

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**Estabilidade térmica de bolhas de Ne e He
produzidas por implantação em Si(111)**

Ludmar Guedes Matos

Monografia do Trabalho de
Conclusão de Curso elaborada sob
orientação do Prof. Dr. Rogério Luís
Maltez e apresentada no instituto de
Física – UFRGS.

Porto Alegre
2010

SUMÁRIO

Agradecimentos

Resumo

Abstract

Capítulo 1 – Introdução.....	1
Capítulo 2 – Princípios das técnicas experimentais.....	5
2.1- Implantação Iônica.....	5
2.2- Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford e Canalização.....	6
2.3- Preparação de Amostras para Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	10
2.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	11
2.4.1 - Condição de dois feixes: Imagens de Campo Claro e Campo Escuro.....	14
Capítulo 3 -- Particularidades sobre o crescimento de GaN.....	17
3.1 – Crescimento por MOCVD.....	18
3.1.1 – Camadas <i>buffer</i>	19
3.2 – Crescimento Lateral.....	20
3.3 – Dificuldades para o crescimento de GaN sobre Si.....	21
Capítulo 4 – Resultados e Discussões.....	24
4.1 – Resultados de RBS/C.....	25
4.2 – Resultados de TEM.....	32
Capítulo 5 – Conclusões.....	36
Referências Bibliográficas.....	38

Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, a minha família pelo apoio integral e incondicional durante todos esses anos de graduação. Ao professor Rogério Maltez pela orientação e dedicação empenhada neste trabalho. Agradeço também ao professor Henri Boudinov, coordenador do Laboratório de Microeletrônica e todos aqueles que, de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

Resumo

O crescimento epitaxial de GaN sobre substrato Si leva a possibilidade de integração entre as tecnologias que empregam GaN e Si. No entanto, uma diferença de ~17% entre os parâmetros de rede gera discordâncias que reduzem a qualidade da camada de GaN crescida. A fim de melhorar essa camada de GaN, um método baseado na formação de bolhas de He pressurizadas em substrato Si foi sugerido anteriormente (ver ref. [2]). As bolhas atraem os defeitos formados na interface GaN/Si e redirecionam-os diretamente para o substrato Si, reduzindo a densidade de discordâncias na camada de GaN. Neste trabalho, nós estudamos substratos de Si(111) implantados com Ne e também co-implantados com Ne e He, em função da temperatura de recozimento. Ne foi o primeiro íon implantado e a temperatura da amostra foi mantida em 350°C durante a implantação, enquanto a implantação de He ocorreu a temperatura ambiente. Implantamos íons de Ne até fluências de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, assim como Ne co-implantado com He em fluências de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Posteriormente, essas amostras foram submetidas a tratamento térmico rápido em temperaturas de 400 – 1000°C. Medidas de RBS e canalização (RBS/C) sugeriram uma boa estabilidade térmica dos sistemas co-implantados com $1 \times 10^{15} \text{ Ne/cm}^{-2}$ e $1 \times 10^{16} \text{ He/cm}^{-2}$, na faixa de 400 - 800°C. Medidas TEM mostraram, no entanto, que a morfologia das bolhas de He-Ne é similar ao sistema contendo Ne puro, mas com uma quantidade de defeitos devido à implantação muito maior, mesmo para o sistema co-implantado em que a proporção He:Ne foi de 10:1. Além disso, não foi observado campo de tensão ao redor das bolhas, sugerindo que o sistema está despressurizado.

Abstract

The epitaxial growth of GaN on Si substrates opens the possibility of integrating GaN and Si technologies. However, the 17% lattice mismatch generates dislocations reducing the quality of the grown GaN. To improve the layer quality, a procedure based on the formation of pressurized He bubbles in Si substrate was suggested earlier (see ref [2]). The bubbles attract the misfit dislocations formed at Si/GaN interface and redirect them towards the Si substrate, thereby reducing the dislocation density in the GaN layer. In this work we have studied Si(111) substrates implanted with Ne and also co-implanted with Ne and He as a function of the annealing temperature. Ne has been the first ion type to be implanted and it has been performed keeping the sample at 350°C temperature, while He implantation has been carried out at room temperature. We have implanted the Ne ions up to fluences of $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, as well as Ne co-implanted with He up to fluences of $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, respectively. Subsequently, these samples were subjected to rapid thermal annealing ranging from 400°C to 1000°C. RBS/Channeling measurements suggested a greater stability of the co-implanted system with $1 \times 10^{15} \text{ Ne/cm}^2$ and $1 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$, in the range of 400 - 800°C. TEM measurements, however, demonstrated that bubble morphology of He-Ne was similar to that of the pure Ne system, with a much higher residual implantation damage, even in the case of He:Ne co-implantation ratio of 10:1. In addition, no stress field was observed around the bubbles suggesting an unpressurized system. We have concluded that the observed dechanneling, at the region of the implanted ions, are mainly due to Ne residual implantation damage and that the behavior of such systems are very different from the He pure one.

Capítulo 1 – Introdução

A obtenção do semicondutor Nitreto de Gálio (GaN) de boa qualidade é um importante desafio tecnológico pois ele pode ser empregado na fabricação de dispositivos emissores de luz azul devido seu grande *gap* direto de 3,42 eV.

Atualmente, o crescimento de GaN é realizado pela técnica MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) sobre o substrato safira, uma vez que ele não é naturalmente obtido [1]. Um outro substrato possível é o carbeto de silício [1]. Uma das dificuldades no emprego da safira como substrato é sua baixa condutividade térmica, e a mesma precisa ser removido após o crescimento do semicondutor [3], além da elevada diferença entre os parâmetros de rede (~17%). O emprego do silício como substrato ainda é pouco explorado devido as dificuldades que serão mais detalhadas no capítulo 3. Entre as principais vantagens de se ter Si como substrato seria a integração da nova tecnologia baseada em GaN com a atual, baseada em Si. Além disso, não haveria necessidade da remoção do semicondutor após o crescimento do GaN, pois ambos possuem condutividade térmica comparável ($1,7 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para o GaN e $1,5 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para o Si). Adicionalmente, substratos Si são de menor custo que os de safira e SiC.

Assim como é verificado quando crescido sobre safira, o crescimento epitaxial sobre silício [4] leva à formação de discordâncias na interface geradas pela acentuada diferença entre os parâmetros de rede dos dois materiais (17%). As discordâncias são produzidas na interface e se propagam ao longo de toda a camada de GaN, sendo prejudiciais à qualidade do material crescido e, conseqüentemente, reduzindo o desempenho do dispositivo fabricado empregando o semicondutor. Em ambos os crescimentos é crescida uma camada de intermediação de AlN denominada camada *buffer* [1], i.e., GaN/AlN/(Si ou Safira).

Resultado de um trabalho anterior [2] mostra que a formação de uma região de bolhas de He pressurizadas no substrato Si redireciona (atrai) os defeitos da interface em direção ao *bulk*, reduzindo a densidade de discordâncias ao longo da camada crescida de GaN e melhorando a qualidade cristalina do semicondutor. Essa região com bolhas é obtida através da implantação iônica de He no substrato Si. Pressupõe-se que o campo de tensão formado ao redor das bolhas pressurizadas interagem com os defeitos da interface GaN/Si.

No entanto, as bolhas de hélio se extinguem para temperaturas ~600°C (o He deixa o substrato silício por difusão através da superfície) e a temperatura ideal para

crescimento de uma camada de GaN sobre Si é de cerca de 1000°C. Por este motivo esse procedimento necessita que o crescimento de GaN sobre Si seja feito em temperaturas em torno de 600°C [2]. Assim, a realização de um sistema de bolhas, de He ou de algum outro gás, que seja estável a temperaturas mais elevadas pode vir a possibilitar um crescimento de GaN a uma temperatura mais elevada, na qual as bolhas ainda se mantenham pressurizadas e apresentem um campo de tensão ao redor das mesmas.

Por esse motivo, neste trabalho investigou-se um sistema de bolhas contendo Ne na expectativa que permaneça estável a temperaturas maiores que 600°C. Optou-se por Ne por ser o seguinte gás nobre menos massivo e por ter sido observado [5-6] que bolhas de Ne puro são mais estáveis. No entanto, o sistema Ne puro é aparentemente pouco pressurizado, o que é indesejável.

Realizamos um estudo sistemático através da técnica de RBS/C em sistemas de bolhas de Ne puro (implantação de Ne em Si) e em sistemas híbridos contendo He e Ne. Este último obtido mediante co-implantação de Ne e He em um mesmo substrato Si. A fim de se chegar a uma correta interpretação dos espectros de canalização foram realizadas medidas de TEM em algumas amostras selecionadas.

Por simulação de implantação no software TSRIM [7], encontrou-se que a energia de implantação do Ne necessária para termos a região com bolhas na mesma profundidade que as bolhas de He do trabalho anterior [2] era de 75 keV (que corresponde a um alcance de cerca de 155 nm). Implantou-se Ne em fluências de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Para reduzir os danos por implantação nas amostras, as implantações foram realizadas à temperatura de 350°C. Posteriormente, diferentes pedaços das amostras foram submetidas a recozimentos em forno RTA (*Rapid Thermal Annealing*) nas temperaturas de 400°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C por 2 minutos. O forno RTA é um equipamento capaz de elevar a temperatura a uma taxa máxima de 50°C por segundo e atingir a temperatura de 1000°C.

A mesma metodologia foi empregada para os conjuntos de amostras co-implantados com Ne e, em seguida, He (energia de implantação de 15 keV e alcance de cerca de 155 nm no *bulk*). As fluências de He foram de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, resultando em um conjunto de 42 amostras a serem analisadas. O objetivo é verificar a estabilidade térmica de ambos os sistemas de bolhas e comparar nossos resultados com os aqueles do trabalho anterior no qual usou-se somente He [2], e concluir se as bolhas de Ne são mais estáveis termicamente que as bolhas de He e também se estão

pressurizadas, ou ainda, se um melhor resultado é obtido com os dois tipos de bolhas presentes no substrato silício.

Medidas de Retroespalhamento de Rutherford e Canalização (RBS/C) podem nos informar sobre a qualidade cristalina em função da profundidade na amostra. A partir da análise das medidas de RBS/C, selecionou-se aquelas amostras que apresentavam os resultados mais próximos do desejado. Essas amostras foram, então, preparadas para análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Através da técnica de TEM, tem-se a intenção de avaliar o dano provocado no substrato devido a implantação do Ne e He e também visualizar a morfologia e distribuição das bolhas formadas. É possível ainda avaliar os tipos de defeitos presentes na rede cristalina e relacioná-los a existência de bolhas pressurizadas.

Este texto está dividido em mais 4 capítulos além desta introdução. No capítulo 2 serão explicadas as principais técnicas experimentais envolvidas, RBS/C e TEM, apresentando os equipamentos esquematicamente e os principais conceitos físicos por trás das técnicas e a finalidade de seu uso. Além disso, será abordado brevemente como é feita a preparação de amostras para a Microscopia Eletrônica de Transmissão. No capítulo 3 serão abordadas as particularidades sobre o crescimento de GaN, apresentando as diferentes técnicas empregadas, com destaque para o crescimento por *Metal Organic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD) e por *Lateral Epitaxial Overgrowth* (LEO) por serem largamente utilizadas atualmente. Ainda neste capítulo, serão apresentadas as dificuldades para o crescimento do GaN sobre Si e as camadas *buffers* mais empregadas no processo de crescimento. A seguir, no capítulo 4 serão apresentados os resultados das medidas de RBS/C e TEM, onde será feita a interpretação dos espectros de RBS/C, de que modo eles variam com as diferentes temperaturas de recozimento e doses de implantação, e de que maneira pode-se concluir qual dos resultados mais se aproxima do desejado. Ainda nesse capítulo serão mostradas as figuras de TEM com indicações da presença de bolhas, de como elas estão distribuídas no substrato, se é possível diferenciar bolhas de hélio das de neônio para o sistema de co-implantação e se apresentam campo de tensão ao redor das mesmas. Por fim, no capítulo 5 será apresentado a nossa conclusão sobre a viabilidade desse processo contendo bolhas de Ne. Concluiremos qual sistema de bolhas se mostrou mais estável a temperaturas mais elevadas e se as bolhas ainda permanecem pressurizadas com o aumento da temperatura. Será feita também uma comparação com os resultados do trabalho anterior, verificando-se quais as diferenças em morfologia e distribuição das

bolhas em ambos trabalhos.

Capítulo 2 - Princípios das técnicas experimentais

2.1 - Implantação Iônica

A implantação iônica é um processo no qual íons são acelerados em um campo elétrico, conformados em um feixe, e implantados num material alvo [8]. Tanto a implantação de íons estranhos, como a transferência de energia cinética para o sólido, provocam modificações químicas e/ou estruturais, podendo alterar propriedades mecânicas, elétricas e físicas.

Esta técnica possui características únicas tais como:

- ◆ Feixes monoenergéticos totalmente livres de qualquer contaminação podem ser gerados ao se utilizar uma técnica de separação de massas;
- ◆ Controle da fluência de implantação por integração da corrente do feixe implantado, com precisão de $\pm 1\%$;
- ◆ Controle da profundidade de penetração dos átomos através da energia cinética de implantação, possibilitando a implantação de diferentes íons com perfis aproximadamente gaussianos em um mesmo alvo.

