já para o conjunto N<sub>20</sub>, mesmo após o recozimento rápido a 40s ainda se observa uma assimetria na base do pico, indicando

que os defeitos causados durante a implantação com taxa de corrente maior são mais estáveis na rede ou mesmo mais profundos, e, portanto, não removíveis com o tratamento térmico aplicado. Isto se observa também na análise dos picos BSD que aparecem na Figura 4.13 (b).

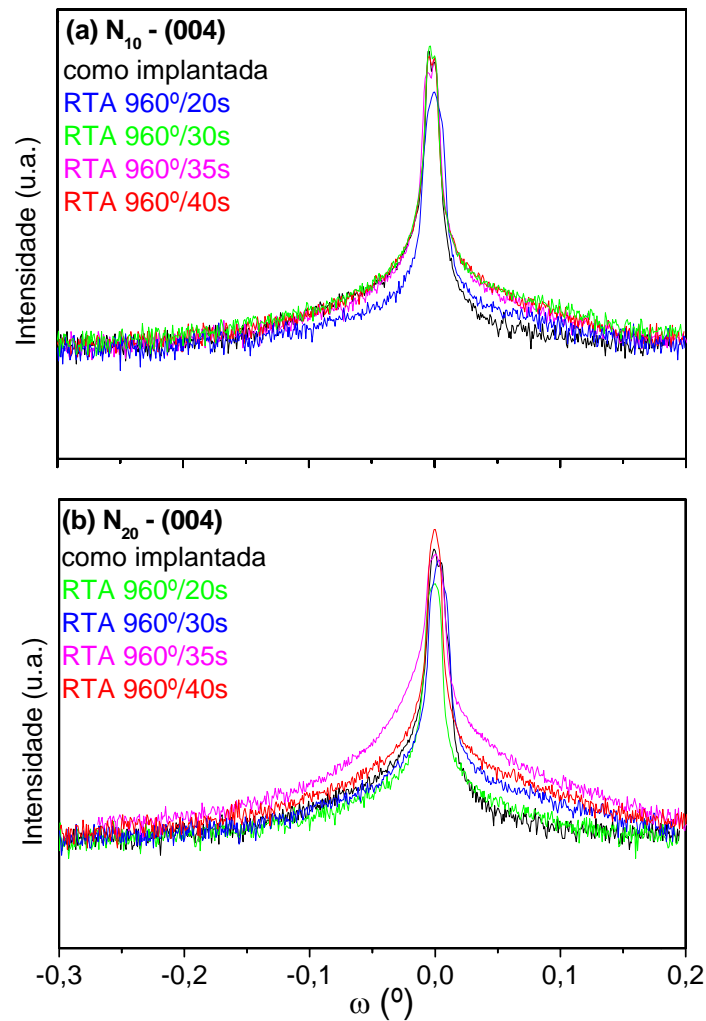


Figura 4.13 - Curvas de rocking para o conjunto  $N_{10}$  (a) e  $N_{20}$  (b). Medidas obtidas na reflexão (004) com radiação convencional,  $CuK\alpha_1$  realizadas num sistema de duplo cristal baseado numa câmara topográfica de Lang.

O comportamento da FWHM na direção perpendicular à superfície das amostras, apresenta valores praticamente constantes para todas as amostras tratadas

termicamente (em torno de 15"), que são ligeiramente maiores que os medidos para o Si antes da implantação (da ordem de 10"). Este resultado indica uma tensão residual na rede, devido à acomodação dos íons na rede cristalina, após o tratamento térmico.

Através da Figura 4.14 nota-se que a tensão sofrida pela rede é do tipo tratativa (+), uma vez que os parâmetros de rede perpendiculares são ligeiramente maiores que o do Si controle, devido ao excesso de Si intersticial gerado pelo processo de implantação iônica (pré amorfização com F).

Após 40s de tratamento térmico o conjunto N<sub>10</sub> apresenta uma melhor recristalização em relação ao conjunto N<sub>20</sub>, em outras palavras, a energia térmica cedida à rede do conjunto N<sub>20</sub> ainda não foi suficiente para estabelecer uma recristalização mais eficiente da rede daquele conjunto.

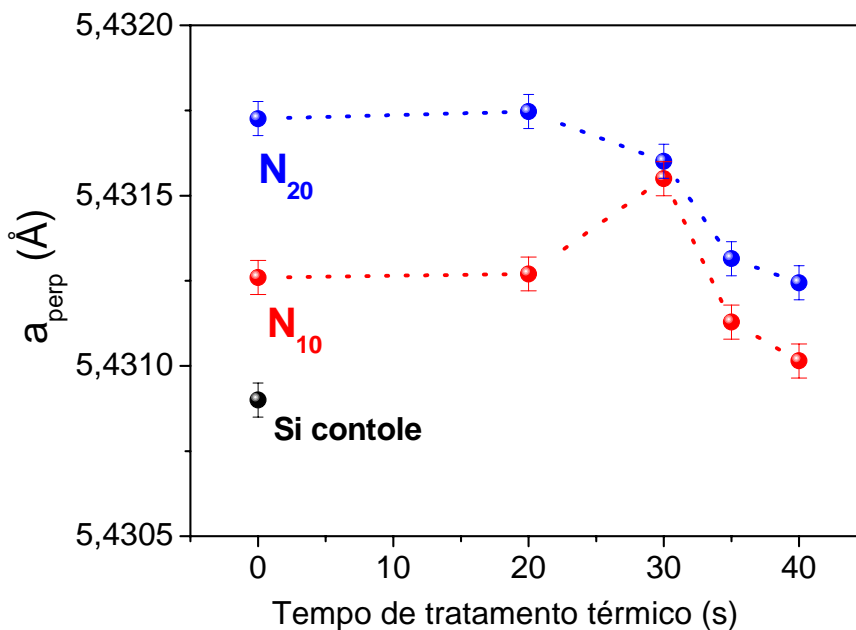


Figura 4.14 – Parâmetro de rede perpendicular obtido através das curvas de rocking simétricas na reflexão (004), para o conjunto N<sub>10</sub> e N<sub>20</sub>.

### 4.3.3 Varredura Renninger

Varreduras Renninger usando a reflexão primária (002) foram medidas para a rede da matriz (Si) de todas as amostras implantadas e também para uma pastilha de Si controle para efeito de comparação. Por ser uma reflexão primária, proibida pelo grupo espacial da rede do diamante, as interações (transferência de energia) da primária com as secundárias são proibidas, e são apenas permitidas as transferências das secundárias para a primária, gerando somente picos (umweganregung) na varredura. Com isto, torna-se mais fácil manter o alinhamento da amostra durante a varredura e, além disso, identificar os espelhos de simetria através da distribuição de picos secundários, para proceder a indexação da varredura. Vamos apresentar nesta tese apenas as varreduras para o Si como controle e também servindo de matriz para as amostras implantadas em torno da reflexão BSD da família {111} no espelho  $\phi = 0^\circ$ . Para as medidas é necessário fazer um alinhamento completo no goniômetro utilizando-se os graus de liberdade exigidos nesta operação. O ângulo de incidência  $\omega$  para a matriz é devidamente posicionado para a reflexão (004), na posição  $\phi=0^\circ$ , e em seguida, gira-se a amostra para  $\phi= 180^\circ$  em relação à normal [001] e ajusta-se  $\theta$  para a posição média em  $\phi$ . A seguir, a amostra é posicionada em  $\phi = 90^\circ$  e é feito um procedimento análogo para obter o máximo da intensidade do feixe primário, verificado com o posicionamento da amostra na outra posição de interesse,  $\phi= 270^\circ$ . Uma vez obtidos os máximos da intensidade primária para essas posições mencionadas, move-se a amostra para a correta posição angular da reflexão (002), e a rotação em  $\phi$  por alguns graus já permite obter um dos picos de DM que será, então utilizado, no ajuste fino da amostra para essa reflexão proibida.

A Figura 4.15 mostra a varredura Renninger (002) para o cristal de Si controle com o detalhe da região em torno do pico BSD que estamos interessados em medir para todas as amostras. Neste pequeno intervalo angular considerado, a varredura apresenta apenas dois picos indexados da rede do Si. A FWHM do pico BSD (111) permite analisar a perfeição cristalina no plano da superfície da amostra e a comparação deste valor com o obtido na direção perpendicular (curvas de rocking) pode-se inferir que tipo de regime (dinâmico ou cinemático) explica a difração. O pico



$(-5,3,-1)$  e  $(-5,3,3)$  é um caso de 4 feixes e sua característica mais importante é apresentar um ângulo  $\beta$  pequeno ( $20^\circ$ ), assim, este pico é mais sensível a mudanças no parâmetro de rede, como já descrevemos.

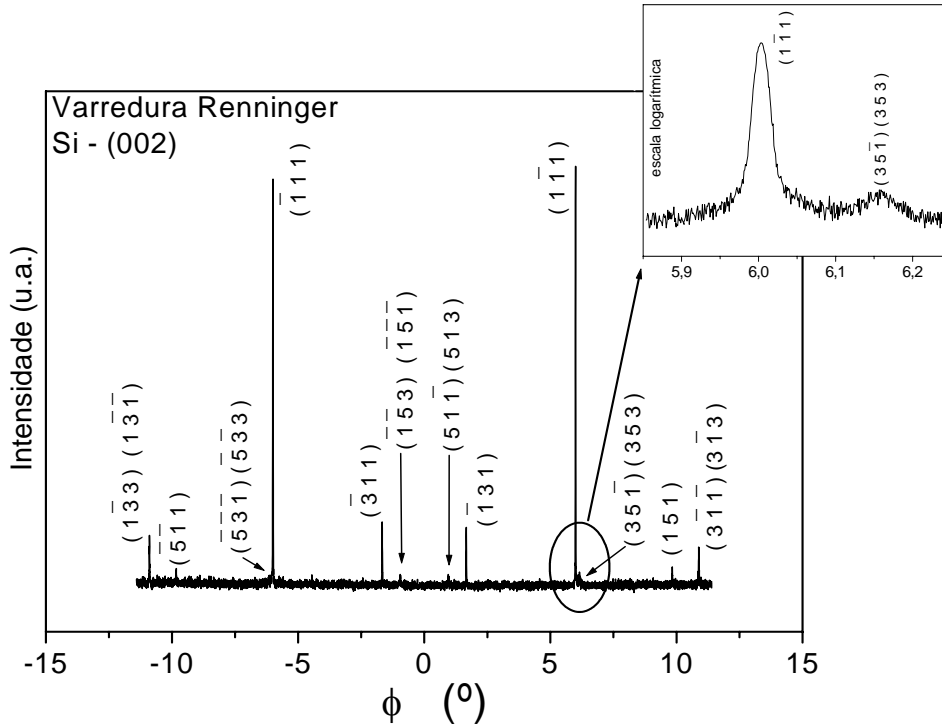


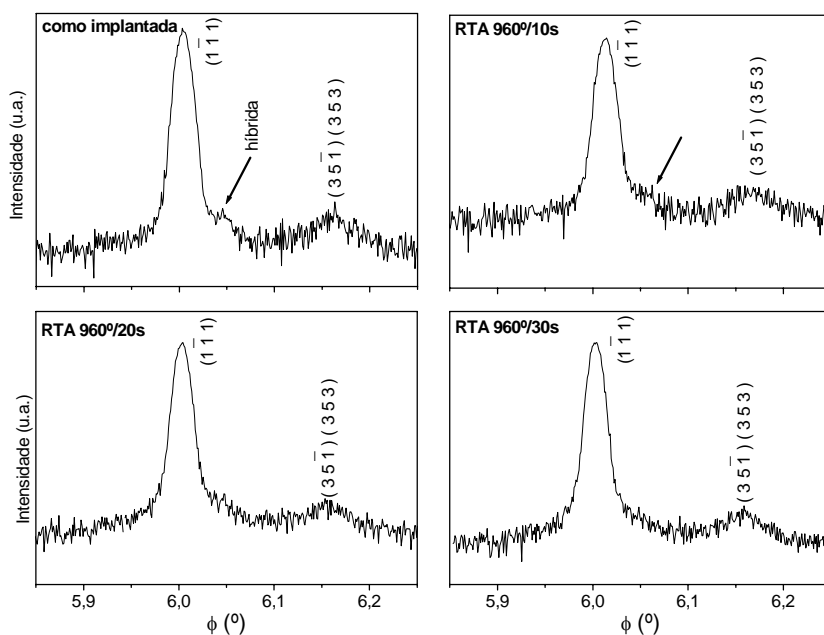
Figura 4.15 - Varredura Renninger para o espelho  $\phi=0^\circ$  do Si controle (escala linear), no detalhe a região de interesse próximo ao BSD (1-11) é apresentada em escala logarítmica.

