



Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Física
Tese de doutorado

**Síntese de SiC através de implantação
iônica de carbono em SiO₂/Si:
influência da espessura da capa de SiO₂
e de padrões de áreas finas produzidos
por litografia.**

Eduardo Garcia Ribas

Porto Alegre, setembro de 2019.

CIP - Catalogação na Publicação

Garcia Ribas, Eduardo

Síntese de SiC através de implantação iônica de carbono em SiO₂/Si: influência da espessura da capa de SiO₂ e de padrões de áreas finas produzidos por litografia. / Eduardo Garcia Ribas. -- 2019.
126 f.

Orientador: Rogério Luis Maltez.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

1. Síntese de SiC. 2. Implantação de C em Si. 3. Litografia. 4. RBS/C, ERDA. 5. TEM. I. Luis Maltez, Rogério, orient. II. Título.

Eduardo Garcia Ribas

**Síntese de SiC através de implantação
iônica de carbono em SiO₂/Si:
influência da espessura da capa de SiO₂
e de padrões de áreas finas produzidos
por litografia.***

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito à obtenção do grau de Doutor em ciências.

Orientador: Professor Doutor Rogério Luis Maltez.

Porto Alegre, setembro de 2019.

* Trabalho realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Agradecimentos

Durante todo o período do doutorado, tive o prazer de conhecer e conviver com muitas pessoas especiais, que contribuíram para a minha formação e desenvolvimento do trabalho aqui apresentado. Deixo um agradecimento especial:

- Ao professor Dr. Rogério Luis Maltez pela orientação, amizade, apoio, paciência e incentivo para a conclusão desta tese.

- Aos familiares, em especial aos meus pais, Lisarb Garcia Ribas e Osmy Maciel Ribas Neto, e minha irmã, Thais Garcia Ribas, por todo apoio, carinho e compreensão dos momentos de ausência. Sem vocês eu não teria conseguido.

- Ao professor Dr. Henri Ivanov Boudinov pelo grande apoio ao desenvolvimento deste trabalho, principalmente pelas discussões científicas, amizade e disponibilidade ao livre acesso ao laboratório de Microeletrônica do IF-UFRGS.

- Ao grupo do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS e seus grandes profissionais e amigos: Paulo Borba (*in memoriam*), Clodomiro Castello, Eng^o. Agostinho Bula, Eng^o. Leandro Rossetto, Eng^o. Paulo Kovalick e ao prof. Dr. Jhonny Dias.

- Ao grupo de excelentes profissionais do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS: Letícia Fernandes, Aline Rosa, Mateus Göss, Ronei Osório e Rodolfo Guimarães. Meus agradecimentos pela ajuda, amizade e companheirismo.

- Aos amigos e colegas de laboratório Dr. Horácio Coelho Júnior, Sabrina Nunes, Lutiene Lopes, Rovam Lopes, Gustavo Ferreira, Fabiano Mesquita, Fabio Silva, Andréia Gorgeski, Caroline Lisevski, Breno Dröse, Jean Salazar, Rodrigo Vidmar, Laura Matte, Gabriel Volkswies, Eliasibe de Souza, Ivan Kaufmann, Guilherme Sombrio, Ana Carolina Pick, Bruno Hahn, Henrique Fonteles, Laura Schäfer, Louise Etcheverry.

- Aos demais professores, colegas e funcionários do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul que de alguma forma contribuíram para a realização do presente trabalho.
- Aos amigos e colegas do IFSul-Charqueadas pelo apoio e momentos de descontração.
- A CAPES e o CNPq pelo apoio financeiro deste trabalho.

RESUMO

Semicondutores de gap grande são capazes de operar em situações extremas, como em alta potência, alta frequência e em ambientes hostis e, portanto, são de grande interesse tecnológico. Carbetto de Silício (SiC) apresenta estas características, e, nesse trabalho, estudamos sua síntese por implantação iônica de C em estruturas SiO₂/Si, onde SiO₂ é uma capa superficial de sacrifício. Dividimos esta tese em duas frentes de investigação: uma em que verificamos o efeito da síntese de SiC, mantida fixa a fluência de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm², ao variarmos a espessura da capa de SiO₂: 110, 190 ou 240 nm; e outra, onde analisamos amostras para as quais um padrão de áreas mais finas de SiO₂ (ou “janelas”) foi produzido, por litografia, sobre uma capa de 240 nm de SiO₂. No segundo estudo, a fluência de implantação de C variou entre $0,8 \times 10^{17}$ a $4,4 \times 10^{17}$ C/cm². O padrão típico de “janelas” consistiu de áreas de 2×2 , ou 3×3 μm², com espessuras de SiO₂ de 60 ou 110 nm, intercaladas por regiões espessas (240nm). Para ambas as investigações, o C foi implantado em amostras mantidas a 600 °C, e efetuado um recozimento final a 1250 °C, durante 2 horas, sob um fluxo de Ar contendo 1% de O₂.