Devido à natureza estatística dos processos de transferência de energia, mesmo que a energia inicial seja a mesma para todos os íons incidentes, encontraremos uma distribuição final de átomos implantados em função da profundidade no alvo. Em primeira ordem, distribuições gaussianas podem ser usadas para modelar a profundidade que o íon pode alcançar, e a concentração de átomos como função da profundidade, $C(x)$, é dada por [9]:

$$C(x) = C_p \exp\left[-(x - R_p)^2 / 2(\Delta R_p)^2\right] \quad (2.1)$$

onde R_p é definido como alcance projetado, que é a profundidade média de implantação dos íons dentro da amostra, e ΔR_p o desvio padrão da distribuição (chamado de *straggle*). A integral desta distribuição, sobre todas as possíveis profundidades x , é a fluência de

implantação Φ . Desta forma, a concentração de pico C_p está relacionada com a fluência Φ e com o *straggle* ΔR_p por:

$$C_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\Phi}{\Delta R_p} \quad (2.2)$$

O alcance projetado e o ΔR_p do perfil de implantação podem ser calculados teoricamente, mediante o uso de rotinas computacionais baseadas em equações analíticas a partir de simulações de Monte Carlo. Neste trabalho foram utilizadas simulações dos perfis de implantação feitas com o programa TSRIM (*The Stopping and Range of Ions in Matter*) [7] que faz uso de um método de Monte Carlo, considerando o alvo como um sólido amorfo, e adota o modelo ZBL (“Ziegler, Biersack e Littmark”) para a interação de íons energéticos com a matéria [7].

2.2 - Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford e Canalização.

É uma técnica analítica utilizada para caracterização de materiais baseada em eventos de colisão entre um íon projétil e os átomos do alvo [9]. Ao incidir-se um feixe de íons com energia conhecida sobre um determinado alvo, o efeito dominante é a penetração desses íons na amostra devido aos processos de colisão em baixo ângulo. Porém, no caso em que o projétil possui massa menor que o alvo ocorrerá também o retroespalhamento de alguns íons incidentes. Ao medir-se a energia das partículas que são retroespalhadas, é possível determinar a massa dos elementos que constituem o alvo e suas respectivas concentrações, bem como a distribuição em profundidade dos mesmos no interior da amostra.

Em geral usa-se íon de He com energia em torno de 1 MeV nas medidas de RBS, permitindo detectar elementos com massa superior a do He, ou seja, em princípio apenas as concentrações de H e He não podem ser avaliadas por esta técnica. Energias da ordem de um mega elétron-volt permitem análises até uma profundidade em torno de 1 μm abaixo da superfície. As medidas de RBS apresentadas nesse trabalho foram feitas com feixe de partículas alfa (He^{++}) com energia de 1.2 MeV produzidos por um acelerador Tandem HVEE de 3 MeV.

Durante as sucessivas colisões íon-amostra, energia é transferida do íon incidente

para o átomo estacionário da amostra e a energia com que o íon incidente deixa a amostra devido o retroespalhamento depende da razão entre as massas do íon incidente e do átomo alvo, possibilitando a identificação do átomo alvo ao se medir a energia do íon retroespalhado. A figura 2.1 esquematiza o arranjo experimental.

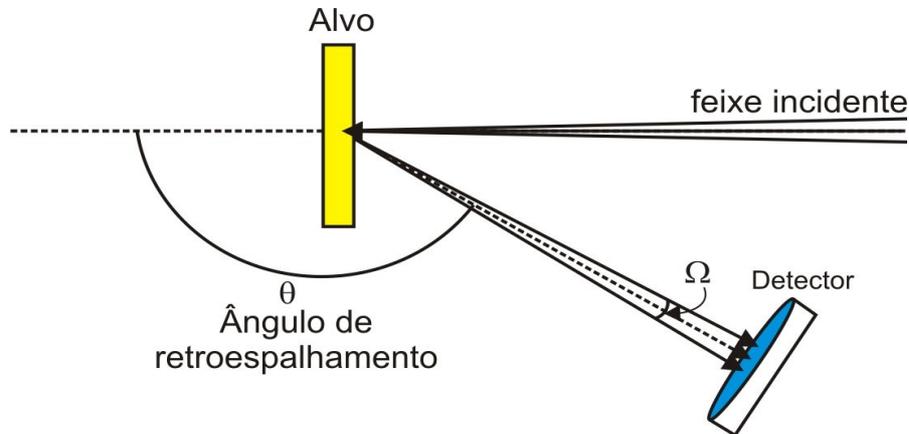


Fig. 2.1 –Arranjo experimental para medida de RBS.

O fator cinemático (K) é definido como [9]:

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0} \quad (2.3)$$

onde E_0 e E_1 (energia detectada) são as energias de M_1 antes e após a colisão, respectivamente.

Resolvendo o problema de colisão descrito, chega-se a seguinte expressão para K [9]:

$$K_{M_2} = \left[\frac{\sqrt{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (2.4)$$

Para que ocorra o espalhamento, a massa do alvo (M_2) deve ser maior que a massa do projétil (M_1). O espectro obtido da análise de uma amostra monoisotópica apresentará um pulso correspondente à energia $K_{M_2} E_0$ relacionada aos íons que são espalhados pelos átomos na superfície. O espectro resultante de uma monocamada de átomos M_2 é um pico aproximadamente gaussiano em $E_1 = K_{M_2} E_0$. Como a maioria dos

projéteis penetra na amostra, íons provenientes de diferentes profundidades também serão detectados. Essas partículas chegam ao detector com energias menores que $K_{M2} E_0$ (superfície), e a contagem será proporcional ao número de átomos presente naquela profundidade .

A densidade, em átomos/cm², dos elementos presentes na amostra pode ser determinada a partir da probabilidade de colisão entre os íons incidentes e os átomos da amostra, contando-se o número total de partículas detectadas (A) para certo número (Q) de partículas incidentes. A relação entre A e Q envolve seção de choque de espalhamento (σ), que depende dos elementos do alvo conforme mostra, da densidade de átomos na amostra em átomos/cm² (Nt), e do ângulo sólido do detector (Ω), como mostra a equação [9],

$$A = \sigma \Omega Q(Nt) \quad (2.5)$$

Além disso, a profundidade relativa ao retroespalhamento do íon no interior da amostra pode ser avaliada contabilizando-se as perdas de energia do íon nos percursos de entrada e saída. Para o cálculo da taxa com que o íon perde energia a medida que sofre sucessivas colisões no interior da amostra, $\frac{dE}{dx}$, precisamos conhecer o número atômico (Z), a massa e a energia (E) do projétil, o ângulo de espalhamento θ , entre a direção do feixe e a do detector e a constituição da amostra [Figura 2.1]. Estes valores da amostra podem ser obtidos por rotinas computacionais [7] que adotam um procedimento semi-empírico sugerido por ZBL. Em princípio, qualquer combinação projétil-alvo é bem descrito por este procedimento.

Os íons retroespalhados que chegam ao detector de estado sólido geram pulsos de tensão que são amplificados e então processados por um analisador multicanal. A relação entre a intensidade do pulso gerado e a energia do íon detectado é linear, de modo que quanto maior a energia do íon detectado maior será o pulso de tensão e, conseqüentemente, maior será o número do canal no qual o sinal é registrado.

Ao final do experimento temos em cada canal o registro do número de íons detectados com uma dada energia E, visualizado em um gráfico de contagens vs canal. Para efetuar a conversão deste gráfico para um gráfico de contagens vs energia mede-se a relação linear, chamada reta de calibração, entre a energia de um íon e o canal de sua

alocação, variando-se a energia do íon.

Através da técnica de Canalização (RBS/C) pode-se avaliar o grau de ordem da rede cristalina em função da profundidade e determinar o tipo do sítio de rede onde se encontram os átomos de impureza. O princípio da técnica consiste em alinhar o feixe de íons a um eixo cristalino principal (hkl) da amostra, o qual chamamos de canal. Em um canal o feixe sofre apenas colisões em baixos ângulos à medida que penetra a amostra. A figura 2.2 ilustra a rede de um monocristal como visto por três diferentes ângulos. Quando o feixe “enxerga” a amostra como na figura 2.2(a), sem nenhum padrão cristalino, o resultado da medida se aproxima ao de uma amostra amorfa e, portanto é um RBS padrão, enquanto que quando a amostra se apresenta como na figura 2.2(c), o feixe incide coaxialmente aos canais da amostra (no caso o canal [110]), sendo esta configuração conhecida como canalização coaxial. Há ainda o terceiro caso, como mostrado na figura 2.2(b) em que os átomos estão distribuídos ao longo de planos em relação ao feixe incidente. Nesse caso o feixe sofrerá canalização planar, na qual ocorrem mais colisões entre os íons e os átomos da amostra quando comparada com a canalização coaxial.

A contagem (altura do espectro) na situação (a) é máxima. Na situação (b) a contagem fica em torno de 50% em relação ao número em (a). Já na situação (c), a altura do espectro é reduzida para apenas ~5% da altura obtida em um RBS padrão (situação (a)).

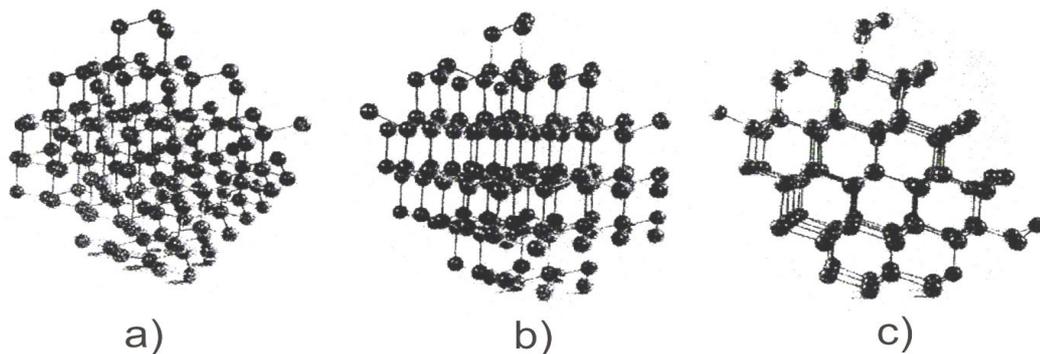


Fig. 2.2 – Amostra de um cristal de Si visto através de diferentes orientações: (a) em um ângulo aleatório de maneira que a estrutura parece amorfa, (b) vista através dos planos e (c) vista através do eixo [9].

2.3 – Preparação de Amostras para Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Como veremos, espécimes para análise TEM precisam ser transparentes ao feixe de elétrons de ~200 KeV, por isso, devem ser muito finas: ~20 nm para medidas de alta resolução (HRTEM) e 400 nm para micrografias clássicas.

A preparação de amostras pode ser feita da seguinte maneira: inicialmente a amostra é serrada (ou clivada) em pequenas fatias de ~ 5 mm de comprimento e ~ 2,5 mm de largura [Figura 2.3(a)]. Após, é feita a colagem de duas dessas fatias face a face, e em ambos os lados externos cola-se fatias de um material de enchimento (usualmente Si, que é barato e possui rigidez adequada) com as mesmas medidas que a amostra. Para essa colagem é utilizada uma cola *epoxy* de alta pureza, específica para este fim. Posteriormente, é feito um corte em forma de um disco de 3 mm de diâmetro utilizando-se um cortador de ultrassom [Figura 2.3(c)]. Uma das faces do disco é, então, submetida a um desbaste mecânico com lixas metalográficas finas de SiC até ficar com uma altura de cerca de 500 μm . A seguir, essa face do disco é polida, primeiramente, com pasta de diamante com grãos entre 0.5 e 1 μm e finalizada com uma solução de alumina, que contém grãos de 0,25 μm [Figura 2.3(d)], de modo que depois do uso da alumina a amostra esteja livre de arranhões e sujeiras superficiais.

A outra face da amostra é submetido ao mesmo procedimento de desbaste mecânico até ficar com altura de cerca ~ 100 μm . Posteriormente, é feito um abaulamento mecânico, no qual a face da amostra é deixada na forma de uma superfície curva [Figura 2.3(f)], utilizando-se um equipamento chamado *dimpler* que possui uma rodinha de cobre responsável pela forma côncava do desbaste, até que tenhamos uma região de aproximadamente 15 – 20 μm no centro da concavidade [Figura 2.3(f)]. Nesta etapa usa-se pasta de diamante de 1 μm (e um pouco de água) como mistura abrasiva. Por fim, ainda utilizando-se o *dimpler*, realiza-se um polimento suave, onde se substitui a roda rígida de cobre por uma de feltro e usa-se uma solução de alumina ($\frac{1}{4}$ μm) como abrasivo.

Na etapa final de preparação, a amostra é submetida a um desbaste iônico por dois feixes de Argônio (com energia entre 2,5 keV e 3,5 keV) em ambas as faces, removendo átomos da amostra (*sputtering*). Dessa forma, um orifício é produzido no centro do disco com uma região da amostra, que circunda esse orifício, com espessuras que podem variar desde ~10 nm até 400 nm. O processo mecânico do *dimpler* quebraria a amostra muito antes de se atingir tais espessuras.

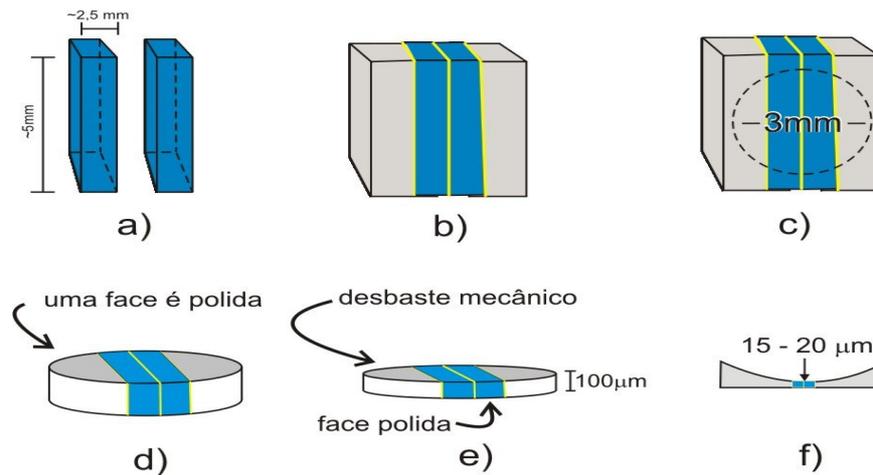


Fig. 2.3 - Etapas da preparação de amostra para vista transversal.