A Figura 4.16 exibe os resultados da varredura na região de interesse para as amostras do conjunto F, que estão agrupados da seguinte forma: a medida da matriz implantada e as medidas das amostras após os recozimentos a 10, 20 e 30 s. Portanto, em 4.16 (a) aparecem as varreduras para  $F_{25}$  (25keV), em 4.16(b) para  $F_{50}$  (50keV) e em 4.16(c) para  $F_{100}$  (100keV).

A observação das varreduras para todas as amostras como implantadas do conjunto F mostra um pico de baixa intensidade ao lado direito do pico BSD, que não corresponde a uma contribuição esperada para rede da matriz (Si). Em análise feita anteriormente<sup>108</sup>, de camadas epitaxiais semicondutoras, foi observada uma contribuição similar e na mesma posição próxima ao BSD, que foi denominada de pico

híbrido, representando a contribuição da rede do substrato na varredura Renninger da camada ou vice versa. No nosso caso, faremos uma analogia com a interação entre a matriz e a região implantada e vamos denominar este pico extra de pico híbrido. Em outras palavras, os átomos de Si intersticiais próximos à interface cristal-amorfo (região rica nesses interstícios) são os responsáveis por essa contribuição extra na varredura da matriz. É importante citar que essas contribuições aparecem em toda a varredura Renninger, respeitando a simetria nos espelhos ( $0^\circ - 90^\circ - 270^\circ$  e  $360^\circ$ ) embora não estejamos mostrando os outros espelhos nesta tese. Para a análise dos picos híbridos, que será feita a seguir, deve-se fazer o ajuste desses picos com um programa que foi desenvolvido<sup>109</sup>, em princípio para o uso em camadas epitaxiais, mas que será aplicado, com sucesso, como veremos, no caso de implantação. A posição angular dos picos de superfície BSD, ( $h,k,\ell=1$ ) permitirá obter o parâmetro de rede paralelo à superfície da amostra, uma vez que a geometria de entrada a alto ângulo nas curvas de rocking assimétricas, não permite detectar a região implantada. Além disso, o ajuste do perfil do pico da matriz e o híbrido BSD, permite determinar a perfeição cristalina na superfície da região implantada, assim como, na superfície da matriz, isto é, na interface cristal-amorfo, simultaneamente.

(a) Conjunto  $F_{25} - 25 \text{ keV}$



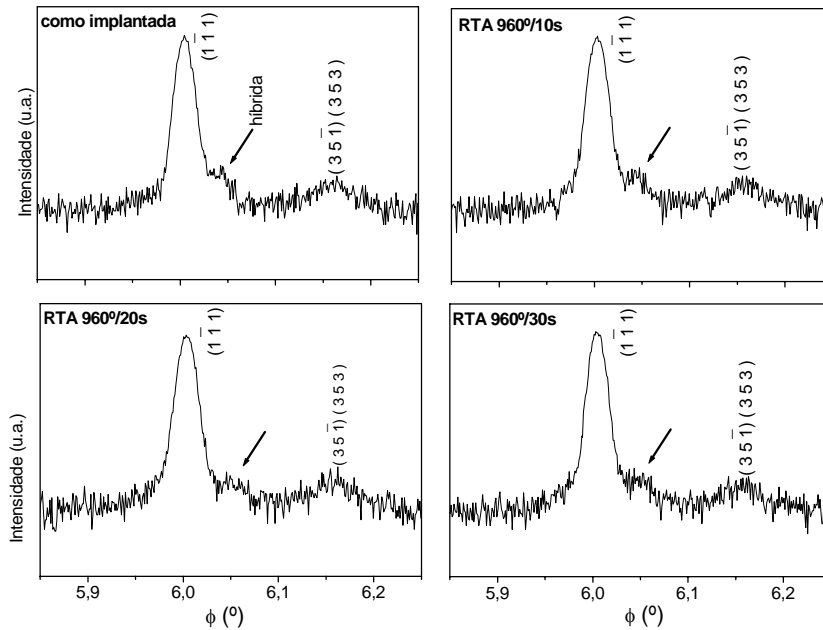
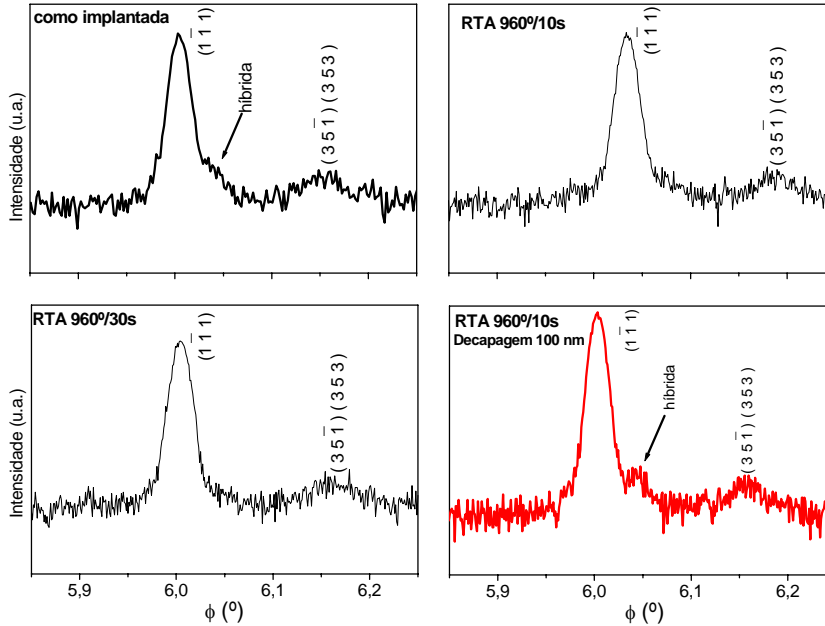
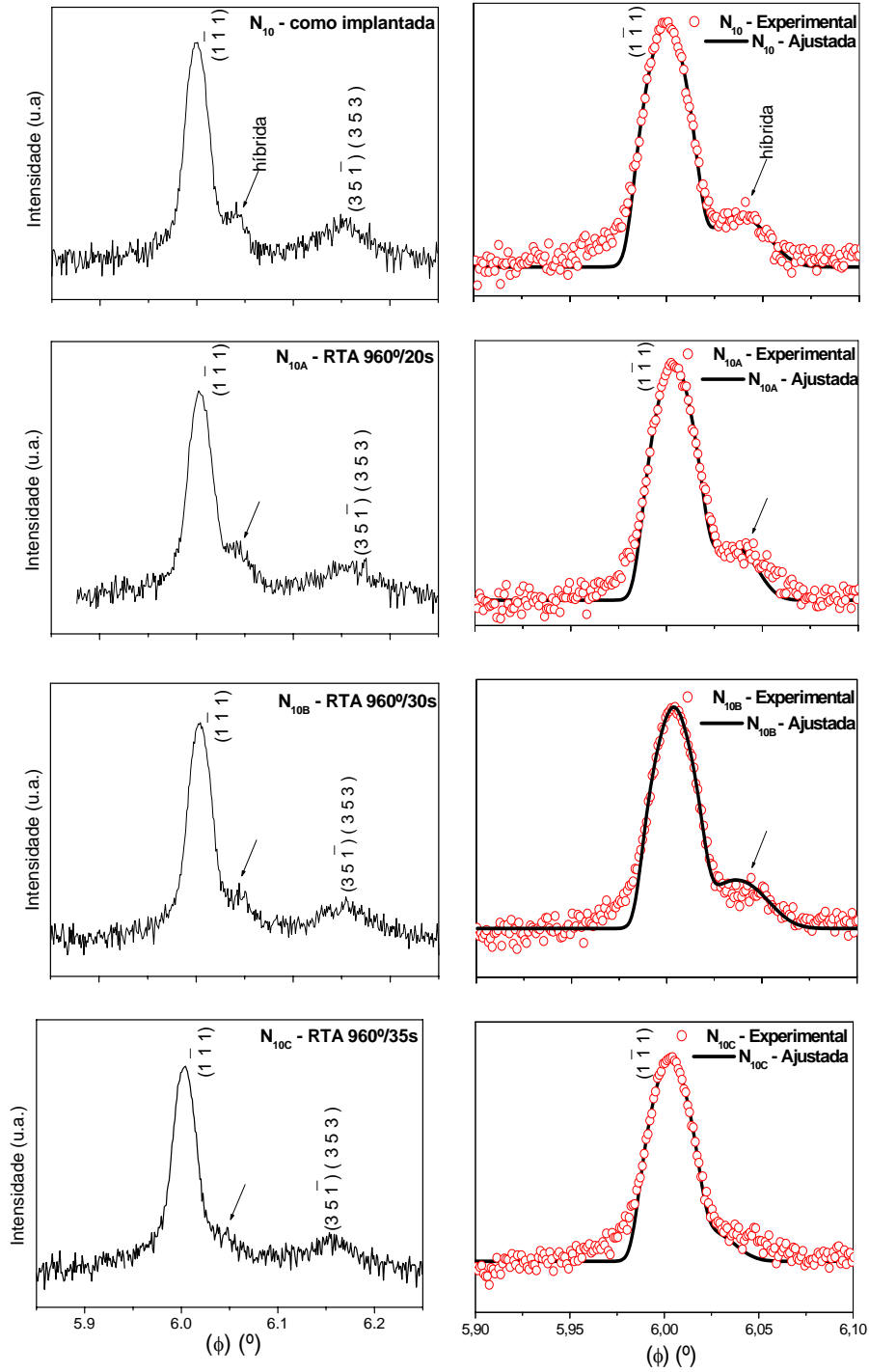
(b) Conjunto  $F_{50}$  – 50 keV(c) Conjunto  $F_{100}$  – 100 keV

Figura 4.16 - Varredura Renninger para a matriz das amostras implantadas do conjunto  $F$  antes e após diferentes intervalos de tratamento térmico. Diagramas apresentados na escala logarítmica para melhor visualização do efeito de implantação para o conjunto  $F_{25}$  (a), conjunto  $F_{50}$  (b) e conjunto  $F_{100}$  (c)

Para as amostras  $F_{25}$ , logo após o primeiro estágio de recozimento o pico híbrido praticamente desaparece, pois a separação espacial entre a região rica em vacâncias geradas pela implantação, próxima à superfície e o Si intersticial é pequena nesse caso, e permite a recombinação com a conseqüente aniquilação desses defeitos pontuais. Portanto, essa separação é fundamental para a detecção do pico híbrido. Para as amostras  $F_{50}$ , o pico híbrido é mais intenso e é observado mesmo após todos os tratamentos térmicos. Nos resultados para as amostras  $F_{100}$ , com a maior energia de implantação, o pico híbrido aparece muito pouco intenso mesmo na amostra como implantada, e desaparece nas amostras recozidas. Isto acontece porque como ele é oriundo dos Si intersticiais que estão mais profundos nessas amostras, e como estamos medindo com uma microsonda de superfície (picos BSD), a separação espacial está além do limite de detecção. Esta hipótese foi confirmada utilizando a decapagem química (“etching”) com HF para remover 100 nm que já foi suficiente para revelar a ocorrência do pico híbrido, como no conjunto anterior ( $F_{50}$ ).