TEM demonstrou somente precipitados de SiC, desorientados em relação a matriz Si, para o caso da capa de 190nm. Um resultado totalmente distinto dos obtidos em trabalhos prévios (nos quais as capas sempre foram de 110nm), onde uma camada epitaxial de ~50nm de SiC era obtida. Porém, para a capa de 240 nm, uma camada epitaxial de SiC interfacial de 5-7nm voltou a ser sintetizada. Por medidas de RBS/C, avaliou-se a qualidade cristalina das amostras, e, por ERDA, mediu-se o C na capa de sacrifício e no substrato Si. Foi observada uma canalização de ~60% para a camada epitaxial de SiC interfacial, e uma elevada quantidade de C junto a interface SiO₂/Si para essa amostra de óxido mais espesso (~240nm), o que demonstra sua alta mobilidade no óxido durante a implantação à quente e recozimento. Para explicar os resultados, modelamos que são possíveis dois mecanismos de síntese de SiC: por implantação direta de C no Si, convertendo-o em SiC (dominante em capas de

110 nm); ou por migração de C pelo SiO₂, que, ao atingir a interface SiO₂/Si, a reconstrói convertendo-a em SiC (dominante em capas de 240 nm).

TEM nas amostras com padrão de litografia demonstraram uma camada contínua de SiC apenas para o caso das amostras com “janelas” de 60 nm de SiO₂ (e nas regiões sob elas), no entanto, para o caso das com “janelas” de 110 nm, foram sintetizados somente precipitados de SiC desorientados, contrariando expectativas baseadas em trabalhos prévios (capas de 110 nm). Estes resultados revelaram a existência de um mecanismo adicional ao se produzir um padrão de “janelas” na capa, a saber, o da redistribuição lateral de carbono pelo lado da interface do SiO₂. Essa difusão lateral pelo óxido acaba por interferir drasticamente na síntese em relação ao caso de um SiO₂ de espessura uniforme.

Palavras-chave: Síntese de SiC, implantação de C em Si, Litografia, RBS/C, ERDA, TEM.

ABSTRACT

Large band-gap semiconductors are suitable to operate in extreme conditions, such as, high power, high frequency and hostile environments, and are, therefore, of great technological interest. Silicon carbide (SiC) presents these features and, in this work, we study its synthesis by C ion implantation into SiO₂/Si structures, where SiO₂ is a sacrificial cap layer. We divided this thesis in two research fronts: one in which we verified the effect on the SiC synthesis, kept fixed at a fluency of 2.8×10^{17} C / cm², on varying the thickness of the SiO₂ layer: 110, 190 or 240 nm; and another, where we analyzed samples for which a pattern of thinner SiO₂ areas (or “windows”) was produced by lithography on a 240 nm SiO₂ layer. In the second study, the implantation fluency of C ranged from 0.8×10^{17} to 4.4×10^{17} C/cm². The typical “window” pattern consisted of 2 × 2, or 3 × 3 μm² areas, with 60 or 110 nm SiO₂ thicknesses, alternated with the thicker regions (240nm). For both investigations, C was implanted in samples kept at 600°C, and a final annealing was carried out at 1250°C, for 2 hours, under an air flow containing 1% O₂.

TEM demonstrated only SiC precipitates, misaligned from the Si matrix, for the 190nm SiO₂ cap. A result totally different from those obtained in previous works (in which the SiO₂ caps had always 110nm), where an SiC epitaxial layer of ~50nm was obtained. However, for the 240 nm layer, a 5-7nm interfacial SiC epitaxial layer was again synthesized. By RBS/C measurements, the samples crystalline quality was evaluated, and by ERDA, it was measured the C in the sacrificial cap and in the Si substrate. It was observed a channeling of ~60% for the interfacial SiC epitaxial layer, and a high amount of C near the SiO₂/Si interface for this thicker oxide sample (~240nm), which demonstrates its high mobility in the oxide during hot implantation and annealing. To explain the results, we have modeled that two mechanisms for the SiC synthesis are possible: by direct implantation of C into Si, converting it to SiC (dominant in the 110 nm caps); or by migration of C by SiO₂, which, upon reaching the SiO₂/Si interface, reconstructs it by conversion to SiC (dominant in 240nm caps).