2.4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão

Um microscópio eletrônico de transmissão [Figura 2.4] consiste de um feixe de elétrons que é acelerado por uma diferença de potencial de centenas de kV e que atravessa uma amostra muito fina ($< 400 \text{ nm}$). Os elétrons podem ser gerados por emissão termoiônica (filamento de W), por emissão de campo ou hibridamente por ambos os fenômenos (filamento LaB_6) [10-11]. Depois de acelerado, o feixe é submetido ao campo magnético das lentes condensadoras que permitem variar a área da amostra a ser irradiada e a abertura da iluminação através das aberturas da condensadora.

Após a interação do feixe com uma amostra fina, o conjunto de lentes (objetiva, intermediária e projetora) forma a imagem visualizada em uma tela fluorescente na parte inferior do microscópio. A imagem obtida pode ser gravada por exposição em um filme fotográfico ou digitalizada por uma câmera CCD acoplada. Essa imagem observada carrega a informação da estrutura interna da amostra no contraste observado, onde são basicamente dois os mecanismos que produzem o contraste visto na tela: contraste de difração (em amostras cristalinas) e contraste de fase (em amorfos ou cristais) [11-12].

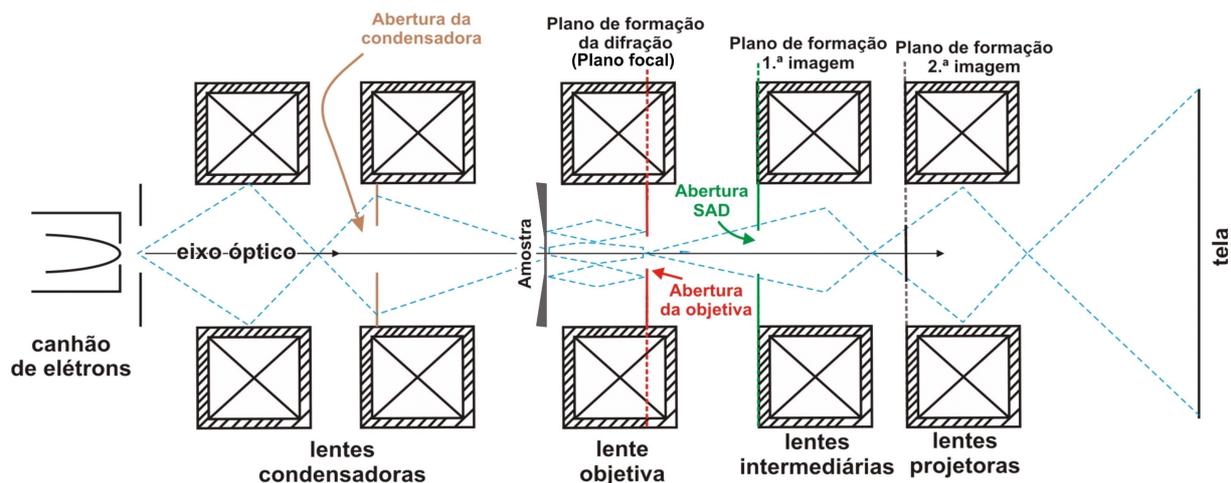


Fig. 2.4 - Diagrama de um microscópio eletrônico de transmissão.

A resolução das medidas por contraste de difração está limitada a $\sim 20 \text{ \AA}$, enquanto que para as medidas de alta resolução (contraste de fase), a resolução está limitada, principalmente, pelo microscópio utilizado e pela qualidade da amostra, como espessura e limpeza durante a preparação. No caso da amostra ser cristalina, o feixe de elétrons incidente será difratado pelos planos atômicos que compõem o alvo e formará um padrão de difração que caracteriza a região que interagiu com o feixe. O resultado é a existência de um plano de formação de difração, no plano focal da lente objetiva, logo após o feixe atravessar a amostra [Figura 2.4]. Após cruzar o plano de difração, o feixe de elétrons volta a divergir e forma a 1ª imagem da amostra, no plano de formação da 1ª imagem, na saída da lente objetiva. A cada “ponto” da imagem está associada uma coluna de amostra que é atravessada pelo feixe de elétrons [Figura 2.5]. As lentes intermediárias e projetoras servem também para aumentar ainda mais a magnificação da imagem. No caso da lente intermediária focalizar o plano focal da objetiva, mediante comando do operador, então teremos formado o padrão de difração na tela do microscópio.

Seja devido ao tipo de mecanismo adotado ou à limitação do próprio sistema ótico do microscópio, a cada ponto projetado real da amostra corresponderá uma “mancha” cuja dimensão define a resolução espacial da medida ou do microscópio, de modo que se dois planos da rede cristalina têm distância interplanar menor que a resolução do microscópio, não veremos a imagem dos dois planos atômicos. A imagem projetada pode estar magnificada em até 1 milhão de vezes em relação à projeção da área original da amostra que ela mapeia. Dessa forma, a microscopia eletrônica de transmissão é uma

medida direta da micro e nanoestrutura de um sólido.

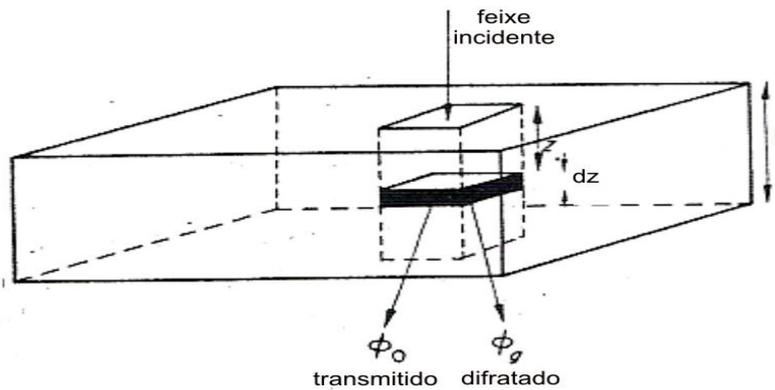


Fig. 2.5 - Aproximação de coluna para um cristal perfeito.

Como dito anteriormente, o plano focal da lente objetiva [Figura 2.4] é o local onde se cruzam as ondas espalhadas em um mesmo ângulo θ , onde o ponto de encontro está na distância radial $r = f \cdot \theta$, e f é o comprimento focal da lente. Então, esse plano focal apresentará um padrão de difração característico da amostra, uma vez que interferências construtivas ou destrutivas ocorrem.

No plano focal teremos então uma figura de difração tal como exemplificada na figura 2.6. Neste exemplo é apresentada a figura de difração que caracteriza a estrutura do Si quando o feixe de elétrons incide precisamente ao longo da direção cristalina $[0 \bar{1} 1]$. A direção na qual se faz incidir o feixe é conhecida por eixo de zona (e.z.). O plano de difração é mapeado pelo chamado vetor \mathbf{g} . Os vetores \mathbf{g} sempre têm origem no ponto correspondente ao feixe que atravessa diretamente a amostra $[000]$ e seu final em qualquer outro ponto de difração hkl , e denota-se por $\mathbf{g}_{hkl} = hkl$. A direção de \mathbf{g}_{hkl} é coincidente com a direção cristalina hkl real (para estruturas cúbicas) e seu módulo está relacionado com a distância d_{hkl} (entre os planos hkl) da rede real por:

$$\mathbf{g}_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \quad (2.1)$$

onde a é o parâmetro de rede da estrutura cristalina avaliada.

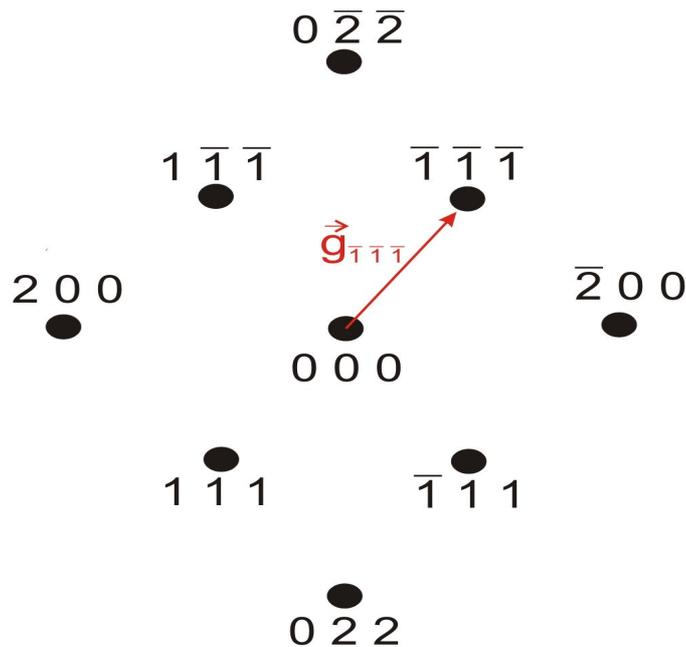


Fig. 2.6 - Figura de difração da estrutura do Si, obtido por simulação, com o feixe incidindo no eixo de zona $[0 \bar{1} 1]$. O vetor \mathbf{g} tem sua origem no ponto correspondente ao feixe que atravessa diretamente a amostra $[000]$ e seu final em qualquer outro ponto de difração hkl , neste exemplo a direção $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$.

2.4.1 – Condição de dois feixes: Imagens de Campo Claro e Campo Escuro

Contraste de difração é um mecanismo que possibilita diferenciar detalhes com mais de 20 Å em amostras cristalinas. Informações quantitativas sobre defeitos estruturais podem ser obtidas sem a necessidade de se utilizar a máxima resolução do microscópio eletrônico. Para alcançarmos um bom contraste na obtenção das imagens, a amostra é corretamente inclinada até atingirmos a chamada condição de dois feixes. Nesta condição teremos apenas dois feixes intensos: a) o feixe transmitido, ou direto, que corresponde a uma transmissão pura sem difração. Este recebe o rótulo $[000]$. b) um feixe difratado pelos planos cristalinos hkl ativos (família de planos que satisfazem a condição de Bragg), selecionado pela inclinação dada à amostra.

A análise estrutural das linhas de discordância ou de campos de tensão em torno dos defeitos pode ser feita a partir do estudo de imagens de campo claro (BF- *Bright Field*) e campo escuro (DF-*Dark Field*). De uma maneira simplificada, a imagem dos defeitos cristalinos, em uma condição de dois feixes (hkl) particular, surge devido a variação da intensidade do feixe difratado em regiões locais da amostra onde a condição de Bragg de

difração é relaxada, i.e., próximo ao centro de discordância ou em regiões de elevado tensionamento.

1) Imagens de campo claro:

Uma pequena abertura (5-70 μm) pode ser inserida no plano focal da lente objetiva interceptando o feixe difratado e permitindo que apenas o feixe transmitido passe pelo sistema óptico e forme a imagem. Essa situação é representada esquematicamente na figura 2.7 (a) e é conhecida como imagem de campo claro.

2) Imagens de campo escuro:

De forma alternativa, a abertura poderia ser deslocada do eixo óptico para interceptar o feixe transmitido e deixar passar apenas o feixe difratado. Essa situação é conhecida como campo escuro não centrado. Nesse tipo de configuração a imagem obtida seria de baixa qualidade, pois aberrações e o astigmatismo das lentes se tornam mais acentuados quando o caminho do feixe de elétrons está distante do eixo óptico. No sentido de manter a resolução da imagem semelhante àquela produzida na condição de campo claro, utilizamos um recurso de inclinar o feixe por um ângulo 2θ (onde θ é o ângulo de difração de Bragg) de maneira que o feixe difratado automaticamente se formará sob o eixo óptico do microscópio. Chamamos essa configuração de campo escuro centrado [Figura 2.7 (b)].

No entanto, para uma melhor visualização das bolhas/cavidades é sugerido [11] o uso de uma condição de campo claro com a amostra inclinada de forma a não se ter a condição de Bragg para nenhum plano hkl específico. Nesta condição a influência devido os outros defeitos cristalinos, como campo de tensão e discordância, fica em segundo plano.