Os resultados obtidos mostraram que as amostras implantadas a 50 keV são realmente as desejadas para o trabalho com junções rasas, quando comparadas com as energias de 25 e 100 keV, pois elas se mostraram mais eficazes em reduzir o efeito de difusão do B. É importante citar que o Si intersticial é quem promove a difusão do B, portanto, quanto mais profundo estiver o Si intersticial, mais o B poderá se difundir.

A partir do conjunto  $F_{50}$  foram preparados dois novos conjuntos de amostras denominados  $N_{10}$  e  $N_{20}$ . Uma análise idêntica foi feita e será apresentada para os mesmos intervalos de interesse das varreduras Renninger numa forma agrupada mostrando, em cada diagrama, as amostras como implantadas com os seus respectivos recozimentos. A seguir, na Figura 4.17, mostramos as medidas do conjunto  $N_{10}$  na região de interesse na varredura Renninger da matriz e o correspondente ajuste dos picos BSD da matriz e da região implantada (híbrido), obtido com o programa desenvolvido.<sup>109</sup> Na Figura. 4.18, os mesmos resultados são mostrados de maneira análoga, para as amostras do conjunto  $N_{20}$ .

Conjunto  $N_{10}$  – Ajuste do pico híbrido

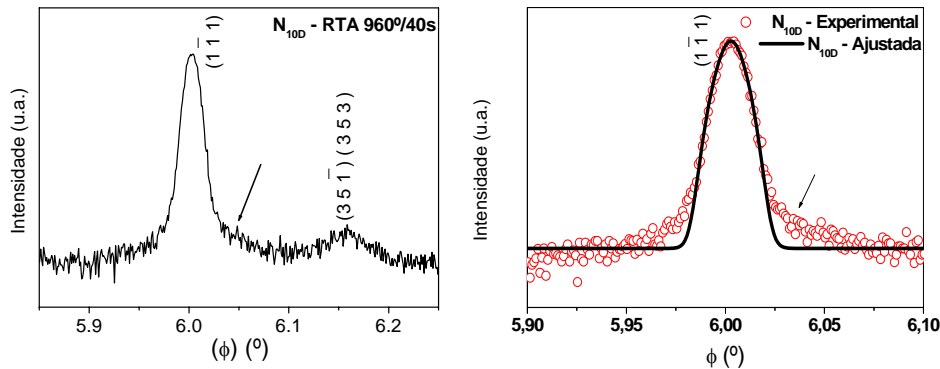
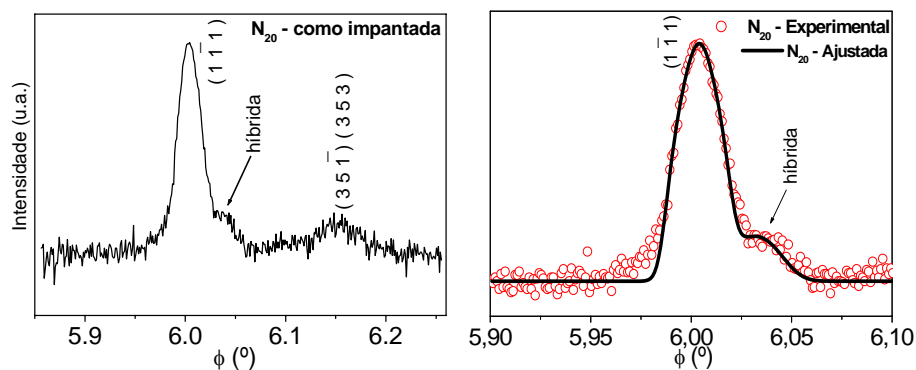


Figura 4.17 - Varredura Renninger e ajuste do pico híbrido para a matriz das amostras implantadas do conjunto  $N_{10}$  antes e após diferentes intervalos de tratamento térmico. Diagramas apresentados na escala logarítmica para melhor visualização do efeito da implantação.

As amostras do conjunto  $N_{10}$  mostram uma extensão dos tempos de recozimento realizados para o conjunto  $F_{50}$ , e pode-se observar que até 30 s os resultados são idênticos, no entanto, a partir de 35 s, o pico híbrido deixa de ser detectado. Isto indica que a energia térmica já foi suficiente, nesse caso, para promover a aniquilação dos defeitos pontuais. Quanto ao conjunto  $N_{20}$ , a contribuição dos Si intersticiais (pico híbrido) permanece estável mesmo após 40s de tratamento térmico. Com isto, concluímos que os tipos de defeitos causados são diferentes e que a taxa de corrente é um parâmetro importante a ser considerado na análise.

### Conjunto $N_{20}$



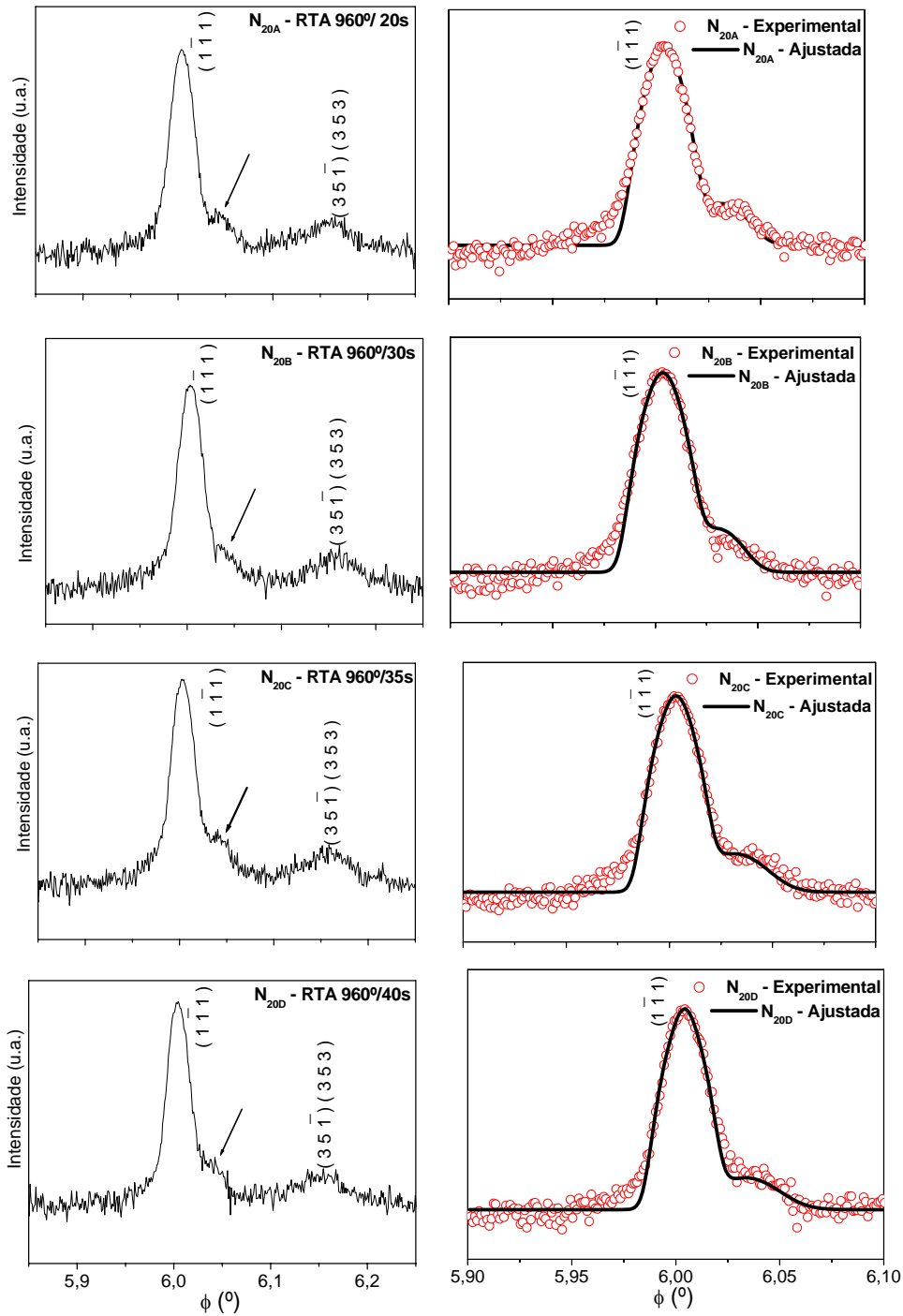


Figura 4.18 - Varredura Renninger e ajuste do pico híbrido para a matriz das amostras implantadas do conjunto  $N_{20}$  antes e após diferentes intervalos de tratamento térmico. Diagramas apresentados na escala logarítmica para melhor visualização do efeito da implantação.

Comparando os parâmetros de rede paralelo e perpendicular para ambos os conjuntos, Figura 4.19, notamos que para o conjunto  $N_{10}$  o tempo de tratamento térmico foi suficiente para recrystalizar as amostras, que passam a ter uma célula unitária com dimensões comparáveis à do Si controle. Já para o conjunto  $N_{20}$ , as medidas indicam que o tempo de tratamento térmico de 40s ainda não foi suficiente para chegar à recrystalização obtida nas amostras do conjunto  $N_{10}$ .

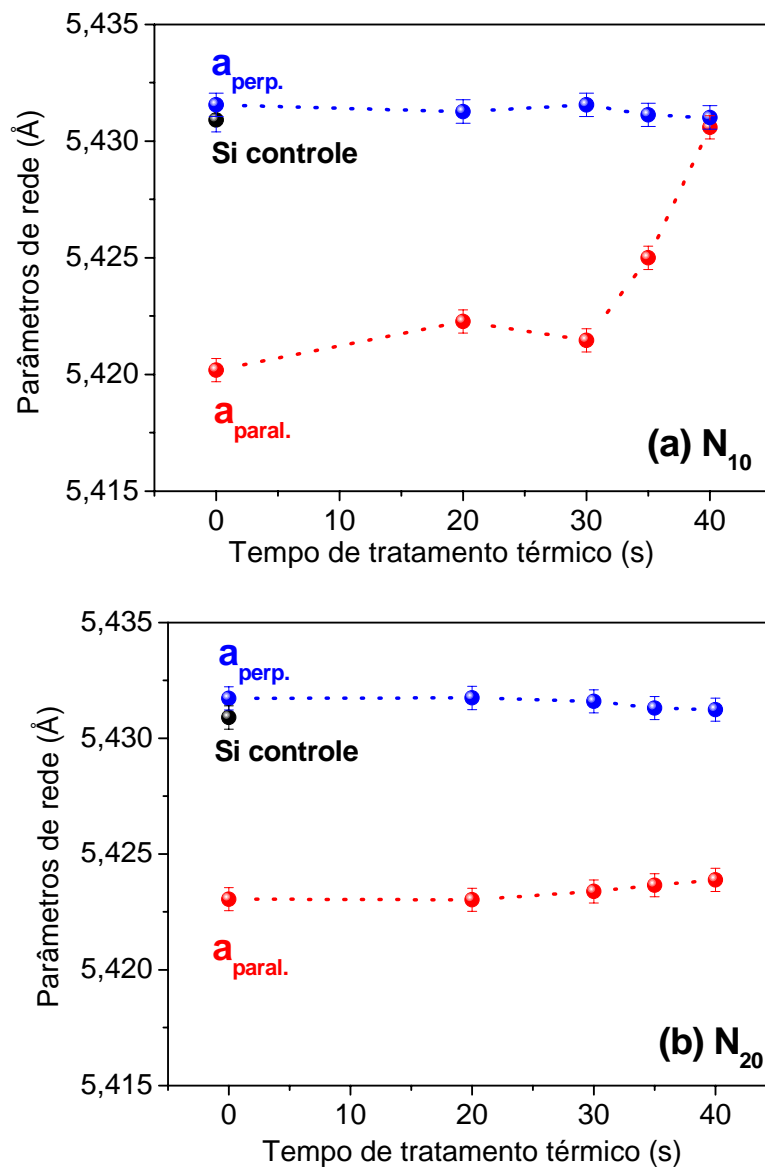


Figura 4.19 - Comportamento dos parâmetros de rede paralelo e perpendicular a superfície com relação ao Si controle, para as amostras dos conjuntos  $N_{10}$  (a) e (b)  $N_{20}$ .