TEM in the samples with the lithographic pattern demonstrated a continuous SiC layer only for the samples with 60nm-SiO₂ "windows" (and for the regions under them), however, for the case of the 110nm-SiO₂ "windows", only misaligned SiC precipitates were synthesized, in opposite to expectations based on previous work (110nm caps). These results revealed the existence of an additional mechanism on producing a "window" pattern in the cap, namely the lateral carbon redistribution by the SiO₂ side of the interface. This lateral diffusion through the oxide drastically interferes in the synthesis compared to the case of an uniform SiO₂ thickness.

Keyword: SiC synthesis, C implantation into Si, Lithography, RBS/C, ERDA, TEM.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	11
1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1 - Motivação do trabalho.....	18
1.2 - Estrutura do Si e do SiC	20
1.3 - Estrutura do SiO ₂	21
1.4 - Estudos anteriores sobre a síntese de SiC por implantação iônica de C em Si e os objetivos do presente trabalho	22
2. TÉCNICAS EMPREGADAS NA SÍNTESE DE SiC E SUA CARACTERIZAÇÃO	30
2.1 – Técnicas empregadas na presente síntese do SiC realizado a partir de um substrato de Si	30
2.1.1 - Litografia.....	30
2.1.2 - Implantação Iônica.....	32
2.2 – Técnicas de caracterização empregadas.....	35
2.2.1 - Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS – “ <i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i> ”).....	35
2.2.1.1 - Canalização	40
2.2.2 Análise por Detecção de Recuos Elásticos (ERDA – “ <i>Elastic Recoil Detection Analysis</i> ”).....	43
2.2.3 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM – “ <i>Transmission Electron Microscopy</i> ”)	47
2.3 – Procedimentos experimentais adotados para a síntese do SiC a partir do substrato de Si	53
3. RESULTADOS	58
3.1 Amostras com diferentes espessuras de SiO ₂	58
3.1.1 – Medidas de TEM das amostras com diferentes espessuras.....	59
3.1.2 – Medidas RBS/Canalização	73
3.1.3 – Medidas ERDA de C no substrato Si.....	75
3.1.4 – Medidas ERDA de C dentro das capas de SiO ₂	81
3.2 Amostras com padrão de litografia.....	88
4. CONCLUSÕES.....	108
Apêndice 1 – Artigo relacionado a tese.....	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estruturas cristalinas pertinentes ao SiC. Na figura (a), temos a estrutura cristalina do SiC Hexagonal, e em (b), a estrutura cristalina do SiC cúbico. As demais figuras apresentam possíveis empilhamentos das bicamadas de SiC, podendo formar estruturas hexagonais (c) 2H-SiC, (d) 4H-SiC e (e) 6H-SiC, ou estrutura cúbica (f) 3C-SiC.....

Figura 1.2 – Estrutura do dióxido de silício. Em (a) temos a disposição dos átomos e seus comprimentos de ligações da unidade estrutural básica, tanto para fase amorfa como para a cristalina, e (b) ilustra a estrutura do quartzo (SiO₂ cristalino).

Figura 1.3 – Condições iniciais, fluência e qualidade cristalina das estruturas sintetizadas em trabalhos anteriores.

Figura 1.4 – Síntese esperada de SiC para amostra de Si com litografia na camada de SiO₂.

Figura 2.1 – Exemplo do processo de litografia para a remoção seletiva de áreas de uma camada de SiO₂, usando tanto fotoresiste positivo, como o negativo.

Figura 2.2 – Esquema básico de funcionamento do processo de implantação iônica.

Figura 2.3 – Princípio básico da técnica de RBS. Dois elementos de massas diferentes, $M_A > M_B$, constituem um sólido qualquer. Uma pequena fração do feixe de M_{He} , ao colidir com as partículas do sólido é retroespalhado. A energia característica devido a uma colisão em átomos alvo sobre a superfície é proporcional ao fator cinemático (K) do correspondente elemento.

Figura 2.4 – Modelo de rede atômica do Si visto em uma direção aleatória (a), planar em (b) e em (c) axial.