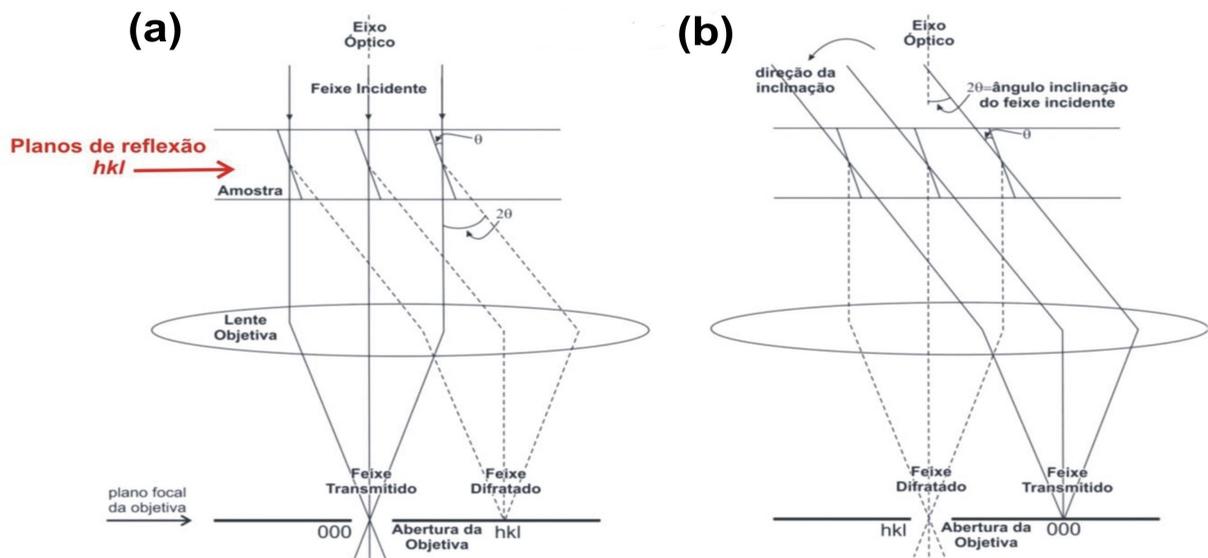


Fig. 2.7 - Diagrama mostrando formação das imagens de campo claro (a) e campo escuro (b) [11].

Capítulo 3 - Particularidades sobre o crescimento de GaN [13]

Há muitos anos tem-se tentado a síntese de GaN com alta qualidade e em grandes quantidades. Porém, as dificuldades para esse processo são várias. Uma delas é devido a alta pressão de vapor do N no GaN, fazendo com que o crescimento sobre o substrato seja realizado a altas pressões e temperaturas. Outro importante fator que dificulta o crescimento do *bulk* é a baixa solubilidade do N em Ga que, juntamente com a alta pressão de vapor, faz com que a estequiometria correta seja de difícil obtenção. Na tentativa de minimizar essas dificuldades, entre outras, tem-se usado várias técnicas de crescimento, diferentes orientações cristalográficas e tipos de substratos. Entre as técnicas empregadas, as que obtiveram maiores sucessos na qualidade da camada crescida dos nitretos do grupo III-V (como GaN, AlN e InN) estão: *Molecular Beam Epitaxy* (MBE), *Hydride Vapor Phase Epitaxy* (HVPE) e *Metal Organic Vapor Phase Epitaxy* (MOVPE). Esta última, também chamada de *Metal Organic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD), é largamente utilizada na indústria e será tratada mais adiante na seção 3.1.

Como semicondutores nitretados apresentam grandes dificuldades de crescimento, vários substratos já foram empregados buscando-se melhor qualidade do GaN. Os substratos explorados que apresentaram melhores resultados foram a safira, SiC e ZnO. Além desses, já foram estudados também o Si, GaAs, MgO, NaCl, W, TiO₂ e MgAl₂O₄. A safira é o mais utilizado atualmente para fins comerciais devido sua abundância, rede cristalina hexagonal (assim como o GaN), fácil manipulação, simples limpeza antes do crescimento e alta estabilidade térmica na faixa de temperatura requerida para o crescimento do GaN (~1000°C), mas uma das maiores dificuldades decorre da larga diferença entre os parâmetros de rede do GaN e do substrato (~16%), levando a pobre qualidade da camada crescida devido a alta densidade de defeitos que são formados, principalmente os dos tipos *twist* e *tilt*, que serão exemplificados na seção 3.1. O SiC, apesar de ter parâmetros favoráveis ao bom crescimento, como boa estabilidade térmica e bom ajuste epitaxial com o GaN (diferença entre parâmetros de rede de ~2,6%), é um material caro, disponível em pequenas polegadas, além da qualidade da superfície não ser boa. Assim como há poucos materiais que possibilitem bom ajuste epitaxial com o GaN, há ainda poucos materiais termodinamicamente compatíveis com o semicondutor.

3.1 – Crescimento por MOCVD [13]

Essa técnica de crescimento é baseada na reação química entre dois reagentes que são inseridos na câmara de alta temperatura onde se encontra o substrato. Para o crescimento de nitretos do grupo III-V usa-se Tri-metil-Índio (para formação de InN), ou Tri-metil-Alumínio (para AlN) ou Tri-metil-Gálio (para GaN), que reagem com amônia (NH_3). Na configuração mais usual da técnica, a reação entre os reagentes ocorre apenas na superfície do substrato, a temperaturas da ordem de 1000°C , onde o fluxo dos gases reagentes é mantido paralelo ao substrato e um outro fluxo de gás H_2 ou N_2 é mantido perpendicular a superfície do substrato e a alta pressão de modo a minimizar correntes de convecção na câmara e contrabalancear a pressão de vapor do N no GaN. O substrato pode ser deixado em rotação para garantir a uniformidade da reação ao longo da superfície.

Os defeitos mais comuns no processo de crescimento por MOCVD são os tipos *twist* e *tilt*. O defeito tipo *tilt* consiste na inclinação relativa do eixo de crescimento em relação ao da direção de crescimento na interface, como mostra figura 3.2(a). Já o defeito tipo *twist* consiste numa “torção” na rede, como mostra figura 3.2(b).

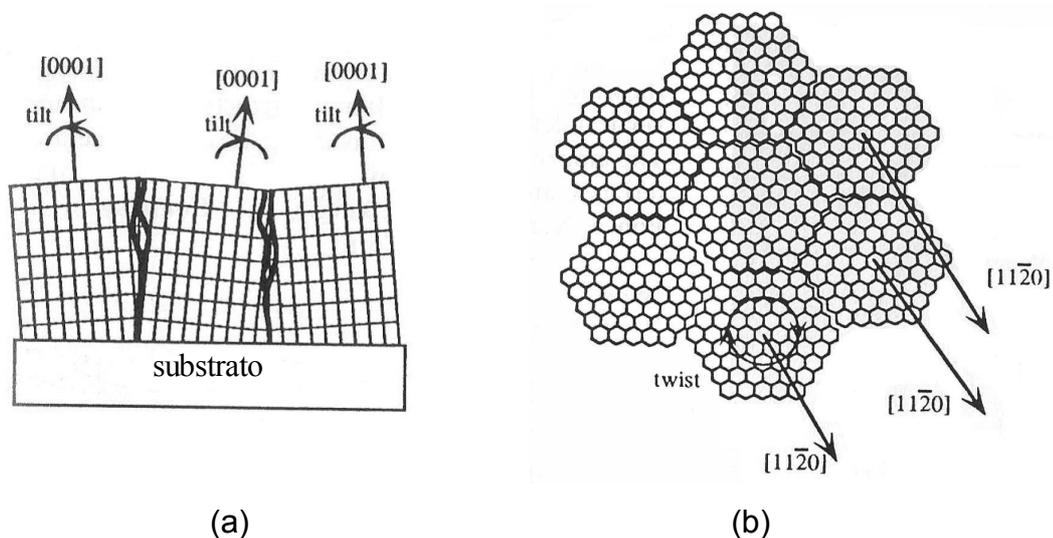


Fig. 3.2 – Representação esquemática dos defeitos tipos (a) tilt e (b) twist.

O processo de crescimento por MOCVD segue os seguintes passos [14-16]:

- l) formação de uma camada *buffer* de GaN ou AlN, sobre a superfície do substrato, com espessura de 20 nm a 50 nm, a baixas temperaturas numa janela de 480°C a 600°C ;

- II) recozimento térmico do substrato na temperatura de crescimento da camada do semicondutor;
- III) finalmente, depois de estabilizada a temperatura do substrato, é feito o crescimento da camada de GaN sobre a camada *buffer*.

3.1.1 – Camadas *buffer* [13]

Uma solução encontrada para se obter camadas de GaN com alta qualidade foi a introdução de um passo intermediário no processo para sua obtenção, no qual é feito o crescimento de uma camada *buffer* de GaN ou AlN e, sobre a qual, a camada principal será crescida. No caso em que se usa a safira como substrato, haverá formação de um filme fino do tipo $AlO_{1-x}N_x$ na interface substrato/*buffer* e, então, haverá formação da camada *buffer* AlN. O crescimento da camada principal agora seguirá o arranjo cristalino do *buffer*, que também é um nitreto do grupo III-V, melhorando a transição entre os dois materiais e, conseqüentemente, reduzindo a quantidade de defeitos que se estenderão pela camada de GaN.

No método utilizado inicialmente para o crescimento de GaN sobre safira (0001), a diferença entre os parâmetros de rede basais (relativo a orientação cristalina usada para o crescimento) é maior que 30%, acarretando numa alta densidade de defeitos. Porém, a técnica usada para reduzir esse problema consiste em fazer com que o plano basal da camada crescida de GaN fique rotado em 30° em relação ao plano basal da safira, conforme mostra figura 3.1.

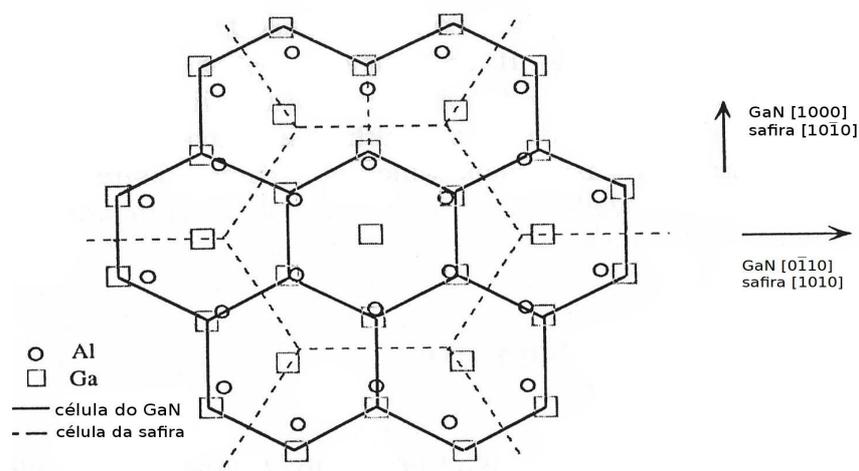


Fig. 3.1 – Projeção do plano basal da safira e do GaN, mostrando as posições relativas dos átomos de Al e Ga e suas respectivas redes.

Com isso, é possível reduzir a diferença efetiva entre os parâmetros de rede para cerca de 16%, segundo a relação abaixo:

$$\frac{\sqrt{3}a_{wGaN} - a_{safira}}{a_{safira}} = 0.16$$

Onde, $a_{wGaN} = 3,189 \text{ \AA}$ e $a_{safira} = 4,758 \text{ \AA}$.

3.2 – Crescimento lateral [13]

É uma técnica de crescimento epitaxial que objetiva a redução de defeitos de uma camada de GaN crescida por introdução de bloqueios físicos à propagação dos defeitos através do *bulk*, como mostrado esquematicamente na figura 3.2. Como indicado na figura, um padrão de linhas de SiO₂ é aplicado antes do crescimento da camada principal por técnica de litografia sobre fotoresiste. A seguir, é feito o crescimento em alta temperatura. O processo sofre nova interrupção e mais uma camada de linhas de amorfo SiO₂ é adicionada, porém agora na posição entre duas linhas consecutivas da primeira camada. Finalmente, é crescida a camada principal e, em seguida, o substrato pode ser removido. Os únicos defeitos presentes nesse método são aqueles decorrente do encontro entre duas regiões vizinhas crescidas lateralmente, acarretando em defeitos do tipo *tilt*.

Essa técnica tem-se mostrado muito eficiente na redução da densidade de defeitos, pois os defeitos que se propagariam ao longo de toda a camada crescida, são interrompidos pelo padrão de linhas de SiO₂, obrigando o crescimento epitaxial lateral (LEO – *Lateral Epitaxial Overgrowth*) nas regiões sobre as tiras de SiO₂. Desse modo, a camada principal tem uma densidade muito menor de defeitos que se originam na interface com o *buffer*, tornando o processo muito menos dependente do substrato usado.

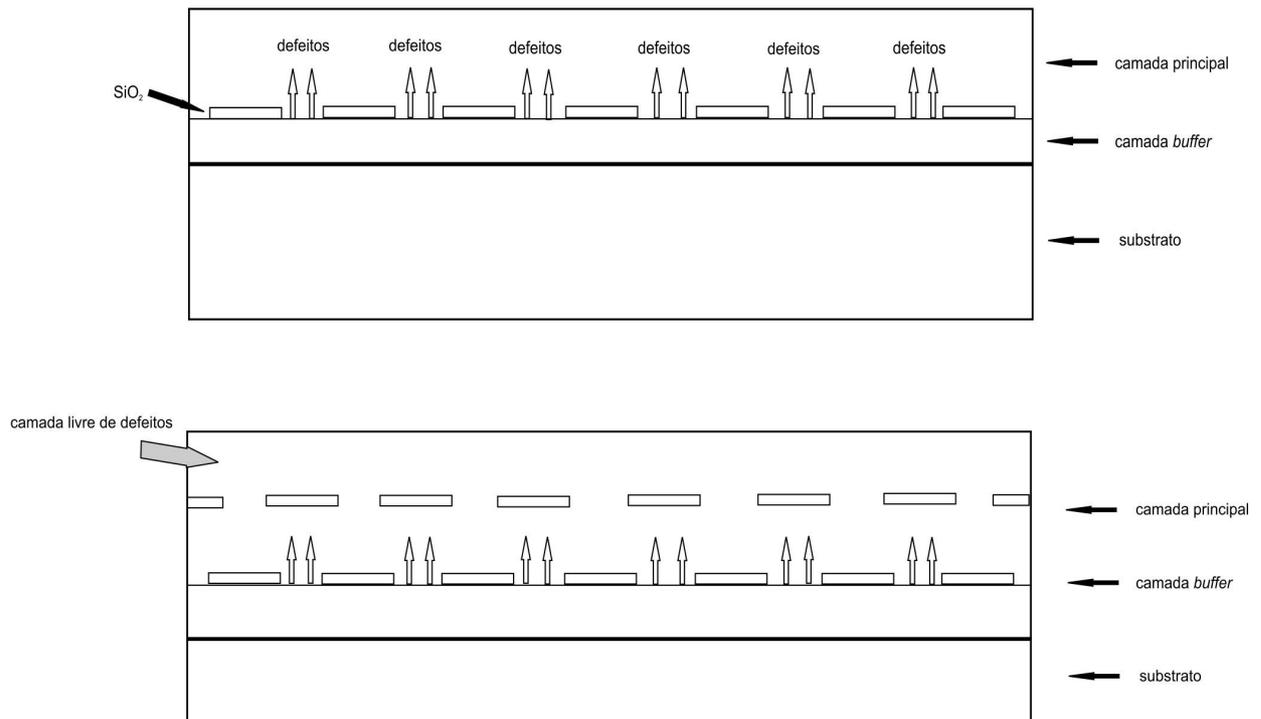


Fig. 3.2 – Representação esquemática do processo de crescimento lateral.