A partir do ajuste do pico híbrido, pode-se concluir ainda que o tipo de deformação sofrida pela rede é tetragonal, com o volume da célula unitária permanecendo praticamente constante durante os ciclos de tratamento térmico como mostrado na Figura 4.20.

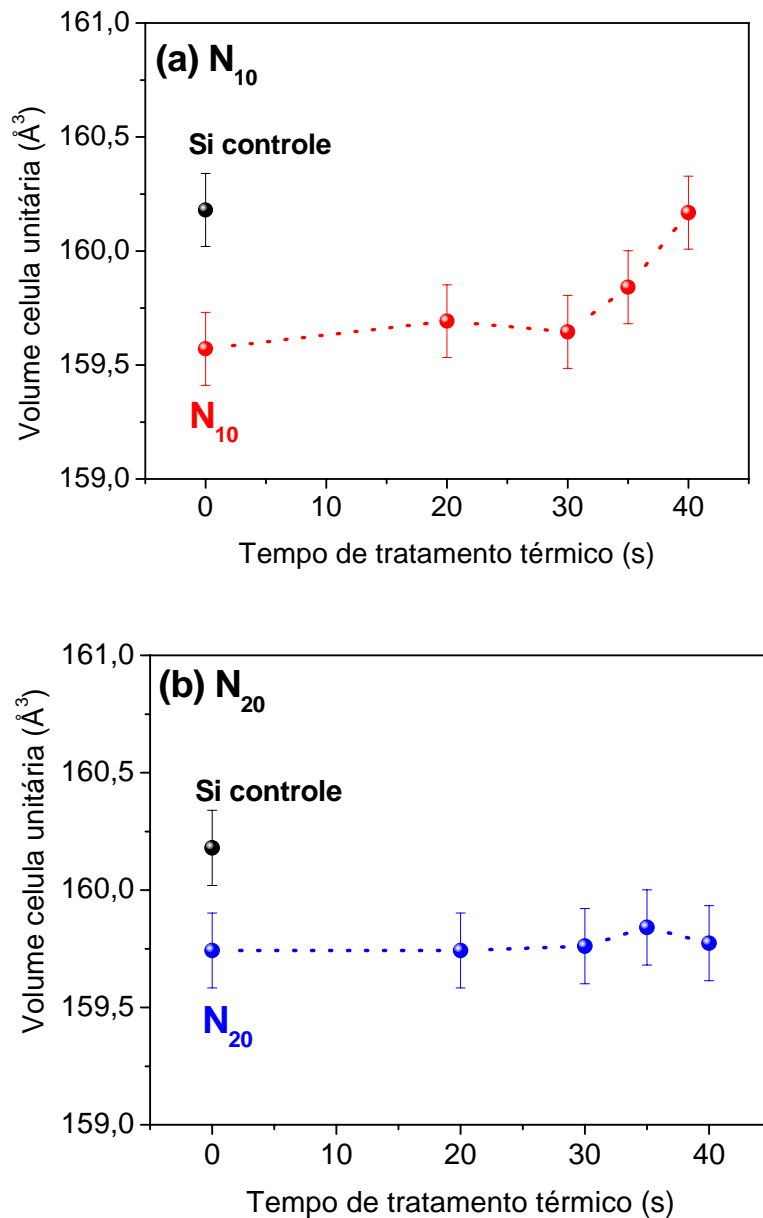


Figura 4.20 – Volume da célula unitária com relação ao Si controle, para as amostras dos conjuntos  $N_{10}$ (a) e  $N_{20}$ (b).

A Figura 4.21 mostra o comportamento da largura mosaico de ambos os conjuntos, com relação à matriz, e, como esperado, este valor permanece praticamente inalterado durante o tratamento térmico. Para a região implantada nota-se que os tempos de tratamento térmico foram eficazes em recristalizar as amostras do conjunto  $N_{10}$ , mas não de  $N_{20}$ .

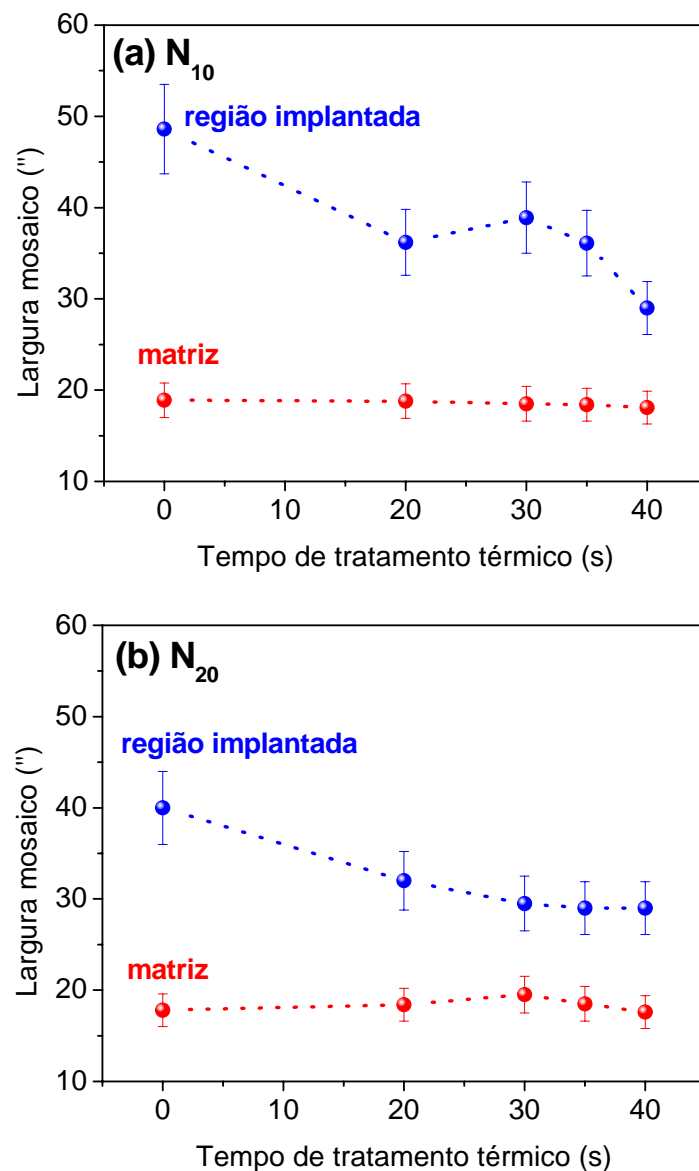


Figura 4.21 – Comportamento da largura mosaico da região implantada com relação à da matriz para as amostras dos conjuntos  $N_{10}$  (a) e  $N_{20}$  (b).

#### 4.3.4 Mapeamento $\omega:\phi$ para as amostras $F_{50}$

Os mapeamentos das reflexões BSD (1,-1,1) próximas ao espelho  $\phi=0^\circ$  para a matriz das amostras implantadas e também para o Si controle, para fins de comparação vão ser apresentados na forma de varreduras acopladas  $\omega:\phi$ . É importante citar aqui, que o pico híbrido que foi observado nas medidas realizadas no LDRX, IFGW, UNICAMP com radiação  $CuK\alpha$ , não aparece nesses mapeamentos realizados no LNLS devido ao comprimento de onda utilizado com a radiação síncrotron ( $\lambda=1,49765\text{\AA}$  /  $E=5,82156\text{ keV}$ ), embora tivéssemos tentado fazer o melhor ajuste possível para obtê-los. Mesmo assim, isso não invalida as experiências realizadas, como veremos a seguir.

Nessas varreduras acopladas, selecionou-se um pequeno intervalo de  $0,12^\circ$  em  $\omega$  e  $\phi$ , respectivamente, com as varreduras completas em  $\phi$  sendo medidas para cada valor de  $\omega$ , de forma a permitir a investigação da condição exata do espalhamento múltiplo para o caso BSD. Devido ao tempo restrito de utilização da estação XRD1, LNLS, combinado ao tempo necessário para estas medidas de MBSD, foram feitos mapeamentos para todas as amostras do conjunto  $F_{50}$ .

A Figura 4.22 mostra o MBSD para o Si controle. Observa-se claramente, através das larguras de linha nas duas direções do mapeamento que  $W_\omega \ll W_\phi$ , característica de uma amostra com muito boa perfeição cristalina<sup>18</sup> e que é necessária para as nossas análises.

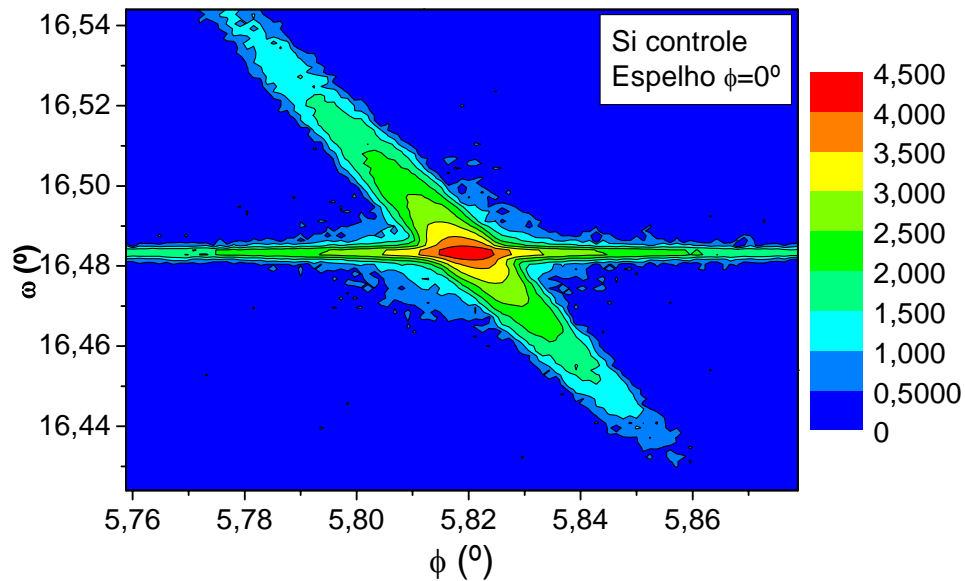


Figura 4.22 - Mapeamento BSD para uma pastilha de Si (001).

A Figura 4.23 apresenta os mapeamentos para as amostras do conjunto  $F_{50}$ . Em 4.23 (a) está a amostra como implantada, cujo resultado mostra claramente uma assimetria na direção  $\omega$  quando comparada com o Si controle, causada pelo processo de implantação. As Figuras 4.23(b) [10 s], 4.23 (c) [20 s] e 4.23 (d) [30 s] exibem os mapeamentos para as amostras  $F_{50}$  tratadas termicamente. Observa-se que o tratamento térmico diminui a assimetria, através da “ativação” dos íons B na rede da matriz, levando, inclusive, a um espalhamento difuso em torno da posição exata do BSD, para o último estágio do recozimento, informação esta não claramente disponível nas curvas de rocking, apenas observada como um aumento do background. Assim, podemos afirmar que o mapeamento (MBSD) se torna uma ferramenta útil da difração de raios-X, cada dia com maior potencial, que permite uma visualização clara e imediata dos efeitos de implantação na superfície das amostras semicondutoras.