Figura 2.5 – Exemplo de medida RBS aleatória e canalizada.

Figura 2.6 – Esquema de montagem (a) do experimento de ERDA e (b) do experimento de RFS (“*Rutherford Forward Scattering*”).

Figura 2.7 – Esquema interno de lentes de um microscópio eletrônico de transmissão.

Figura 2.8 – Esquemas das configurações para medidas em (a) campo claro e (b) campo escuro centrado.

Figura 2.9 – Imagem da amostra após a litografia revelada utilizando o primeiro padrão.

Figura 2.10 – Imagem da amostra após a litografia revelada utilizando o segundo padrão.

Figura 3.1 – (a) e (b) são imagens TEM da amostra com uma capa de 190 nm de SiO₂, implantada com 2,8x10¹⁷ C/cm² à 600 °C, e recozida a 1250 °C. Elas foram obtidas para uma condição de dois feixes para os planos (220) da estrutura de Si, isto é, feixe transmitido e o feixe difratado pelo Si [220] intensos, mas também tentando intensificar os anéis de SiC [111] evidenciados pelas linhas tracejadas vermelhas. (a) é a imagem de BF 220 e (b) DF usando o setor de anel difratado pelos planos [111] do SiC. A ponta da seta no canto esquerdo indica a superfície da amostra, e a região entre linhas tracejadas mostram grãos de SiC em torno da interface. (c) é o SAD da estrutura de SiC sintetizada obtida sob o eixo da zona [110] para o substrato de Si. As cabeças de seta amarelas indicam os pontos devido a difração no Si, com seus respectivos índices de Miller. O círculo tracejado em vermelho mostra a tendência dos pontos devido à difração nos grãos de SiC de formarem anéis, no caso referindo-se ao anel (111).

Figura 3.2 – (a) e (b) são imagens TEM da amostra com uma camada de 240 nm de SiO₂, implantada com 2,8x10¹⁷ C/cm² após recozida a 1250 °C. Elas foram obtidas próxima a uma condição de dois feixes para os planos (111) da estrutura de SiC, isto é, o feixe transmitido e o feixe difratado de SiC 111 intensos. (a) é a imagem de BF e (b) a DF, ambas de uma mesma área da amostra. A ponta da seta no canto esquerdo indica a superfície da amostra. Em (c) temos um SAD da estrutura de SiC sintetizada obtida sob o eixo da zona [110] para o substrato de Si. As cabeças de setas amarelas indicam os pontos devido à difração no Si, com seus respectivos índices de Miller, e os pontos dentro dos círculos tracejados vermelhos são aqueles devido à difração na estrutura sintetizada de SiC.

Figura 3.3 – (a) é uma imagem TEM obtida sob BF 220 da amostra implantada com 2,8x10¹⁷ C/cm² à 600 °C através de uma capa de 190 nm de SiO₂, e recozido a 1250 °C. A ponta da seta no canto esquerdo indica a superfície da amostra e a região entre as linhas tracejadas é a interface SiO₂/Si, onde os grãos de SiC foram formados. Em (b) a (d) temos imagens de alta resolução obtidas em diferentes locais ao longo da interface SiO₂/Si desta amostra. Os grãos desalinhados estão dentro de uma camada amorfa estreita (com uma espessura de ~20 nm), que mostra um contraste quase idêntico ao da camada de SiO₂. Utilizamos cabeças de seta vermelhas para indicar o começo da camada amorfa de SiO₂ contendo os grãos de SiC.

Figura 3.4 – Imagem HRTEM da amostra de 240 nm de SiO₂, implantada com 2,8x10¹⁷ C/cm² à 600 °C, e recozidas a 1250 °C. Em (a) temos uma HRTEM em uma vista mais ampla da região onde ocorreu a síntese da camada de SiC, que está evidenciada entre as linhas tracejadas amarelas. Podemos observar uma camada de SiC entre 5-7 nm, epitaxial ao substrato de Si (a superfície da amostra está no lado superior). Em (b) temos uma ampliação maior da região retangular laranja desenhada na Figura 3.5 (a), que revela com facilidade os planos (220), (200)

e (111) do SiC cúbico. Em (a) é visível algumas falhas de empilhamento na camada de SiC, sendo algumas delas indicadas pelas cabeças de seta brancas. Em (a) também é visto padrões de Fresnel penetrando para o lado do Si, o que demonstra que existem regiões de SiC penetrando cerca de 8 nm para o interior do substrato de Si.