3.3 – Dificuldades para o crescimento de GaN sobre Si

O crescimento de GaN sobre Si é uma rota alternativa ao crescimento de GaN sobre o substrato safira. Nos métodos usuais de crescimento sobre Si, a camada de GaN é crescida diretamente sobre o substrato ou sobre uma camada *buffer* de AlN ou GaN. O uso do Si tem a vantagem de ser um material barato, que pode ser obtido em grandes polegadas e possui boa qualidade superficial. Um dispositivo opto-eletrônico baseado no GaN, também poderia ser facilmente integrado aos chips, normalmente construídos sobre Si.

Uma dificuldade aparente está relacionado à rede cristalina do Si, cúbica, em comparação com a do GaN, hexagonal. Usualmente, o crescimento de GaN (0001) é realizado sobre Si (111). Desse modo a diferença entre os parâmetros de rede é de ~17%, segundo a equação:

$$\frac{a_{wGaN} - a_{Si}}{a_{Si}} = -0.17$$

Onde, $a_{wGaN} = 3,189 \text{ \AA}$ e $a_{Si} = 5,43 / \sqrt{(2)} = 3,84 \text{ \AA}$. Essa diferença é da mesma ordem dos ~16% para o substrato safira [4]. Uma segunda dificuldade para o crescimento sobre o Si é a elevada diferença entre os coeficientes de expansão térmica. Devido a esse *misfit* e a diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos semicondutores, a interface GaN/AlN/Si é muito pobre e a transição abrupta, levando a muitas discordâncias, que se estendem a partir da interface e se propagam por toda a camada crescida de GaN. Essa diferença resulta em rachaduras ou trincas durante o resfriamento, após submetidos a temperaturas ~1000°C, próprias para o crescimento do GaN [4]. A tabela 3.1 abaixo resume os principais parâmetros dos materiais que influenciam na qualidade do crescimento. A diferença entre os coeficientes de expansão térmica do Si e GaN é de ~56%, enquanto que esse valor é de ~25% para o substrato safira.

Substrato	Parâmetro de rede basal (Å)	Misfit	Coefficiente de expansão térmica (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Condutividade Térmica (Wcm ⁻¹ K ⁻¹)
GaN	3,189	-	5,59	1,7
AlN	3,112	2,6%	4,2	3,2
Safira	4,758	16%	7,5	0,4
Si	5,430	17%	3,59	1,5

Tab. 3.1 – Valores dos principais parâmetros dos substratos utilizados para o crescimento.

No entanto, como é possível ver na tabela 3.1, o silício tem a vantagem de possuir condutividade térmica muito próxima do valor do GaN, facilitando a possibilidade de integração entre os dois materiais em tecnologias de alta potência. A safira, por outro lado, por possuir baixa condutividade térmica precisa ser removida da camada principal depois do crescimento afim de se evitar aquecimento excessivo do dispositivo no qual o material será empregado.

Analogamente ao caso da safira, o AlN é adotado como camada *buffer*, pois possui condutividade térmica alta e coeficiente de expansão térmica mais próximo do valor para o Si, podendo melhorar a transição entre o substrato e o GaN durante o crescimento ou mesmo durante o *annealing* térmico que precede o crescimento da camada principal,

reduzindo também a chance de possíveis quebras e/ou rachaduras do material [17]. Essa técnica consiste em fazer uma pré-exposição do substrato ao Al em alta temperatura ($\sim 1000^\circ\text{C}$) antes de inserir a amônia na câmara de reação, assim há formação de uma pequena camada de alumínio que impede a nitretação da superfície do Si, fenômeno que ocorre com muita facilidade em altas temperaturas e que leva a defeitos na interface que se estendem pelo *bulk* do GaN até a superfície. No entanto, a pré exposição ao Al (tipicamente $\sim 5\text{s}$) não deve ser mantida por muito tempo, de modo que a camada crescida do *buffer* não siga a rede do Al.

Recentemente foi publicado um trabalho [2] que adota uma técnica alternativa para o crescimento de GaN, baseada na modificação do substrato pela implantação de He. Neste trabalho [2] mostra-se que a formação de uma região de bolhas de He pressurizadas redireciona (atrai) os defeitos da interface em direção ao silício bulk (as regiões de bolhas são formadas através da implantação iônica de He no substrato Si), reduzindo, assim, a densidade de discordâncias ao longo da camada crescida de GaN. No entanto, as bolhas de hélio se extinguem para temperaturas $\sim 600^\circ\text{C}$, deixando o substrato silício através de difusão. Por este motivo esse procedimento necessita de um crescimento de GaN sobre Si em baixa temperatura ($\sim 600^\circ\text{C}$) [2]. Por outro lado, a temperatura ideal para crescimento da camada de GaN sobre Si é $\sim 1000^\circ\text{C}$.

Esta é, também, uma técnica mais simples, pois não envolve passos de litografia para introdução de padrões de linhas de SiO_2 (técnica ELOG). Além disso, foi observado [5] que bolhas de Ne mantêm-se estáveis até mais altas temperaturas que as de He.

Neste trabalho estudou-se substratos de Si implantados com Ne e também co-implantados com He e Ne em diferentes concentrações. Nossa proposta é observar se estes sistemas, principalmente os co-implantados, apresentariam condições potencialmente melhores que aquelas oferecidas pelos substratos implantados com He puro [2], para a melhoria da qualidade cristalina das camadas de GaN crescidas sobre Si.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

Nossa metodologia consistiu na implantação de Ne em fluências de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, e He em fluências de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ em substratos do Si(111). Em um conjunto de amostras implantou-se apenas Ne e em outro co-implantou-se Ne e, em seguida, He (He&Ne). As energias de implantação foram de 75 KeV para o Ne e 15 KeV para o He, e correspondem ao alcance de $\sim 150 \text{ nm}$ para ambos os íons de He e Ne. Durante as implantações de Ne a temperatura do substrato foi mantida em 350°C para reduzir a danificação do substrato Si(111). A tabela 1 abaixo apresenta os códigos usados para descrever cada conjunto de amostras. Usou-se as letras (A, B, C, D, E e F) para designar o tipo de implantação, e número ao lado de cada letra para indicar a temperatura de recozimento rápido (RTA) ao qual foi submetido aquela amostra em particular (excetuando-se o número 0 que indica amostra como-implantado). O tempo dos recozimentos foi de 120 s.

0: como implantado;

8: recozimento a 800°C ;

4: recozimento a 400°C ;

9: recozimento a 900°C ;

6: recozimento a 600°C ;

10: recozimento a 1000°C ;

7: recozimento a 700°C ;

Íon implantado (cm^{-2})	Como-implantado	400°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
Ne- 1×10^{15}	A0	A4	A6	A7	A8	A9	A10
Ne- 5×10^{15}	B0	B4	B6	B7	B8	B9	B10
He- 5×10^{15} Ne- 1×10^{15}	C0	C4	C6	C7	C8	C9	C10
He- 1×10^{16} Ne- 1×10^{15}	D0	D4	D6	D7	D8	D9	D10
He- 5×10^{15} Ne- 5×10^{15}	E0	E4	E6	E7	E8	E9	E10
He- 1×10^{16} Ne- 5×10^{15}	F0	F4	F6	F7	F8	F9	F10

Tab. 1 – Rótulos utilizados para identificar as amostras segundo dose de implantação de He e/ou Ne e as respectivas temperaturas de recozimento.

Os resultados das medidas de RBS/C e TEM estão divididos em duas seções. Na seção 4.1 serão apresentados e discutidos os resultados das medidas de RBS/C. Cada figura apresenta um conjunto de espectros por tipo de implantação realizada, onde é apresentado a dependência com a temperatura de recozimento. O principal objetivo é avaliar o grau de decanalização do feixe de medida em função da temperatura de recozimento e da dose de implantação dos íons de He e Ne (ao se comparar as figuras entre si). Na seção 4.2, serão apresentados resultados das medidas de TEM realizadas em algumas amostras selecionadas, a partir dos quais pode-se fazer um estudo conclusivo da formação de bolhas no Si, averiguando a morfologia e distribuição das mesmas, bem como comparar a diferença entre o sistema contendo Ne puro, He puro [2], e aquelas co-implantadas com Ne e He.

4.1 Resultados de RBS/C

Pela técnica de decanalização pretende-se averiguar a qualidade da estrutura cristalina das amostras e se existe decanalização do feixe de medida na região onde são formadas as bolhas de He (~150 nm) e Ne (~150 nm). A partir da comparação entre a contagem de íons retroespalhados de cada conjunto de amostras, pode-se analisar qual sistema mais contribui para a decanalização do feixe incidente, bem como a influência da temperatura de recozimento sobre os espectros obtidos. No sistema He puro ([2],[18]) havia uma correlação clara entre formação de bolhas e decanalização. Nestas amostras com Ne, esta correlação não é garantida e este estudo de RBS/C serve, principalmente, para se realizar uma pré-seleção de amostras para análise TEM. Somente com a análise TEM é que se pode entender a influência das bolhas de Ne na decanalização.

Os resultados das medidas para o conjunto de amostras implantadas com Ne puro em fluência de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (amostras A's) são apresentados na figura 4.1. Para todas as temperaturas de recozimento há duas regiões espectrais de decanalização, com exceção de $T = 1000^\circ\text{C}$ cuja curva permanece baixa ao longo de todos os canais mais baixos. O pico de decanalização no canal mais alto (em torno do canal 350) se deve ao retroespalhamento do feixe na superfície da amostra. A outra região de decanalização (em torno do canal 300) corresponde a decanalização do feixe na região dos íons de Ne e pode ser devido a existência de dano por implantação ou devido a formação das bolhas de Ne. Como é possível perceber, as maiores contagens no gráfico ocorrem para as curvas como-implantado e $T = 400^\circ\text{C}$. Isso indica que a decanalização percebida nessas

amostras contendo Ne puro é devido, provavelmente, aos defeitos gerados durante a implantação e que diminuem a medida que aumenta-se a temperatura de recozimento.

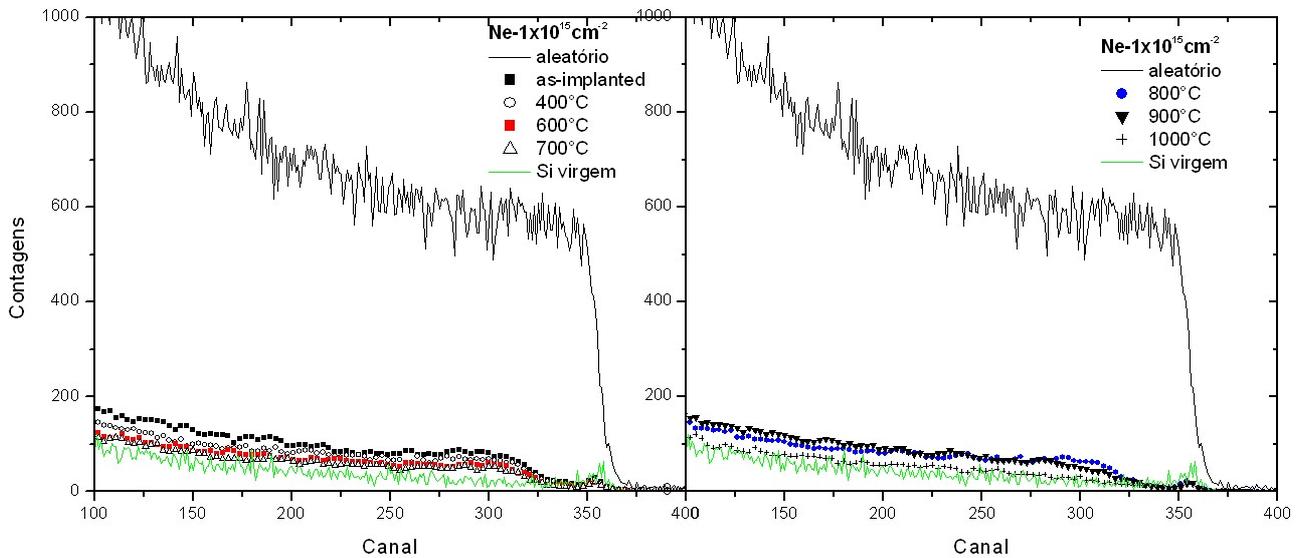


Fig. 4.1 – Espectros de RBS/C da amostra Si(111) implantada com Ne até uma fluência de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

A figura 4.2 apresenta os resultados de RBS/C para a amostra implantada com Ne puro em fluência de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (amostras B's). Observa-se que o comportamento destas amostras implantadas com $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ é levemente semelhante ao observado na figura 4.1. Não há grandes variações nos espectros com o aumento da temperatura de recozimento, excetuando-se a amostra recozida a 1000°C . Para $T = 1000^\circ\text{C}$ a contagem de íons retroespalhados se mantém baixa ao longo dos canais, indicando que as bolhas de Ne podem não existir ou então estar pouco pressurizadas, não contribuindo significativamente para retroespalhar os íons incidentes. Possivelmente a segunda opção é a correta, devido a alta estabilidade das bolhas de Ne [5]. Provavelmente, a temperatura de 1000°C é alta suficiente para reduzir a densidade de defeitos e, conseqüentemente, aumentar a canalização do feixe incidente ao longo dos canais axiais da amostra, resultando numa curva baixa no espectro de RBS/C. De uma maneira geral, as amostras de Ne puro apresentam espectros consistentes com a decanalização na região dos íons implantados (devido a presença de defeitos naquela região). A temperatura mínima para a aniquilação dos defeitos é 1000°C .