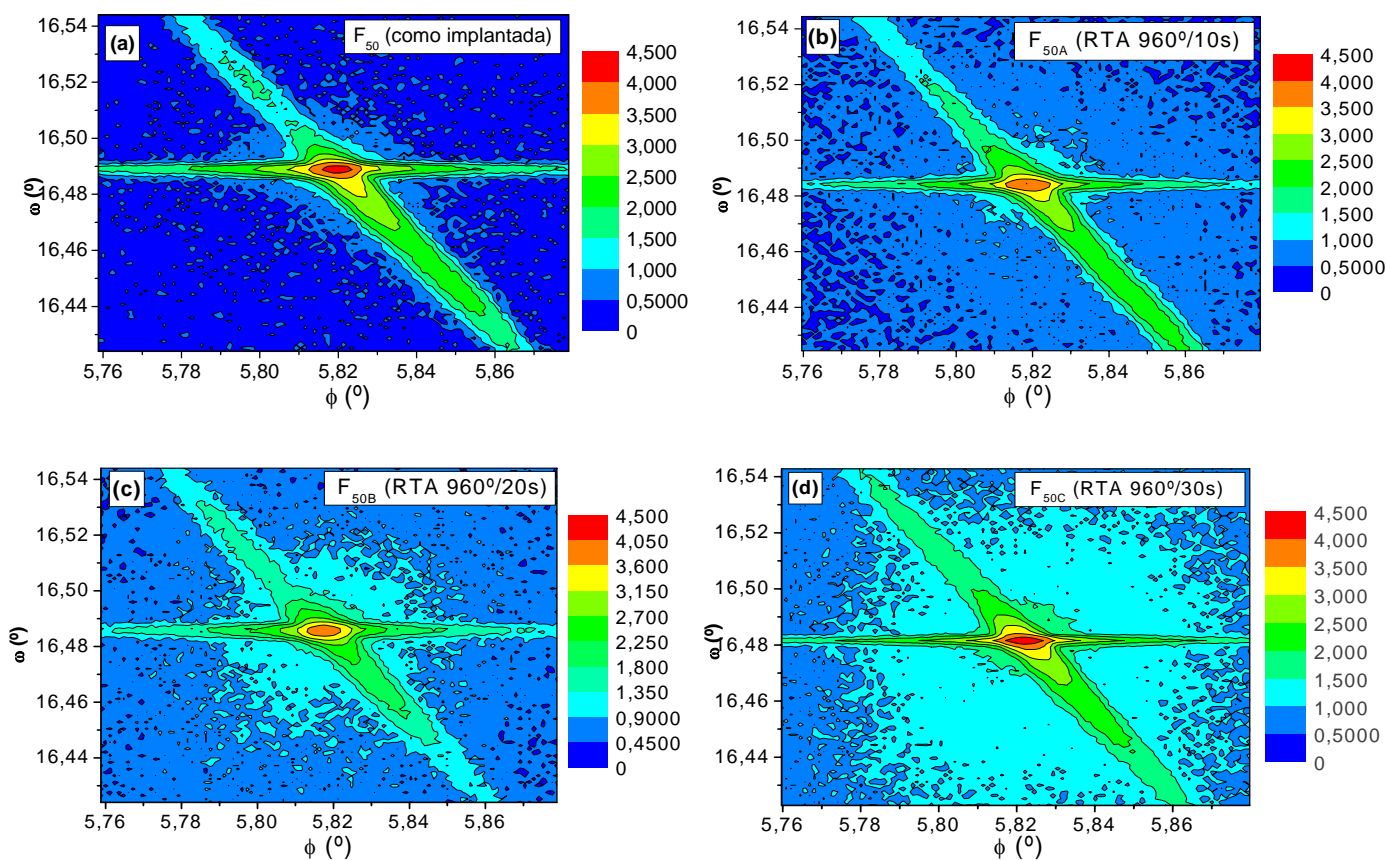


Figura 4.23 - Mapeamento BSD (MBSD) para as amostras conjunto  $F_{50}$ , como implantada (a), RTA 960°/10 s (b), RTA 960°/20 s (c) e RTA 960°/30 s (d).

#### 4.3.5 Mapeamento $\omega:\phi$ para as amostras $N_{10}$ e $N_{20}$

Neste item serão analisados os mapeamentos das amostras  $N_{10}$  e  $N_{20}$ , geradas a partir das condições de implantação (energia e dose) das amostras  $F_{50}$ . Neste caso, vamos apresentar apenas os resultados dos mapeamentos  $\omega:\phi$  para as amostras como implantadas, e após o último estágio do tratamento térmico (40 s). Os MBSD foram obtidos na estação XRD1 do LNLS com as mesmas condições experimentais já mencionadas para as amostras  $F_{50}$  (item 4.3.5).

A Figura 4.24.(a) mostra o MBSD para a amostra  $N_{10}$  como implantada, e observa-se claramente a assimetria de intensidade para ângulos de incidência menores (tensão trativa), como efeito do processo de implantação sofrido pela amostra. O aumento de  $W_{\omega}$  em comparação com  $W_{\phi}$ , embora ainda ligeiramente maior, confirma os defeitos causados na rede cristalina da matriz. Após o último estágio do tratamento térmico, como mostra a Figura 4.24 (b), a recristalização da amostra induz o restabelecimento da simetria na direção  $\omega$  e a conseqüente melhora da perfeição cristalina no plano da superfície da amostra ( $W_{\phi} > W_{\omega}$ ) devido à “ativação” dos íons B na rede da matriz (diminuição Si intersticial).

Na Figura 4.24 (c) observa-se a mapeamento para a amostra  $N_{20}$  como implantada, que também exibe a assimetria em intensidade devido à implantação. No entanto, desde que a densidade de corrente foi duplicada com relação à utilizada para a amostra  $N_{10}$ , vê-se claramente que  $W_{\omega}$  é da mesma ordem de  $W_{\phi}$ , indicando uma possível mudança no regime de espalhamento para o modelo de cristal mosaico. A maior densidade de corrente também deve aquecer localmente a rede (efeito Joule) de tal forma a produzir auto-recozimento (“self annealing”), o que explicaria o maior espalhamento difuso em torno da exata condição de três feixes visto na varredura. O mapeamento feito após o tratamento térmico a 40 s, Figura 4.24(d), mostra que para as amostras do conjunto  $N_{20}$ , ainda não foram restabelecidas as condições de cristalinidade observadas nas amostras do conjunto  $N_{10}$ . Uma possível explicação reside no fato de que defeitos mais estáveis são gerados na rede da matriz pela maior corrente de implantação (“self annealing”).

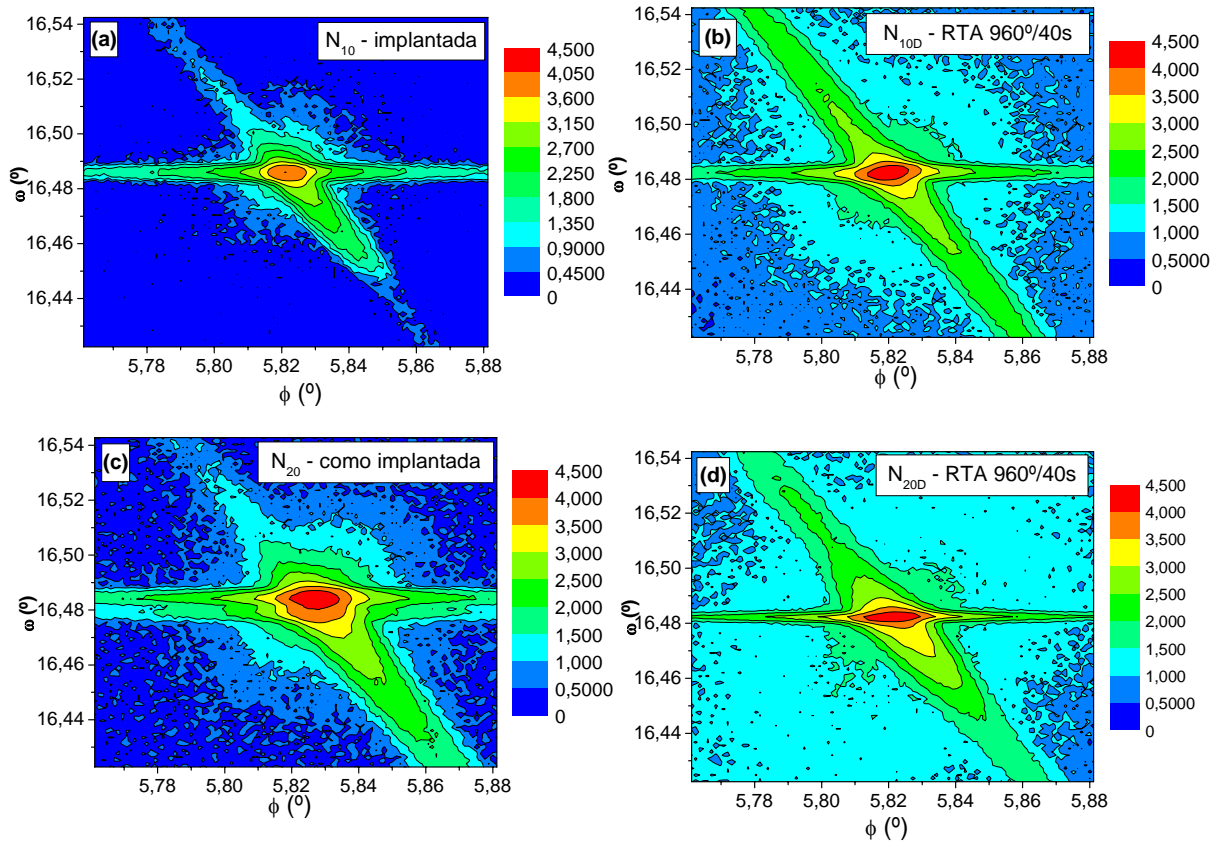


Figura 4.24 - Mapeamento BSD para a matriz das amostras  $N_{10}$  e  $N_{20}$  como implantadas (a e c) e após tratamento térmico  $960^{\circ}/40s$  (b e d).

# 5

---

## 5 Conclusões e trabalhos futuros

Feixes de raios-X que se propagam paralelamente à superfície de monocristais chamados de Bragg-Superfície ou simplesmente BSD, e que são casos especiais da técnica de difração múltipla foram aplicados neste trabalho, com sucesso, na análise dos defeitos causados em semicondutores implantados com íons. O grande potencial dessa técnica reside na sua alta sensibilidade para detectar pequenas distorções na rede cristalina da matriz, possibilidade de análise tridimensional da rede cristalina analisada e, a mais importante característica para o nosso estudo, a análise estrutural e da perfeição cristalina na superfície das amostras ou mesmo em interfaces, quando elas estão presentes. Neste trabalho, analisamos com as reflexões BSD a interface região implantada/matriz dentro dos semicondutores.

Neste capítulo, vamos apresentar as conclusões obtidas das análises das amostras GaAs implantadas com íons Si, e das junções rasas em Si pré-amorfizados com F e implantados com íons de B usando a difração múltipla de raios-X. Uma necessária caracterização estrutural das amostras foi feita previamente utilizando



curvas de rocking em sistemas com alta resolução, em laboratório e na estação XRD1 do LNLS.

## 5.1 GaAs(001) implantado com íons Si<sup>+29</sup>

As curvas de rocking simétricas (004) permitiram obter os parâmetros de rede direção perpendicular à interface estabelecida entre a região implantada e a matriz para as amostras GaAs(001) implantadas com íons de Si, a diferentes doses. Também a partir das curvas de rocking sabemos que a tensão causada pelos íons de Si<sup>+29</sup> na rede do GaAs(001) é do tipo trativa (+) (expande a célula unitária).

A análise do comportamento FWHM versus dose de implantação mostrou que, para pequenas doses a tensão na rede da matriz é visível e que, quando a dose aumenta e passa por um valor suficiente para formar as regiões implantadas separadas da matriz, a rede da matriz é relaxada. Nesse ponto, pode-se pensar que as regiões implantadas com uma grande densidade de defeitos, principalmente próximas à interface região cristal-amorfo (c-a), impedem que a cascata de defeitos causada pelo próprio processo de implantação venha a modificar acentuadamente a matriz. Este efeito aparece como a drástica diminuição da FWHM da matriz que volta a se aproximar do valor do GaAs controle.

O tratamento térmico realizado nas amostras GaAs:Si foi suficiente para minimizar a concentração de defeitos e levar os íons implantados às posições da rede da matriz. O efeito nas curvas de rocking foi o desaparecimento do pico correspondente à região implantada detectado separadamente do pico da matriz, nas curvas simétricas e assimétricas. Foi observado o conseqüente alargamento do pico da matriz que corresponde à contribuição da tensão residual nesta rede devido ao tratamento, resultado este também confirmado nos mapeamentos do pico BSD como vimos no capítulo 4.