Figura 3.5 – Medidas de TEM *plan-view* de uma amostra com 240 nm de SiO₂, implantada à 600 °C com fluência de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm², não recozida e com sua camada de SiO₂ removida com HF. As figuras (a) e (b) são BF (200) e DF (200), onde fica evidente a formação de precipitados de SiC na superfície do Si. Através do SAD conseguimos ver os anéis indicando a formação de precipitados de SiC policristalino sobre o substrato Si.

Figura 3.6 - Simulação de SRIM para as distribuições de C implantado com 40 KeV em estruturas de duas camadas, SiO₂ sobre Si, com diferentes espessuras: (a) 110 nm de SiO₂ e 150 nm de Si, (b) 190 nm de SiO₂ e 70 nm de Si, e (c) apenas uma camada de 260 nm de SiO₂. Linhas tracejadas verticais localizam (da esquerda para a direita) as posições da interface SiO₂/Si em (a), (b) e (c). O perfil gaussiano (triângulos invertidos) é a distribuição teórica de C para uma implantação à baixa fluência.

Figura 3.7 – Simulação de SRIM para as distribuições de C implantados com 40 KeV em uma camada de 260 nm de SiO₂. Linhas tracejadas verticais localizam (da esquerda para a direita) as posições da interface SiO₂/Si para as espessuras de 110 de SiO₂ (trabalhos anteriores), 190 e 240 nm. O perfil gaussiano (triângulos invertidos azuis) é a distribuição teórica de C para uma implantação de baixa fluência. As curvas desenhadas pelos símbolos de diamantes sem preenchimento e círculos vermelhos preenchidos são as distribuições de vacâncias geradas no substrato de Si para capas de SiO₂ de 110 e 190 nm, respectivamente. Ambos estimados por simulações de cascata completa SRIM.

Figura 3.8 – Medida RBS (círculos pretos preenchidos) das amostras de (a) 110 nm, (b) 190 nm e (c) 240 nm de SiO₂/Si. Todas as amostras foram implantadas com fluência de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm² à 600 °C, recozidas à 1250 °C por 2 horas em Ar com 1% de O₂ e removida a camada de SiO₂ com HF para medida. Uma simulação RUMP para uma síntese estequiométrica de SiC é apresentada em (a) (linha vermelha contínua). Uma linha tracejada em laranja foi colocada de lado a lado na figura, simbolizando a altura inicial de uma camada de SiC estequiométrica. Em (b) e (c) foram adicionadas setas azuis mostrando os pequenos patamares das camadas de SiC sintetizada sobre as amostras que tinham 190 nm e 240 nm de SiO₂.

Figura 3.9 – Medidas ERDA dos perfis de profundidade de C das amostras com capa de 110 (medida com diamante sem preenchimento), 190 (círculos vermelhos preenchidos) e 240 (círculos azuis sem preenchimento) nm de SiO₂. Para essas medidas removemos a camada de SiO₂ de todas as amostras através de um *etching* químico com HF, deixando a estrutura de SiC

sintetizado à superfície. Uma linha de tendência foi desenhada para o caso de espectro do 110 nm na região de profundidade além da nossa detecção. A escala no eixo inferior é a profundidade do C utilizando uma conversão com base na densidade e composição de SiC puro, enquanto a escala superior seria a profundidade utilizando a densidade e composição do Si puro.

Figura 3.10 – Medida ERDA sem nenhuma conversão, ou seja, o gráfico está em contagens por canal. Esta medida é correspondente ao primeiro passo de *etching* realizado nas medidas da amostra que tinha 240 nm de SiO₂, implantada com $2,8 \times 10^{17}$ C/cm² à 600 °C, e recozida por 2h em atmosfera de 99% de Ar e 1% de O₂. As setas azuis indicam os sinais dos átomos recuados de hidrogênio, carbono e oxigênio. É usual as medidas ERDA apresentarem um pico de H, pois este encontra-se usualmente passivando as ligações pendentes das amostras.....

Figura 3.11 – Medidas ERDA do perfil de C, em relação a profundidade, nas capas superficiais de SiO₂ de (a) 110, (b) 190 e (c) 240 nm. A linha preta contínua uma simulação da distribuição de C em uma camada de 260 nm de SiO₂ obtido pelo SRIM, e a linha tracejada vermelha mostra a posição da interface SiO₂/Si em cada caso. Os pontos azuis ligados pelas linhas azuis representam a quantidade de C presente dentro de uma vizinhança de ± 15 nm em torno da profundidade atribuída a estes pontos.....