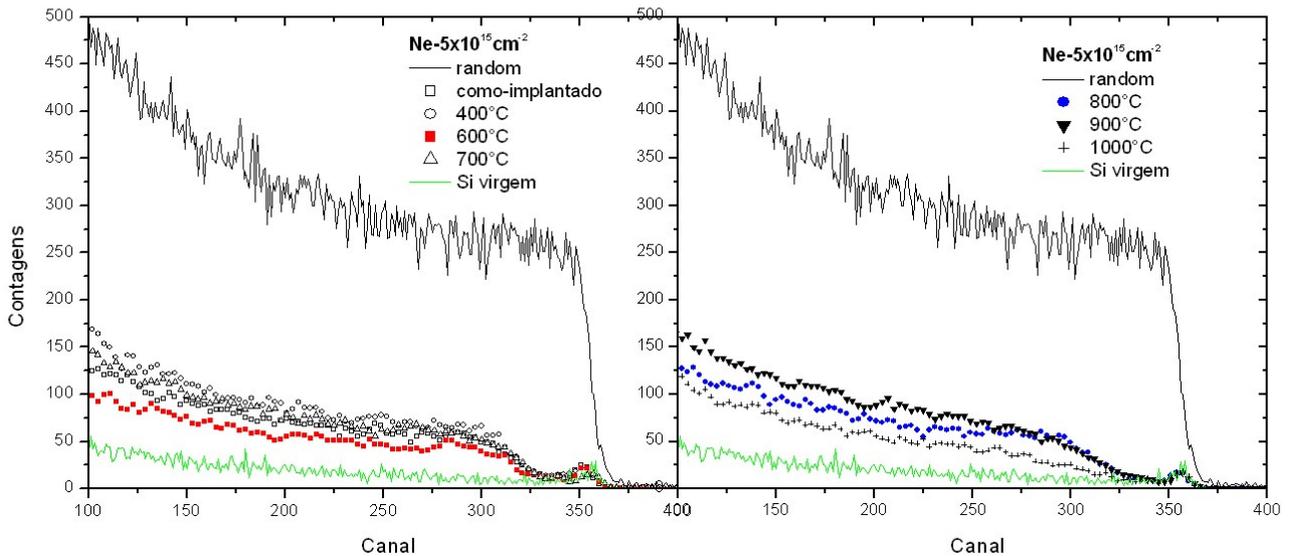


Fig. 4.2 – Espectros de RBS/C da amostra Si(111) implantada com Ne até uma fluência de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

A figura 4.3 (amostras C's) mostra os espectros para as amostras implantadas com Ne em fluência de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e He em $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Para as amostras co-implantadas com Ne e He, os resultados das medidas de RBS/C diferem daqueles para o caso de Ne puro, no sentido de que a diferença entre as alturas dos espectros são mais perceptíveis. No entanto, novamente, os espectros mais elevados são os da amostra como-implantada e o da recozida a 400°C . Possivelmente, a maior diferença nas alturas entre os espectros seja decorrente da maior concentração de gás He, que sabemos formar bolhas pressurizadas estáveis até $\sim 600^\circ\text{C}$ [2]. Observa-se que, novamente, o espectro para a temperatura de 1000°C é no mínimo coerente ao de uma amostra com poucos defeitos, onde ainda pode existir bolhas não pressurizadas. A decanalização nas regiões dos íons implantados para os casos como-implantado, 400°C e 600°C se mantêm pronunciados, enquanto que as curvas para 700°C e 800°C se mantêm altas mas não tão pronunciados.

A figura 4.4 apresenta as curvas de canalização para o sistema contendo Ne em fluência de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ para o He (10 vezes mais que Ne). Do ponto de vista de decanalizações pronunciadas em temperaturas mais elevadas que 600°C , este conjunto de amostras apresenta o resultado mais promissor entre todos. Observa-se na figura 4.4 (amostras D's) que o pico de decanalização para $T = 600^\circ\text{C}$ e $T = 400^\circ\text{C}$ são ligeiramente mais elevados que aquele para o como-implantado. Isso indica que as bolhas de He e Ne podem estar pressurizadas, gerando campo de tensão na rede do Si que faz com que ocorra uma decanalização adicional. As curvas para as temperaturas de 700°C e 800°C também apresentam decanalização semelhante para os canais abaixo do

275, porém não apresentam picos tão acentuados (em torno do canal 300) quanto aqueles para as temperaturas mais baixas (400°C e 600°C). Isso indica que essa queda da altura do pico pode estar associada a difusão do He, que pode estar deixando a amostra devido a temperatura elevada [2] e, conseqüentemente, o espectro observado se aproximará daquele visto para o sistema contendo somente Ne (amostras A's). Mais uma vez, a curva para a temperatura de 1000°C é mais baixa. No entanto, a temperatura de 900°C também se mostra bastante efetiva para o recozimento de defeitos nesse caso.

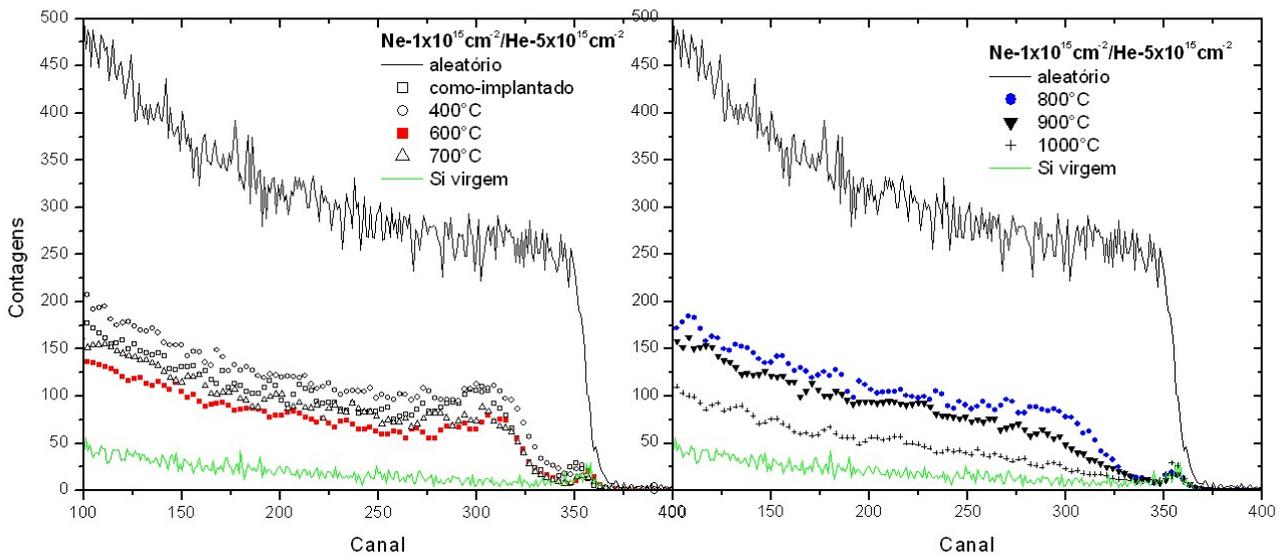


Fig. 4.3 – Espectros de RBS/C da amostra Si(111) implantada com Ne até uma fluência de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e He até $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

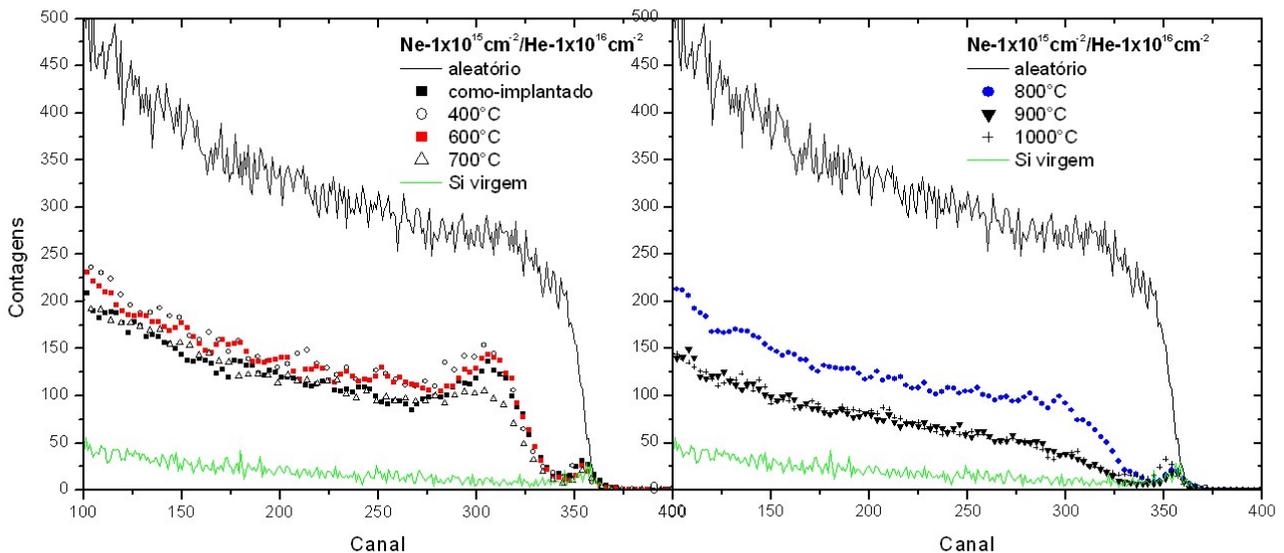


Fig. 4.4 – Espectros de RBS/C da amostra Si(111) implantada com Ne até uma fluência de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e He até $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Quando a dose de implantação de ambos os íons de Ne e He é de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (amostras E's), os espectros não apresentam grandes variações de altura em função da temperatura de recozimento, como mostra a figura 4.5. A maior decanalização ocorre para a amostra como-implantado em torno do canal 300, e possivelmente se deve a um nível de danos por implantação mais elevado, visto que uma quantidade 5 vezes maior de Ne foi implantada do que aquela das amostras D's (figura 4.4). Mais uma vez, a curva para $T = 1000^\circ\text{C}$ se diferencia por ser característica de uma amostra sem defeitos.

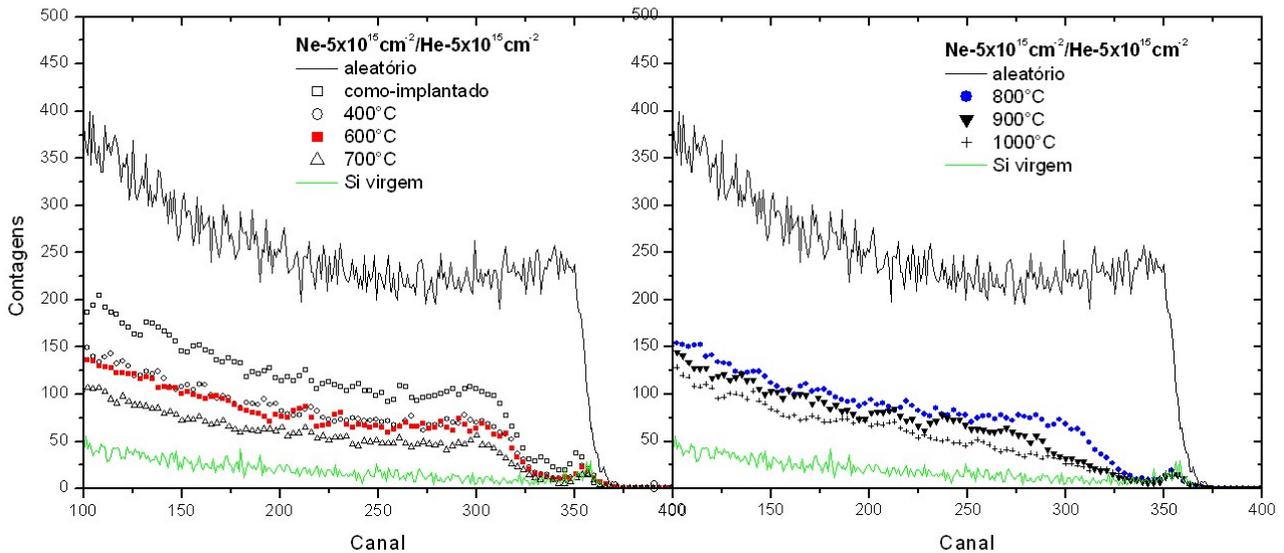


Fig. 4.5 – Espectros de RBS/C da amostra Si(111) implantada com Ne até fluência de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e He até $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Por fim, o último sistema de co-implantação é apresentado na figura 4.6, contendo as fluências de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ de Ne e $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ de He (amostras F's). Aqui a curva para $T = 400^\circ\text{C}$ está abaixo da curva como-implantado e o pico de decanalização mais pronunciado ocorre para $T = 600^\circ\text{C}$, assim como aconteceu com as amostras D's que continham a mesma quantidade de He. Porém as curvas nesta amostra, quando comparadas com as amostra D's, foram menos sensíveis aos tratamentos térmicos na faixa de $400 - 700^\circ\text{C}$. Isso, possivelmente, é uma consequência do maior nível de danificação dessas amostras F's.