Nas varreduras Renninger para a matriz GaAs, pôde-se observar que o pico negativo (Aufhellung) próximo a  $\phi = 7,0^\circ$  que representa o caso de 8-feixes simultâneos cujos nós da rede recíproca estão em um mesmo plano, e, portanto, aparecem na

mesma posição, mostrou claramente a influência dos defeitos causados na rede da matriz pela implantação, pois faz desaparecer a “assimetria” característica de um cristal com boa perfeição.

Através da simulação da posição angular do pico BSD (1-11) no espelho de  $\phi=0^\circ$ , determinamos  $a_{//}$  com relação à interface região implantada/matriz, usando o valor de  $a_{\perp}$  obtido das curvas de rocking simétricas e a largura mosaico na direção paralela à interface ( $\eta_{//}$ ). Quanto à perfeição, exceto para a amostra de menor dose, todos os resultados mostram praticamente o mesmo valor de  $\eta_{//}$ , independentemente da dose considerada antes e após o tratamento térmico.

Os mapeamentos mostram por inspeção direta o efeito da tensão na rede da matriz para pequenas doses, e a evolução da tensão que atinge um máximo e depois relaxa pela formação das regiões implantadas separadas da matriz. Num mesmo mapeamento de alta dose, pode-se observar diretamente a perfeição cristalina da matriz ( $W_{\omega} < W_{\phi}$ ), e a imperfeição da região implantada ( $W_{\omega} > W_{\phi}$ ), como esperado, indicando que os modelos de cristal quase perfeito e mosaico, respectivamente devem ser utilizados na análise dessas regiões dentro da amostra. Portanto, os mapeamentos das reflexões BSD foram utilizados, neste caso, como uma sonda com boa resolução na caracterização estrutural de cristais semicondutores implantados com íons.

## 5.2 Si(001) pré-amorfidado com $F^{+19}$ e implantado com íons $B^{+11}$

Para as amostras de Si(001) pré-implantadas com F e com posterior implantação de B visando a formação de junções rasas, processo em que houve variação da energia e fixa a dose, a análise das curvas de rocking simétrica (004) permitiu concluir que a FWHM da rede da matriz aumenta devido à tensão no início da implantação (baixas energias). Com o aumento da energia, há a formação das regiões implantadas separadas da matriz, resultando na relaxação da rede da matriz e, portanto, a FWHM da matriz diminui lentamente.

Para todas as amostras dos conjuntos F e N, as curvas de rocking simétricas (004) mostraram uma tensão tratativa (+), ou seja, uma expansão da célula unitária devido ao excesso de auto-interstícios (Si intersticial) na rede da matriz gerados pelo processo de implantação dos íons de F. As curvas assimétricas apenas mostraram mais claramente (assimetria rasante) as contribuições das regiões implantadas separadas da matriz, uma vez que não foi possível detectar as contribuições dessas regiões para a geometria de saída rasante, isto impediu a caracterização bidimensional das amostras através das curvas de rocking.

Com relação ao tratamento térmico realizado em todas as amostras dos conjuntos F e N, as curvas de rocking para tempos menores de recozimento não permitem visualizar grandes modificações em comparação com as curvas obtidas para as correspondentes amostras implantadas, com exceção das amostras F<sub>100</sub>. No entanto, para tempos maiores o efeito do recozimento se torna mais eficaz em recristalizar a rede da matriz. A conclusão é que da análise das curvas de rocking é difícil decidir qual seria o melhor tempo de tratamento para levar o íons de B à posições da rede da matriz, em outras palavras, minimização dos defeitos pontuais (Si intersticial).

As varreduras Renninger (002) para a matriz (Si) das amostras F mostraram a ocorrência de um pico híbrido detectado próximo e à direita do pico BSD (1-11). Esse pico é explicado como a contribuição da mesma reflexão BSD, vinda da região implantada que é rica em Si intersticial, na varredura da matriz, e foi fundamental para a análise das junções rasas neste trabalho. O modelo<sup>106</sup> para o processo de implantação utilizado normalmente propõe que são formadas duas regiões dentro da matriz semicondutora: uma rica em vacâncias, mais próxima da superfície, e outra rica em Si intersticial, próxima da interface cristal-amorfo, sendo que a separação espacial entre elas é função da energia de implantação como mostra a Figura 5.1.

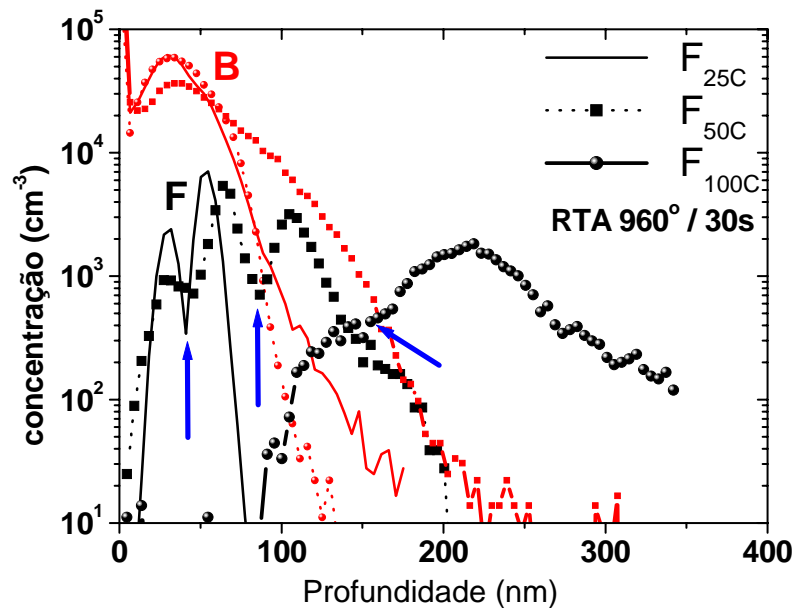


Figura - 5.1 – Comportamento das regiões ricas em vacâncias e Si intersticial para as amostras  $F_{25C}$ ,  $F_{50C}$  e  $F_{100C}$  (RTP 30s) como função da energia de implantação. Os vales indicados ( $\uparrow$ ) tem sido atribuídos à interface cristal-amorfo (c-a)<sup>106</sup>.

Um primeiro resultado intrigante ocorreu quando da medida das amostras F, em que o pico híbrido permanecia mensurável apenas para todas as amostras  $F_{50}$  (energia intermediária), como implantada e recozidas. Conseguimos explicar este resultado através da separação espacial, que no caso de  $F_{25}$  permitia a recombinação<sup>110</sup> das vacâncias e interstícios com o seu conseqüente aniquilamento. Também para o caso das  $F_{100}$ , em que a separação não permitiria o aniquilamento, foi demonstrado que ela se encontrava além do limite da nossa sonda (picos BSD), e que por decapagem química voltou a ser detectada. Então, o bom valor da separação espacial encontrado nas amostras  $F_{50}$  justificava um esforço maior na sua análise, principalmente quanto ao efeito da energia térmica do tratamento. Os conjuntos  $N_{10}$  e  $N_{20}$ , com diferentes densidades de correntes e maiores tempos de recozimento permitiriam, então, uma conclusão a respeito das melhores condições para a obtenção das junções rasas, uma vez que a difusão do B no Si é promovida através dos interstícios.

Dois novos conjuntos denominados  $N_{10}$  e  $N_{20}$  foram preparados, nos quais, os mesmos parâmetros de energia e dose usados para a implantação das amostras  $F_{50}$  foram mantidos e, além disso, com duas densidades de correntes e tempos de tratamento térmico maior que aqueles utilizados nas amostras  $F_{50}$ . O desaparecimento do pico híbrido para o conjunto  $N_{10}$  ocorre entre 35 e 40 s de recozimento, indicando que a energia térmica necessária ao aniquilamento dos defeitos pontuais ainda não tinha sido alcançada nas amostras  $F_{50}$ , e só agora nas condições das amostras  $N_{10}$  é que conseguimos o aniquilamento. Com relação às amostras  $N_{20}$ , provavelmente a maior densidade de corrente provocou defeitos mais estáveis, devido ao próprio efeito de temperatura (efeito Joule) durante a implantação (“self annealing”), que exigem uma maior energia térmica para a recristalização da amostra.

O ajuste dos picos híbridos (posição angular e perfil) permite determinar parâmetros de rede paralelos e a perfeição cristalina no plano da superfície para ambas regiões simultaneamente: matriz e região implantada. É importante notar que a superfície da matriz é, em última análise, a interface c-a. Deste ajuste, concluímos que as amostras implantadas  $N_{10}$  e  $N_{20}$  sofreram uma deformação tetragonal, mantendo constante o volume da célula unitária. Após o recozimento, particularmente o último estágio, as amostras voltam a apresentar claramente a simetria cúbica do Si, e a recristalização, observada através da perfeição cristalina (largura mosaico) é restabelecida para o conjunto  $N_{10}$  e ainda não totalmente para as amostras do conjunto  $N_{20}$ . Isto significa que a energia térmica cedida às amostras do conjunto  $N_{20}$  não foi suficiente para a completa recristalização. Uma comparação entre as medidas de SIMS para a profundidade alcançada pelo B e a detecção dos picos híbridos para os conjuntos  $N_{10}$  e  $N_{20}$  mostraram que enquanto há Si intersticial, a difusão do B é promovida. A Figura 5.2 mostra a posição na qual a concentração do B é  $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  (dentro da região amorfa), como uma função do tempo de tratamento térmico. Há um aumento na posição da profundidade do B para o tempo de tratamento térmico acima de 20s no conjunto  $N_{20}$ , contudo para o conjunto  $N_{10}$  isto ocorre acima de 30s. Resultado similar (não apresentado aqui) foi observado para a concentração de  $1 \times 10^{17}$  e  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  de B, que inclui a região próxima a interface cristal-amorfo (c-a). A região próxima à superfície implantada é rica em vacâncias e provavelmente, a região próxima

a 25nm para o conjunto  $N_{10}$  é formada por complexos de vacâncias devido ao excesso de F. Nota-se que quando a concentração de F na região diminui abaixo de  $10^{19}$ átomos/cm<sup>3</sup> (para o tempo de recozimento de 35s no conjunto  $N_{10}$  e 30s no conjunto  $N_{20}$ ), há um melhora na difusão do B.

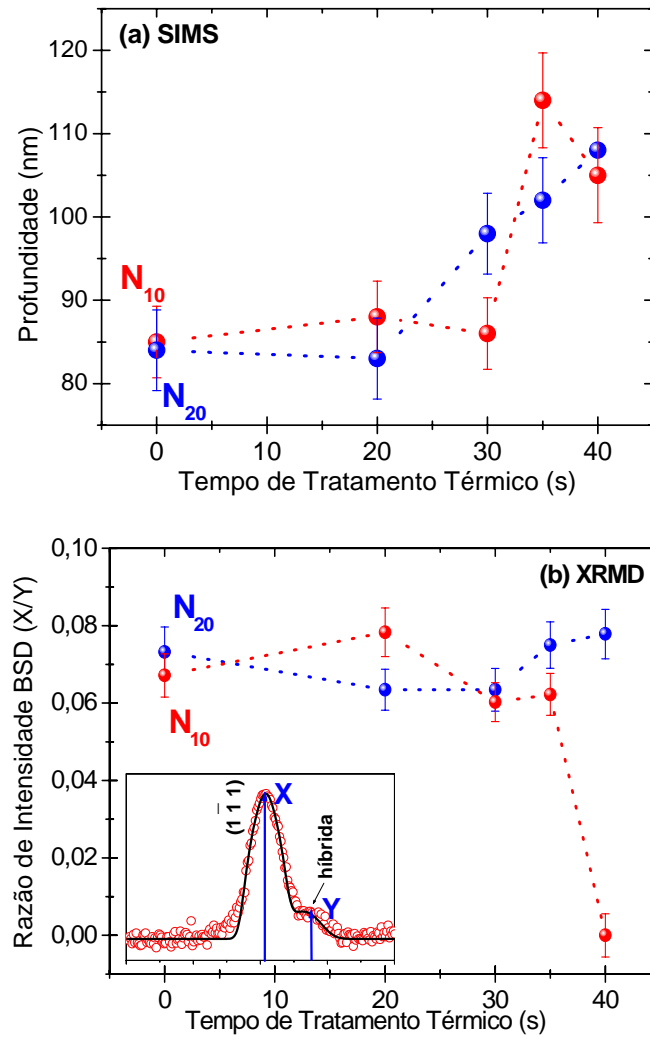


Figura 5.1 – Comparação entre os resultados de SIMS e XRMD - difração múltipla de raios-X. Profundidade em que a concentração de B alcança  $5 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>, como função do tempo de tratamento térmico (a) e Intensidade normalizada do pico BSD (1-11) localizado em torno de  $\phi=6,05^\circ$  como função do tempo de tratamento térmico (b).