Figura 3.12 – Medidas ERDA do perfil de C (pontos azuis) em relação a profundidade na capa superficial de 240 nm de SiO₂. Em (a) temos a análise com base na perfilometria de C, baseada em sucessivos *etchings* da capa de SiO₂, onde a linha preta contínua mostra o espectro de distribuição de C em uma camada de 260 nm de SiO₂ obtido pelo SRIM, e a linha tracejada vermelha mostra a posição da interface SiO₂/Si. Cada ponto da perfilometria corresponde a quantidade de C presente em uma vizinhança de 30 nm do ponto. Em (b) temos um gráfico com duas cores, que mostra as medidas de C, em relação a profundidade, para os pontos indicados pelas setas de mesma cor em (a). Em (b) as medidas brutas foram convertidos para concentração em relação a profundidade, e então, adequadamente combinadas. Deste modo, conseguimos observar uma queda de concentração de C, próximo ao meio da camada superficial de SiO₂, diretamente nos espectros ERDA.

Figura 3.13 – (a) Imagem TEM *plan-view* da amostra de Si que consistia de uma capa de SiO₂ de 240 nm contendo áreas finas de 110 nm (“janelas”) de $\sim 3,6$ μ m de diâmetro. Esta imagem corresponde a medida de uma amostra como-implantada, com a fluência de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm² à 600 °C, após a capa de SiO₂ ser removida. Em (b) temos um esquema do processo de litografia na amostra, onde os quadrados é o *layout* modelo, e as áreas circulares correspondem ao padrão efetivamente obtido.....

Figura 3.14 – (a) Imagem de TEM vista transversal ao longo da direção [110] de uma amostra de SiO₂/Si com o padrão de litografia 240 nm/110 nm na camada de dióxido de silício, implantada

à 600 °C com fluência de $0,8 \times 10^{17}$ C/cm² e recozida à 1250 °C. Nesta Imagem temos que a região de SiO₂ fino tem ~2,7 µm de extensão, enquanto que a extensão da região de SiO₂ grosso é de ~1,5 µm. A região onde se observa a síntese de precipitados de SiC está abaixo das áreas finas mais é extensa de (de até ~3,1 µm). Em (b) temos um esquema explicando o efeito do *etching* na transição SiO₂ fino para o grosso.

Figura 3.15 – Imagem de TEM, em vista transversal, BF (200) (a) e DF (200) (b) de uma amostra de SiO₂/Si com padrão de litografia 240 nm/110 nm. Esta amostra foi implantada à 600 °C, com fluência de $0,8 \times 10^{17}$ C/cm², e recozida a 1250 °C, por 2 horas, em atmosfera de Ar com 1% de O₂.

Figura 3.16 – (a) Imagem TEM e (b) HRTEM, ambas em vista transversal, da amostra de SiO₂/Si com padrão de litografia 240 nm/110 nm. Esta amostra foi implantada à 600 °C, com fluência de $0,8 \times 10^{17}$ C/cm², e recozida a 1250 °C, por 2 horas, em atmosfera de Ar com 1% de O₂. Na figura (a) temos uma micrografia de toda região da amostra mostrando a ocorrência de precipitados de SiC abaixo da capa de SiO₂. Em (b) temos uma HRTEM, magnificada da área quadrada vermelha em (a), demonstrando o SiC sintetizado abaixo da camada fina de SiO₂. E em (c) temos o SAD da região abaixo da área fina de SiO₂ (110 nm).

Figura 3.17 – Imagens TEM (a) BF (200) e (b) DF (200), em vista transversal, de uma amostra de SiO₂/Si, com padrão de litografia 240 nm/110 nm. Esta amostra foi implantada à 600 °C, com fluência de $3,0 \times 10^{17}$ C/cm², e recozida a 1250 °C, por 2 horas, em atmosfera de Ar com 1% de O₂.