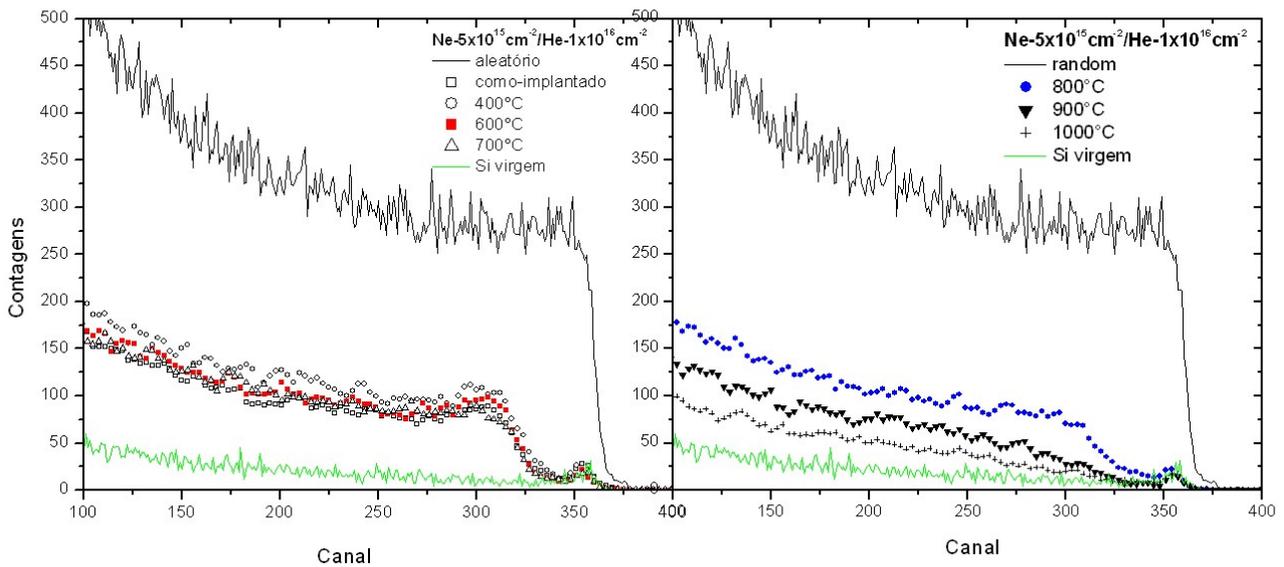


Fig. 4.6 – Espectros de RBS/C da amostra Si(111) implantada com Ne até uma fluência de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e He até $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Pode-se ainda construir um gráfico contendo apenas os espectros das amostras recozidas a 800°C (figura 4.7), visto que assim podemos avaliar melhor a influência dos diferentes tipos de implantação quanto a uma possível elevação da estabilidade térmica das bolhas. Adotou-se como referência o espectro 800°C porque na maioria dos casos ele está muito próximo ao 700°C . O espectro de temperatura 900°C , no entanto, é sistematicamente mais baixo. Como pode-se ver pelo gráfico, os melhores resultados foram obtidos para a co-implantação de He ($1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) e Ne ($1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) e para o sistema contendo Ne puro com dose de implantação de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, indicando que esses sistemas são os mais estáveis termicamente por manterem o alto grau de decanalização. A diferença na contagem entre as duas curvas mais altas pode ser um indício de que ainda existem bolhas de He nessa temperatura de 800°C , pois ambas possuem a mesma quantidade de Ne. Portanto, essas duas amostras se mostram boas candidatas a serem estudadas por TEM, a fim de melhor se compreender a causa da alta decanalização observada por RBS/C.

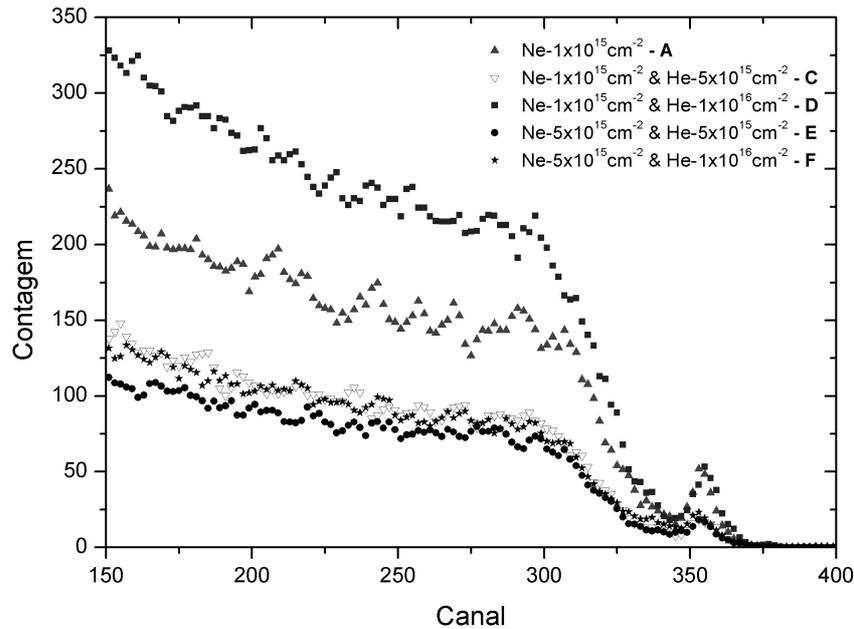


Fig. 4.7 – Comparação da decanalização nos espectros de RBS/C em função dos diferentes casos de implantação (espectros para $T = 800^{\circ}\text{C}$).

De posse dos resultados do trabalho anterior [2], pode-se comparar graficamente estas duas mais altas decanalizações a 800°C com o nível de decanalização verificado no trabalho anterior [2]. A figura 4.8 mostra os espectros de canalização das amostras A8 e D8 deste trabalho e também o resultado do melhor sistema de bolhas de He puro obtido anteriormente [2], para fins de melhoria cristalina de GaN crescido sobre Si. A curva para He puro apresenta pico de decanalização bastante expressivo em torno do canal 310, enquanto as curvas para Ne puro e co-implantação de He e Ne apresentam uma forma de pico menos acentuada.

O sistema co-implantado é $\sim 2x$ mais eficiente que o de He puro, em termos de nível de decanalização. Isto para a temperatura de 800°C do sistema co-implantado frente a 600°C do sistema He puro, ou seja, uma elevação de 200°C . Cabe verificar agora, por TEM, se as bolhas híbridas apresentam algum grau de pressão.

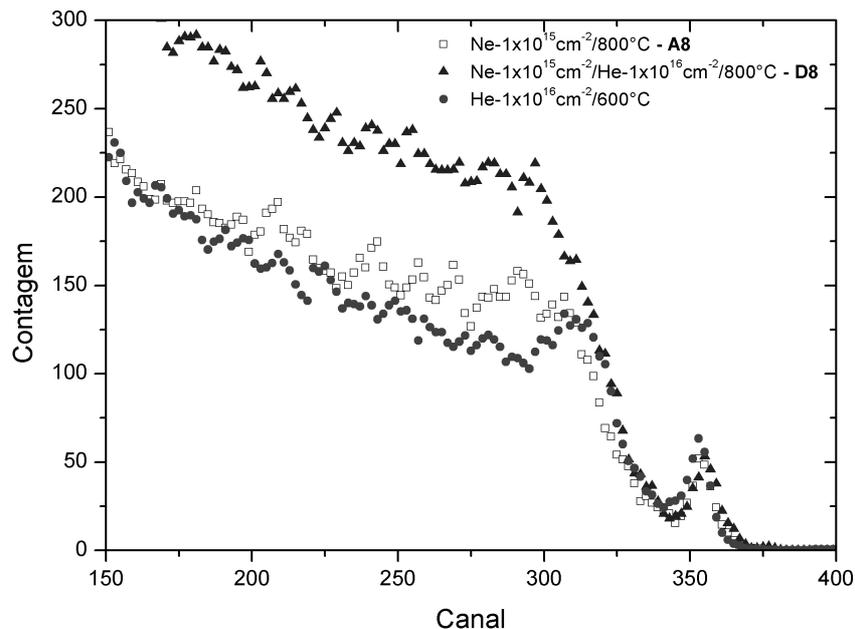


Fig. 4.8 – Espectros de RBS/C das amostras Si(111) contendo He puro, Ne puro e co-implantação de He&Ne.

4.2 Resultados de TEM

A partir dos resultados de RBS/C, escolheu-se as amostras a serem medidas por TEM, através das quais tem-se a intenção de analisar a presença de bolhas no Si, confirmar a profundidade de implantação, avaliar se as bolhas estão pressurizadas e a morfologia das mesmas. TEM possibilita verificar ainda a ocorrência de defeitos e analisar de que modo os mesmos contribuem para a decanalização observada em RBS/C.

A figura 4.8 mostra duas imagens de TEM da amostra A8, que contém $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ de Ne, recozida a 800°C . A figura 4.8(a) está em uma condição cinemática e em *underfocus*, que privilegia a visualização da bolhas. As bolhas de Ne estão distribuídas na profundidade média de 150 nm, como previsto pela simulação no software STRIM [4], e aparecem distribuídas de maneira quase uniforme dentro de uma banda com cerca de 100 nm de espessura. As bolhas são aproximadamente esféricas e têm cerca de 5 nm de diâmetro. Na figura 4.8(b), a imagem foi obtida através da condição de *weak beam*, privilegiando a visualização dos defeitos na rede do Si. As áreas escuras correspondem a defeitos gerados durante a implantação iônica, e estão na mesma região onde as bolhas são formadas. Não se observou correlação entre a localização das bolhas e a dos defeitos, pois estes últimos também estão presentes em áreas mais profundas onde não

há formação de bolhas. Conclui-se, assim, que a implantação de Ne em uma temperatura de 350°C não foi suficiente para uma eliminação total dos defeitos. Conseqüentemente, a decanalização observada nos espectros de RBS/C pode ser devido a regiões de desordem cristalina.

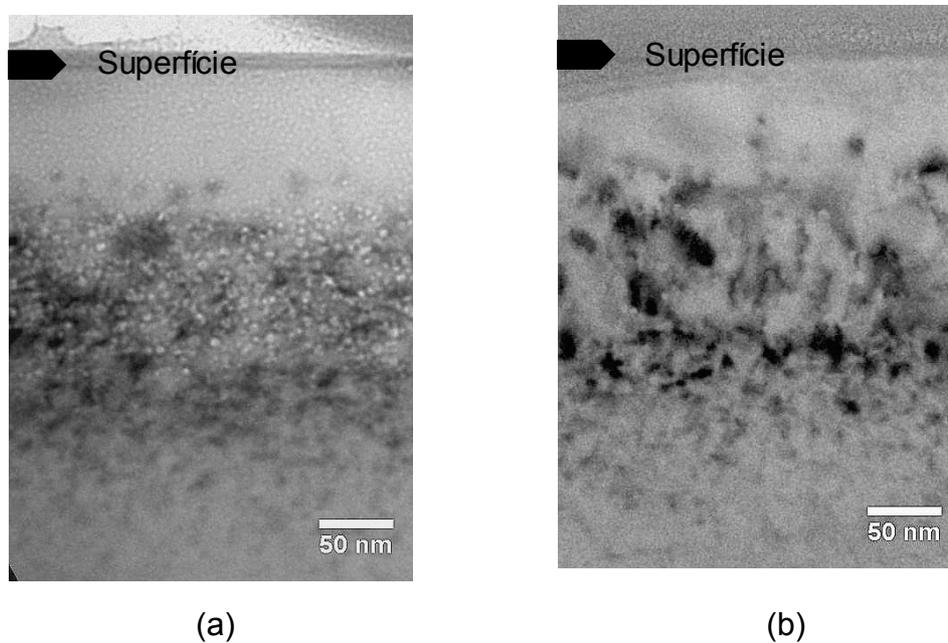


Fig. 4.8 – Imagens de TEM da amostra A8: (a) imagem em *underfocus* e em uma condição cinemática; (b) imagem por *weak beam*.

Medidas TEM semelhantes foram realizadas na amostra D6, co-implantada com Ne e He nas fluências de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente, e recozida na temperatura de 600°C. As duas imagens, usando a condição cinemática em *underfocus* [figura 4.9(a)] e *weak beam in focus* [figura 4.9(b)] são mostradas na figura 4.9. Através da figura 4.9(a) é possível ver que as bolhas também encontram-se na profundidade média de ~150 nm formando uma banda com cerca de 100 nm de largura (semelhante ao observado na figura 4.8(a)). No entanto, as bolhas são menores que aquelas observadas para a amostra A8. Isto é esperado, devido a menor temperatura de recozimento no presente caso. Na imagem *weak beam* [figura 4.9(b)] observa-se que a densidade de defeitos é alta, em comparação com a amostra A8, devido a baixa temperatura de recozimento (600°C) não ser suficiente para recristalizar a amostra na região dos íons implantados, contribuindo, assim, fortemente para a decanalização de feixe na medida de RBS/C observada na figura 4.4.