A partir dos resultados de SIMS foi estimada uma profundidade máxima de 110nm para o B nas amostras do conjunto  $N_{10}$ . Este resultado foi confirmado pelas medidas de DM, através da não detecção do pico híbrido associado ao Si intersticial, conforme Figura 5.1. Deve-se notar que esta é a profundidade estimada para a junção metalúrgica, contudo, a junção eletricamente ativa pode ser mais rasa para essas amostras já que uma alta ativação elétrica do B deve ocorrer mais próxima da superfície, região rica em vacâncias. Já para as amostras  $N_{20}$ , este valor deve ser mais alto (curva ascendente), mas não mensurável para este conjunto. Essa comparação entre os resultados indica que as condições utilizadas na implantação das amostras  $N_{10}$  são realmente as melhores para a obtenção de junções rasas, e, além disso, que as reflexões BSD da difração múltipla de raios-X atuam como verdadeiras sondas na investigação da difusão do B dentro da rede da matriz implantada.

Os mapeamentos dos picos BSD para as amostras dos conjuntos F e N deixam ver claramente os efeitos causados pelos diferentes parâmetros de implantação utilizados. Para as amostras implantadas a uma menor corrente ( $N_{10}$  e conseqüentemente  $F_{50}$ ) nota-se a restauração da rede da matriz, e a conseqüente “ativação” dos íons de B na rede da matriz (tensão residual). Isto é claramente observado através da contribuição observada fora da condição exata de difração do pico BSD.

Para as amostras do conjunto  $N_{20}$  percebemos dos mapeamentos que os defeitos mais estáveis criados pelo possível “self-annealing” contribuem na condição de difração para o pico BSD, alargando-o. Além disto, nota-se na amostra como implantada um maior espalhamento difuso em torno da condição exata de difração de 3-feixes, resultado do aquecimento local devido a maior corrente de implantação.

Finalizando, este trabalho permitiu mostrar o sucesso de mais uma aplicação da técnica de difração múltipla de raios-X em sistemas semicondutores implantados, agora para o caso GaAs:Si. Além disso, ele permitiu confirmar a grande versatilidade desta técnica, pela primeira aplicação da sensibilidade da reflexão BSD como uma microsonda de alta resolução para a análise de junções rasas em semicondutores, que não se restringe ao caso analisado aqui, por possibilitar inúmeros usos dessa ferramenta em outros estudos similares.

### 5.3 Perspectiva de trabalhos futuros

Uma possibilidade de novos estudos nos sistemas de semicondutores implantados como GaAs ou mesmo Si refere-se à análise do efeito que a energia de implantação causa na rede da matriz, antes e após a formação da região implantada. Esse estudo, quando realizado sistematicamente através da difração múltipla de raios-X e das curvas de rocking, deve fornecer informação da relaxação da rede da matriz além da perfeição cristalina próxima à interface cristal-amorfo. É importante levar em conta que se pode realizar o estudo proposto com íons de diferentes massas (mais leves ou mais pesados), e variar outros parâmetros da implantação, como por exemplo, a densidade de corrente e o tratamento térmico mais rápido.

Os mapeamentos para a amostra de GaAs(001) implantada com a menor dose de íons Si mostram uma acentuada anisotropia no plano da superfície, que foi observada a partir das medidas do pico BSD em torno dos espelhos de  $\phi = 0$  e  $90^\circ$  nas amostras como implantadas. Enquanto o mapeamento para  $90^\circ$  mostrou-se como o esperado para a baixa dose de implantação, para  $0^\circ$  são observados claramente dois picos na direção  $\omega$ , um pouco deslocado da exata condição dos três feixes. Esses picos não foram detectados nas curvas de rocking, pois elas são medidas na exata condição de difração. A anisotropia foi também observada, embora em menor grau, nas amostras após o tratamento térmico. Não conseguimos identificar o que poderia causar esse defeito observado em uma direção preferencial, e uma investigação detalhada é sugerida para um próximo trabalho.

O estudo inicial da pré-amorfização com íons de F implantados na rede da matriz de Si para a obtenção de junções rasas de B foi realizado neste primeiro trabalho com a aplicação da difração múltipla de raios-X. Particularmente, a aplicação das reflexões Bragg-Superfície como sonda para a detecção da região com Si intersticiais próxima à interface cristal-amorfo. A análise da pré-amorfização a ser realizada com outros íons possíveis, de diferentes massas, pode confirmar o F como o melhor íon para a



formação de uma junção mais rasa, ou eventualmente, levar a uma diferente escolha do íon.

No caso das junções rasas de B em Si, uma possível extensão deste trabalho, seria o estudo do tratamento térmico para a “ativação” dos íons de B cuja difusão na rede matriz é rápida. O objetivo seria encontrar uma melhor relação entre o tempo de tratamento térmico, a difusão e a ativação elétrica do B para formação dessas junções rasas, pois sabemos que existe um compromisso entre a energia térmica e a profundidade alcançada pelos íons implantados na matriz de Si, neste caso. O presente trabalho mostrou que as amostras N<sub>10</sub> entre 35 e 40 s já não mostravam mais Si intersticial e, portanto, a difusão de B era reprimida. No entanto, para as amostras N<sub>20</sub> no mesmo intervalo citado, essa energia de “ativação” mostrou-se ainda insuficiente para a recristalização das amostras, que poderia acontecer a uma energia maior.

Um outro parâmetro de importância fundamental para o estudo das junções rasas é a densidade de corrente de implantação que está diretamente relacionada à quantidade de defeitos criados na rede da matriz. Que, por sua vez, está associado a uma mais rápida difusão dos íons de B. Foram analisados apenas dois valores para a densidade de corrente e a reflexão Bragg-Superfície mostrou sensibilidade suficiente para a detecção desses defeitos. Um conjunto maior e variado de valores para a densidade de corrente certamente permitirá uma conclusão mais sólida a respeito da profundidade da junção, como ficou evidente da comparação entre os resultados preliminares obtidos por difração múltipla de raios-X e por SIMS.

Pode-se ainda pensar em estender os procedimentos de dopagem utilizando a implantação iônica em silício policristalino (Si-poli) que é importante na tecnologia MOSFET e nos CI's bipolares de alta velocidade. Neste processo seriam depositados filmes de Si-poli, após serem submetidos a implantação iônica, sobre matrizes de Si monocristalino. Os efeitos sobre a matriz podem ser investigados através da difração múltipla de raios-X.

## 6 Referências

- 
- <sup>1</sup> J.J. Thomson, *Proc.R. Soc.*, **89**, 1, (1914)
- <sup>2</sup> J.H. Freeman, *Rad. Eff.*, **100**, 161, (1986)
- <sup>3</sup> R.Ohl, *Bell Sys. Tech. J.*, **31**, 104, (1952)
- <sup>4</sup> W. Schockley, *U.S. Patent* 2 787 564, (1957)
- <sup>5</sup> P. Sigmund, *Appl. Phys. Lett.*, **14**, 114, (1969)
- <sup>6</sup> W.S Johnson, J.F. Gibbons, *Appl. Phys. Lett.*, **9**, 321, (1966)
- <sup>7</sup> J.W. Mayer, L. Eriksson, S.T. Picraux, J.A.Davies, *Can. J. Phys.*, **46**, 663, (1968)
- <sup>8</sup> W.M Gibson, F.W. Martin, R. Stensgaard, F. Jensen, N.I. Meyer, G. Galster, A Johansen, J.S. Olsen, *Can. J. Phys.*, **46**, 675, (1968)
- <sup>9</sup> G.D. Alton, L.O. Love, *Can. J. Phys.*, **46**, 695, (1968)
- <sup>10</sup> R.W. Bower, H.G. Dill, K.G. Aubuchon, S.A. Thompson, *IEEE Trans. Electro.Dev.* ED-15, 757, (1968)
- <sup>11</sup> J. Macdougall, K.E. Manchester, R.B. Palmer, *Eletronics*, **43**, 86, (1970)
- <sup>12</sup> J.P. de Souza and D.K. Sadana, *Handbook on Semiconductors*, **3b**, ed. S. Mahajan, series ed. T.S. Moss, Elsevier Science, Amsterdam, 2033, (1994)
- <sup>13</sup> H. Ryssel, I. Ruge, *Ion Implantation*, John Wiley & Sons, (1986)
- <sup>14</sup> R. Enderlein, *Microeletrônica*, Edusp – Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, (1994)
- <sup>15</sup> *The International Technology Roadmap for Semiconductors*, (1999), <http://public.itrs.net/>
- <sup>16</sup> L. Shao, X. Lu, X. Wang, I. Rusakova, J. Liu, W.K. Chu, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (16), 2321, (2001)
- <sup>17</sup> A. Mokhberi, R. Kasnavi, P.B.Griffin, J.D. Plummer, *Appl. Phys. Lett.*, **80** (19), 3530, (2002)
- <sup>18</sup> S. Saito, K. Kumagai, T. Kondo, *Appl. Phys. Lett.*, **62** (2), 197, (1993)
- <sup>19</sup> S. Aronovitz, H. Puchner, J. Kimball, *J. Appl. Phys.* **85** (7), 3494, (1999)
- <sup>20</sup> C.Y Kang, W.J Cho, D.G Kang, Y-J Lee, J.M. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **74** (13), 1833, (1999)
- <sup>21</sup> G.D. Watkins, in *Radiation Damage in Semiconductors* pp 97, (Paris, 1964)
- <sup>22</sup> N.E.B. Cowern, K.T.F. Janssen, H.F.F. Jos, *J. Appl. Phys.*, **68**, 6191, (1990)
- <sup>23</sup> W. Taylor, B.P.R. Marioton, T. Y. Tan, U. Gócele, *Radiat. Eff. Defects Solids*, **111/112**, 131, (1989)