Apesar de ter-se nesta amostra uma proporção de He:Ne de 10:1, é notável a

diferença de morfologia das bolhas formadas neste caso com aquelas observadas para o caso He puro [2].

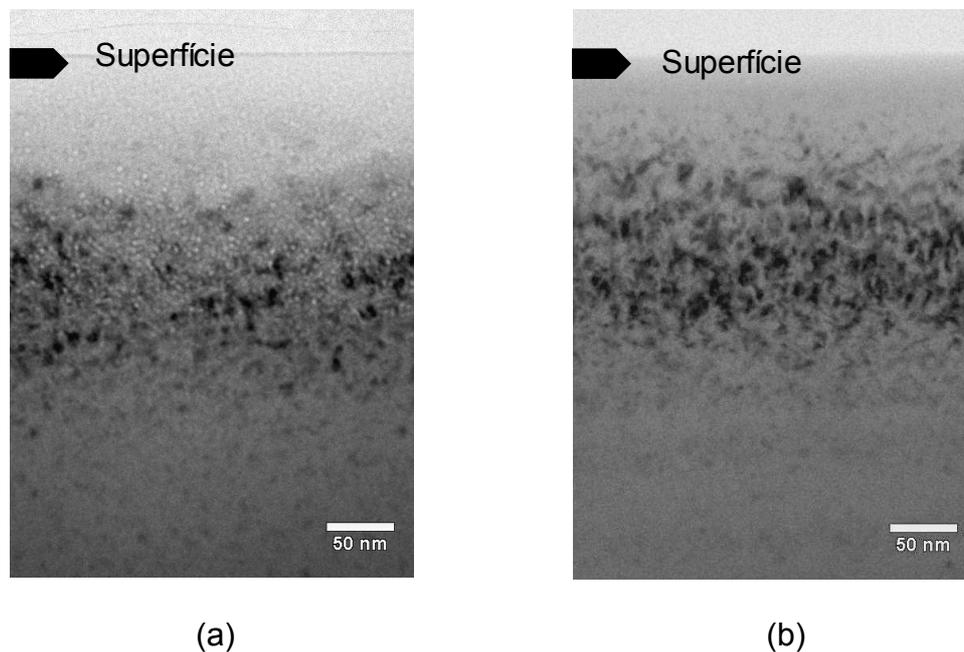


Fig. 4.9 – Imagens de TEM da amostra D6: (a) imagem por *underfocus*; (b) imagem por *weak beam*.

A figura 4.10 é uma imagem TEM de uma amostra implantada com He, até uma fluência de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, e recozida a 600°C . Observa-se, nessa figura, que as bolhas de He não são esféricas mas sim tipo discos de 15 nm de diâmetro (bem maiores que as vistas na figura 4.9(a)). Além disso, as bolhas de He apresentam lóbulos escurecidos em seu entorno, refletindo a presença de um campo de tensão no Si, ou seja, no caso He puro as bolhas estão altamente pressurizadas. Por último, verificou-se que as bolhas de He agrupam-se em ilhas contendo bolhas maiores e menores, ou seja, não estão uniformemente distribuídas dentro de uma banda como no caso do Ne puro. Com esta análise, conclui-se que o aspecto das bolhas presentes na amostra co-implantadas [figura 4.9] é idêntico ao das bolhas do caso Ne puro, apesar de se ter implantado 10x mais He que Ne.

Por fim, foram realizadas medidas TEM na amostra D10, que foi implantada com a mesma fluência que a da amostra D6 [figura 4.9], porém recozida a 1000°C . Podemos ver na figura 4.11(a) que ainda há bolhas e estas são maiores ($\sim 15 \text{ nm}$ de diâmetro) que as observadas nas figuras 4.8(a) e 4.9(a). Observe que a densidade de bolhas é menor, coerente com o aumento do tamanho das mesmas. A figura 4.11(b) foi feita na condição *weak beam*, porém levemente *underfocus*. Nesta situação conseguiu-se perceber tanto os

defeitos como as bolhas na amostra. A densidade de defeitos é muito menor [figura 4(b)] e essa é a razão para que o espectro de canalização tenha ficado baixo para a curva de 1000°C (praticamente ao nível do Si sem defeitos) [figura 4.4]. Com este resultado conclui-se que as bolhas devem estar pouco pressurizadas, quando comparadas com o sistema contendo bolhas de He puro [2], pois estão presentes no material sem no entanto distorcer fortemente a rede do Si, uma vez que não decanalizam o feixe. Além disso, não se observa, ao redor das mesmas, os lóbulos escurecidos que são indicadores de campo de tensão. Nota-se ainda na figura 4.11(b) algumas bolhas decorando uma linha de discordância no material.

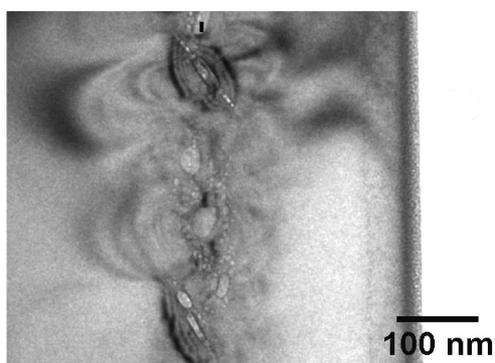


Fig. 4.10 – Imagem de TEM da amostra contendo He puro, recozida em RTA a 600°C [2].

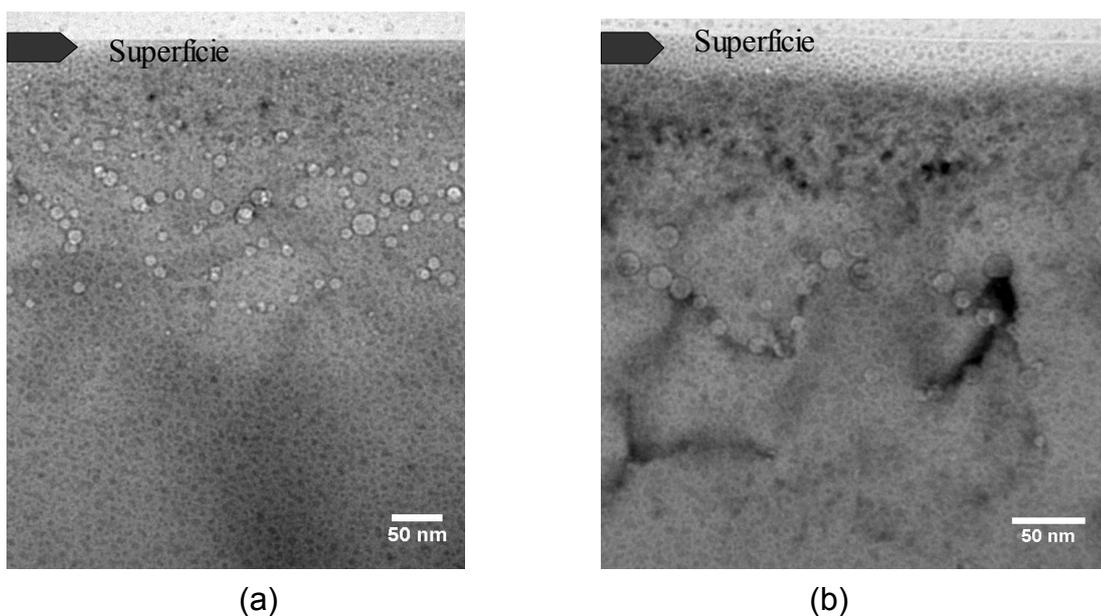


Fig. 4.11 – Imagens de TEM da amostra D10: (a) imagem por *underfocus*; (b) imagem por *weak beam*.

Capítulo 5 – Conclusões

Neste trabalho estudou-se, em função da temperatura de recozimento, substratos de Si(111) implantados com íons de Ne e co-implantados com íons de He e Ne em diferentes fluências. Ne foi implantado com a amostra a uma temperatura de 350°C, enquanto que He à temperatura ambiente, sendo Ne o primeiro íon a ser implantado. Diferentes pedaços das amostras foram submetidos a várias temperaturas de recozimento em forno RTA por 2 minutos. Todas as 42 amostras implantadas foram caracterizadas por medidas de RBS/C e para algumas delas fez-se medida TEM.

Os resultados de RBS/C mostraram que, em geral, quanto maior a temperatura de recozimento tanto menor é a decanalização sofrida pelo feixe da medida, indicando uma melhor qualidade cristalina das amostras recozidas a temperaturas mais altas, e portanto, evidenciando a existência de danos pela implantação de Ne. As bolhas foram visualizadas por TEM através da condição cinemática em *underfocus* no microscópio e os defeitos na rede do Si por *weak beam*. A análise da amostra A8 (1×10^{15} Ne/cm² e recozida a 800°C) por TEM é coerente com uma decanalização devido a danos por implantação: não demonstra que as bolhas Ne estão fortemente pressurizadas, caso contrário deveríamos ver lóbulos pretos ao redor das mesmas nas medidas de TEM (“imagem” do campo de tensão). Por outro lado, TEM demonstra uma alta densidade de defeitos (regiões de desordem cristalina).

Para as amostras co-implantadas com Ne e, em seguida He, o mesmo comportamento de redução na contagem dos íons retroespalhados em função do aumento da temperatura é observado. No entanto, as amostras D's [figura 4.4] apresentam uma tendência de estabilidade da decanalização na faixa entre 400 – 600°C e uma ainda alta decanalização mantida até 800°C. A contagem de íons retroespalhados é menor para Ne puro do que para He e Ne co-implantados [figura 4.7], apesar da dose implantada de Ne (1×10^{15} cm⁻²) e a temperatura de recozimento ($T = 800^\circ\text{C}$) serem as mesmas para ambas amostras.

As medidas TEM das amostras co-implantadas D6 [figura 4.9] e D10 [figura 4.11] mostram somente a presença de bolhas que assemelham-se à morfologia das bolhas de Ne puro (amostra A8), e não às bolhas de He. Por terem sido primeiro implantados os íons de Ne e após os de He, é possível que a pré-existência de danos por implantação tenha prejudicado a formação de bolhas pressurizadas de He. Se este é o caso, a inversão de ordem das implantações deve acarretar em resultados completamente

diferentes e precisa ser averiguada futuramente.

As amostras co-implantadas recozidas a 1000°C apresentam morfologia característica das amostras contendo apenas bolhas de Ne, além de uma baixa densidade de defeitos residuais (muito menor que as observadas nas imagens das amostras recozidas a 600 e 800°C). Estas observações nos comprovam que a decanalização observada nestas amostras se deveu aos danos por implantação, podendo, entretanto, ter ocorrido uma pequena influência do He na amostras D's, talvez na forma de pequenas bolhas pressurizadas (de difícil distinção das de Ne) ou por alguma presença de He nas bolhas de Ne. As medidas de TEM mostram, também, que as bolhas aumentam de diâmetro com o aumento da temperatura de recozimento.

Referências bibliográficas

- [1] H. Morkoç, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 1363.
- [2] Liliental-Weber, Z.; Maltez R. L.; Xie, J.; Morkoç H. *Journal of Crystal Growth*, 310/17, pg. 3917-3923.
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, K. Chocho, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2014.
- [4] A. [Dadgar](#), M. [Poschenrieder](#), J. [Blasing](#), K. [Fehse](#), A. [Diez](#), A. [Krost](#), *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 3670.
- [5] E. Oliviero, S. Peripolli, P.F.P. Fichtner, L. Amaral, *Materials Science and Engineering B* 112 (2004) 111–115.
- [6] E. Oliviero, S. Peripolli, L. Amaral, P. F. P. Fichtner, M. F. Beaufort and J. F. Barbot, S. E. Donnelly, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **100**, 043505 2006
- [7] ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Oxford: Pergamon, 1985. v. 1.
- [8] DEARNALEY, G.; FREEMAN, J. H.; NELSON, R. S.; STEPHEN, J. *Ion Implantation*. Amsterdam: North-Holland, 1973. (Defects in Crystalline Solids, v. 8).
- [9] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [10] WILLIAMS, D. B.; BARRY-CARTER, C. *Transmission Electron Microscopy*. New York: Plenum, 1999.
- [11] EDINGTON, J. W.; PHILIPS, N. V. *Practical Electron Microscopy in Materials Science*. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1976.
- [12] REIMER, L. *Transmission Electron Microscopy Physics of Image Formation and Microanalysis*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1993.
- [13] Hadis Morkoç, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York*, 1999
- [14] K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi, K. Oh: *J. Cryst. Growth* **115** 628 (1991)
- [15] S. Nakamura: *Jpn J. Appl. Phys.* **30** L1705 (1991)
- [16] S.D. Hersee, J.C. Ramer, K.J. Malloy: *MRS Bulletin* **22**, 45 (Julho 1997)
- [17] P. Chen, R. Zhang, Z.M. Zhao, D.J. Xi. B. Shen, Z.Z. Chen, Y.G. Zhou, S.Y. Xie, W.F.

Lu, Y.D. Zheng, *Journal of Crystal Growth*, **225** (2001) 150.

[18] P.F.P. Fichtner, et al., *Nucl. Instrum. Methods B* 136–138 (1998) 460.