- 
- <sup>24</sup> P. A. Stolk, H.J. Grossman, D. J. Eaglesham, D. C. Jacobson, C. S. Rafferty, G. H. Gilmer, M. Jaraiz, J. M. Poate, H. S. Luftman, T. E. Haynes, *J. Appl. Phys.*, **81**, 6031, (1997)
- <sup>25</sup> D. J. Eaglesham, P. A. Stolk, H.J. Grossman, J. M. Poate, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2305, (1994)
- <sup>26</sup> K. S. Jones, S. Prussin, E. R. Weber, *Appl. Phys.*, **A 45**, 1 (1988)
- <sup>27</sup> L. Capello, T.H.Metzger, *Materials Science and Engineering*, **B 114**, 77, (2004)
- <sup>28</sup> M. Omri, C. Bonafos, A. Claverie, A. Nejim, F. Cristiano, D. Alquier, A. Marinez, N. E. B. Cowern, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res.*, **B 120**, 5, (1996)
- <sup>29</sup> W. Lerch, M. Glück, N. A. Stolwijk, H. Walk, M. Schäfer, S. D. Marcus, D. F. Downey, J. W. Chow, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (7), 2670, (1999)
- <sup>30</sup> D.F. Downey, S.L. Daryanani, M. Meloni, K.M.Brown, S.B.Felch, B.S.Lee, S.D.Marcus, *J. Gelpy. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **470**, 299, (1997)
- <sup>31</sup> T. Shano, R. Kim, T. Hirose, Y. Furuta, H. Tsuji, M.Furuhashi, K.Taniguchi, *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.*, 821, (2001)
- <sup>32</sup> D.F. Downey, J.W.Chow, E. Ishida, K.S. Jones, , *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1263, (1998)
- <sup>33</sup> P. M. Fahey, P. B. Griffin, J. D. Plummer, *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 289, (1989)
- <sup>34</sup> S. Solmi, F. Cembali, R. Fabbri, M. Servidori, R. Canteri, *Appl. Phys.*, **A 48**, 255, (1989)
- <sup>35</sup> B. E. Warren, *em "X-Ray Diffraction"*, Dover Publications, Inc., New York, (1990)
- <sup>36</sup> B. K. Tanner, *em "X-Ray Diffraction Topography"*, Pergamon, Oxford, (1977)
- <sup>37</sup> L. C. Chang, T. A. Read, M. S. Wechsler, *Acta Cryst.*, **6**, 567 (1953)
- <sup>38</sup> P. I. Nabokin, D. Souptel e A. M. Balbashov, *J. Crys. Growth*, **250**, 397 (2003)
- <sup>39</sup> M. Halliwell, *Progress in crystal Growth and Characterisation*, **19**, 249, (1989)
- <sup>40</sup> A. K. Garg, M. Srivastava, R. C. Narula, R. K. Bagai, V. Kumar, *J.Crys.Growth*, **260**, 148, (2004)
- <sup>41</sup> W. Ge, H. Zhang, J. Wang, J. Liu, X. Xu, X. Hu, J. Li, M. Jiang, *J. Crys. Growth*, **270**, 582, (2004)
- <sup>42</sup> H. Sumiya, N. Toda, Y. Nishibayashi, S. Satoh, *J. Crys. Growth.*, **178**, 485, (1997)
- <sup>43</sup> L. Tapfer and K. Ploog. *Phys. Rev. B*, **40**, 9802, (1989)
- <sup>44</sup> K. Kamigaki, H. Sakashita, H. Kato, M. Nakayama, N. Sano, H. Terauchi, *Appl. Phys. Lett.*, **49** (17), 1071, (1986)
- <sup>45</sup> M. Fatemi, *Appl. Phys. Lett.*, **80**(6), 935, (2002)
- <sup>46</sup> P. Velling., *Compound Semiconductor*, **8**, 45 (2002)

- 
- <sup>47</sup> M. J. Hafich, H. Y. Lee, G. Y. Robinson, D. Li, N. Otsuka, *J. Appl. Phys.*, **69** (2), 752, (1991)
- <sup>48</sup> D. J. Towner, J. Ni, T. J. Marks, B. W. Wessels, *J. Cryst. Growth*, **255**, 107, (2003)
- <sup>49</sup> V. Adivarahan, W. H. Sun, A. Chitnis, M. Shatalov, S. Wu, H. P. Maruska, M. Asif Khan, *Appl. Phys. Lett.*, **85** (12), 2175, (2004)
- <sup>50</sup> M. C. Shrivastava, S. Swaminathan, *Semicond. Sci. Technol.*, **4**(6), 495, (1989)
- <sup>51</sup> M. Sacilotti, L. Horiuchi, J. Decobert, M. J. Brasil, L. P. Cardoso, P. Ossart, J. D. Ganière, *J. Appl. Phys.*, **71** (1), 179 (1992)
- <sup>52</sup> C. R. Wie, *J. Appl. Phys.*, **66** (2), 985, (1989)
- <sup>53</sup> W. J. Bartels, W. Nijman, *J. Cryst. Growth*, **44**, 518, (1978)
- <sup>54</sup> M. Renninger, *Z. Kristallogr.*, **106**, 141, (1937)
- <sup>55</sup> S.L. Chang, in “Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals”, *Springer Ser. Solid-State Sci.*, **50**, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, (1984)
- <sup>56</sup> S.L. Chang, “X-ray Multiple-Wave Diffraction Theory and Application”, Berlin: Springer-Verlag, (2004)
- <sup>57</sup> S.L. Morelhão, L.P. Cardoso, *J. Appl. Cryst.*, **29**, 446, (1996)
- <sup>58</sup> B. Post, *J. Appl. Cryst.*, **8**, 452, (1975)
- <sup>59</sup> L.H. Avanci, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki, S.E. Girdwood, K.J. Roberts, D. Pugh, J.N. Sherwood, *Phys. Rev. B*, **61**(10), 6506, (2000)
- <sup>60</sup> L.H. Avanci, L.P. Cardoso, S. E. Girdwood, D. Pugh, J.N. Sherwood, K.J. Roberts, *Phys. Rev. Lett.*, **81**(24), 5426, (1998)
- <sup>61</sup> A.O. dos Santos, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki, M.A.R. Miranda and F. E. A. Melo, *J. Phys. Cond. Matter*, **15**, 7835, (2003)
- <sup>62</sup> J. M. A. Almeida, M. A. R. Miranda, C. M. R. Remédios, F. E. A. Melo, P. T. C. Freire, J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, A. O. Dos Santos, S. Kycia, *J. Appl. Cryst.*, **36**, 1348, (2003)
- <sup>63</sup> R.V.Orloski, M.A.A.Pudenzi, M.A.Hayashi, J.W.Swart, L.P.Cardoso, *J. Mol. Catal. B*, **228**, 177, (2004)
- <sup>64</sup> C.G Darwin, *Phil. Mag.* **43**, 800, (1922)
- <sup>65</sup> P. Ehrhart, W. Schilling, *Phys. Rev. B*, **8**, 2604, (1993)
- <sup>66</sup> V.S. Speriosu, *J. Appl. Cryst.*, **52**, 6094, (1981)
- <sup>67</sup> P.F. Fewster, C.J. Curling, *J. Appl. Phys.*, **25**, 714, (1992)
- <sup>68</sup> V.S. Speriosu, H. L. Glass, T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 539, (1979)

- 
- <sup>69</sup> W.J. Bartels, J. Hornstra, D.J.W. Lobeek, *Acta Cryst.*, **A42**, 539, (1986)
- <sup>70</sup> M. Wormington, C. Panaccione, K. M. Matne., D. K. Bowen, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A357**, 2927, (1999)
- <sup>71</sup> S. Takagi, *Acta Cryst.*, **15**, 1311, (1962)
- <sup>72</sup> S. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan.*, **26**, 1239, (1969)
- <sup>73</sup> D. Taupin, *Bull. Soc. Franç. Mineral. Crist.*, **87**, 469, (1964)
- <sup>74</sup> M. A. G. Halliwell, M.H.Lyons, *J. Cryst. Growth*, **68**, 523, (1984)
- <sup>75</sup> W. J. Bartels, J. Hornstra, D.J.W. Lobeek, *Acta Cryst.*, **A42**, 539, 1986
- <sup>76</sup> C. R. Wie, T.A. Tombrello, T. Vreeland Jr., *J. Appl. Phys.*, **59**, 3743, (1986)
- <sup>77</sup> J. H. Holland, *Adaptation in Natural and Artificial Systems*. University of Michigan Press, Ann Arbor, (1975)
- <sup>78</sup> De Jong, *Ph.D. thesis, University of Michigan, Ann Arbor*, (1975)
- <sup>79</sup> J. G. E. Klappe, P. F. Fewster, *J. Appl. Cryst.*, **27**, 103, (1994)
- <sup>80</sup> A. Pesek, *Appl. Phys.* **A58**, 141, (1994)
- <sup>81</sup> L. Bleicher, J. M. Sasaki, R.V. Orloski, L.P. Cardoso, M.A. Hayashi and J.W. Swart, *Computer Physics Communications*, **160** (2), 158, (2004)
- <sup>82</sup> J. H. Holland, *Adaptation in Natural and Artificial Systems*. University of Michigan Press, Ann Arbor., (1975)
- <sup>83</sup> M. Mitchell, *An Introduction to Genetic Algorithms*. Cambridge, Massachusetts: MIT Press, (1996)
- <sup>84</sup> A. Brunetti, *Comput. Phys. Commun.*, **124**, 204, (2000)
- <sup>85</sup> K. Lonsdale, *Philosophical Transaction of the Royal Society*, **240**, 219, (1947)
- <sup>86</sup> B.J. Isherwood, *J. Appl. Cryst.*, **1**, 17, (1967)
- <sup>87</sup> F.J. Spooner, C.G. Wilson, *J. Appl. Cryst.*, **6**, 132. (1972)
- <sup>88</sup> B.J. Isherwood, C.A.Wallace., *Nature*, **212**, 173, (1966)
- <sup>89</sup> S.L. Chang., *Acta Crystallografica*, **A37**, 876, (1981)
- <sup>90</sup> B.J. Isherwood, R.B. Brown, M.G.A. Halliwell, *J. Cryst. Growth*, **60**, 543 (1982)  
e C.A.Wallace., *Nature* **212**, 173, (1966)
- <sup>91</sup> S.L. Morelhão, L.P. Cardoso, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **262**, 175, (1992)
- <sup>92</sup> S.L. Morelhão, L.P. Cardoso, *J. Cryst. Growth*, **110**, 543, (1991)

- 
- <sup>93</sup> Y.P. Stetsko, H.J. Jeretschke, Y.S. Huang, C.H. Chao, C.K. Chen and S.L. Chang, *Acta Crystallographica*, **A56**, 394 (2000)
- <sup>94</sup> S.L. Morelhão and L.H. Avanci, *Acta Crystallographica*, **A56**, 507 (2001)
- <sup>95</sup> E. Wagner, *Phys. Z*, **21**, 94 (1923)
- <sup>96</sup> M. A. Hayashi, S.L. Morelhão, L.H. Avanci, L.P. Cardoso, J. M. Sasaki, L.C. Kretly, S.L. Chang, *Applied Physics Letters*, **71**, 18, (1997)
- <sup>97</sup> S. L. Morelhão, L.P. Cardoso, J. M. Sasaki and M.M.G. de Carvalho, *J. Appl. Phys.* **70** (5), 2589, (1991)
- <sup>98</sup> H. Cole, F.W. Chambers, H. M. Dunn, *Acta Cryst.* **15**, 138, (1962)
- <sup>99</sup> C. G. Darwin, *Philos. Mag.* **27**, 315 (1914)
- <sup>100</sup> C.G. Darwin, *Philos. Mag* , **43**, 800 (1922)
- <sup>101</sup> S. L. Morelhão, L.P. Cardoso, *J. Appl. Phys.*, **73** (9), 4318 (1993)
- <sup>102</sup> M.A. Hayashi, S.L. Morelhão, L.H. Avanci, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki, L.C. Kretly and S.L. Chang, *Applied Physics Letters*, **71**(18), 2614, (1997)
- <sup>103</sup> L.H. Avanci, M.A. Hayashi, L.P. Cardoso, S. L. Morelhão, F. Riesz, K. Rakennus, T. Hakkarainen, *J. Cryst. Growth*, **188** (1-4), 220, (1998)
- <sup>104</sup> J.F. Ziegler TRIM, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York, (1985)
- <sup>105</sup> S. L. MORELHÃO, *J. Synchrotron Rad.*, **10**, 236, (2003)
- <sup>106</sup> M.Y. Tsai, D. S. Day, B. G. Streetman, P. Williams and C. A. Evans Jr., *J. Appl. Phys.* **50**, 188 (1979)
- <sup>107</sup> M.A. Hayashi, S.L. Morelhão, L.H. Avanci, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki, L.C. Kretly and S.L. Chang *Appl. Phys. Lett.* **71**(18), 2614 (1997)
- <sup>108</sup> S. L. Morelhão, L.P. Cardoso, J. M. Sasaki and M.M.G. de Carvalho, *J. Appl. Phys.* **70** (5), 2589 (1991)
- <sup>109</sup> S. L. Morelhão and L.P. Cardoso, *J. Appl. Phys.* **73** (9), 4318 (1993)
- <sup>110</sup> L. Shao, X. Lu, X. Wang, I. Rusakanova, J. Liu and W. K. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 16, 2321 (2001)

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)