Figura 3.18 – (a) Imagem TEM e (b) HRTEM, ambas em vista transversal, da amostra de SiO₂/Si com padrão de litografia 240 nm/110 nm. Esta amostra foi implantada à 600 °C, com fluência de $3,0 \times 10^{17}$ C/cm², e recozida a 1250 °C, por 2 horas, em atmosfera de Ar com 1% de O₂. (a) é uma imagem BF (200), (b) é uma HRTEM do SiC sintetizado abaixo da região de dióxido de silício fino (110 nm); (c) é um SAD da região contendo precipitados de SiC formados abaixo da área fina do SiO₂ (110 nm).

Figura 3.19 – Imagens, em vista transversal, de uma amostra de SiO₂/Si, com padrão de litografia 240 nm/110 nm. Esta amostra foi implantada à 600 °C, com fluência de $4,4 \times 10^{17}$ C/cm², e recozida a 1250 °C, por 2 horas, em atmosfera de Ar com 1% de O₂. (a) mostra imagem BF (200), e (b) uma DF (200) da mesma região. Podemos observar os efeitos da síntese de SiC tanto abaixo da região de SiO₂ fino como abaixo da grossa; tanto (c) HRTEM mostra o SiC sintetizado abaixo da região de SiO₂ fino, e (d) HRTEM mostra o SiC sintetizado abaixo do SiO₂ grosso (240 nm).

Figura 3.20 – Imagens TEM (a) BF (200) e (b) DF (200), em vista transversal, de uma amostra de SiO₂/Si, com padrão de litografia 240 nm/60 nm. Esta amostra foi implantada à 600 °C, com fluência de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm², e recozida a 1250 °C, por 2 horas, em atmosfera de Ar com 1% de O₂. Em (c) uma HRTEM logo acima do SiC sintetizado, junto a interface SiO₂/Si das regiões de SiO₂ fino; e (d) o SAD das áreas brancas (SiC) em (b), obtida abaixo dos “vales”.

Figura 3.21 – Esquema ilustrativo da explicação da mobilidade do C no SiO₂. Quando (a) utilizamos uma janela 110 nm, separada por óxido espesso de 240 nm de espessura, e implantamos C a 40 KeV, (b) temos a seguinte distribuição de C na capa (bolas vermelhas). Devido a temperatura de implantação e o recozimento, (c) o C no SiO₂ próximo a interface da região da janela acaba se distribuindo para interface SiO₂/Si abaixo do óxido espesso. Por conta da diminuição de C do lado do SiO₂ da interface da janela, (d) o C implantado no Si próximo a esta interface acaba migrando para o óxido, tomando o lugar do C que migrou para região de interface abaixo do SiO₂ espesso. O C implantado no Si danificado pela implantação acaba ficando preso, formando precipitados de SiC no Si.

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho está dividido em quatro capítulos. Neste primeiro capítulo, introduzimos informações sobre os semicondutores carbeto de silício (SiC) e silício (Si), precursor da nossa síntese. Também falamos sobre o dióxido de silício (SiO₂), que desempenha um papel de camada superficial, sobre a qual transfere-se, ou não, um padrão de litografia. Ao final, é apresentada uma revisão de trabalhos anteriores e, a ideia inovadora do presente trabalho. No segundo capítulo, apresentamos e discutimos as técnicas e métodos utilizados para síntese de SiC. No terceiro capítulo, são discutidos os resultados parciais obtidos, e apresentado modelos/explicações que os justifiquem. No quarto capítulo, resumizamos e concluimos o presente trabalho.

1.1 - Motivação do trabalho

Estudos iniciais relacionados com semicondutores de *gap* de banda (E_g) grande surgiram devido a possibilidade de se otimizar dispositivos eletrônicos para algumas das seguintes situações: (i) dispositivos eletrônicos de alta potência; (ii) operação em altas temperaturas; (iii) ambientes hostis [1]. Estes estudos ocorrem devido a dificuldades da eletrônica tradicional, baseada em silício (Si) e em arseneto de gálio (GaAs), de operar em tais condições. Dentre os materiais pesquisados, que são capazes de suportar estas situações, estão o carbeto de silício ($E_g=2,2-3,3\text{eV}$) e o nitreto de gálio (GaN) ($E_g=3,3-3,4\text{eV}$).

Quando, adicionalmente, o semicondutor de *gap* de banda grande apresenta um *gap* direto, como o GaN e suas ligas com índio e alumínio, o mesmo pode ser utilizado na indústria para fabricar dispositivos emissores de luz do tipo LED (do inglês, “*Light Emitting Diode*”) e Lasers (do inglês, “*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*”) que emitem luz no azul, ou

próximo. Isso ocorre porque são semicondutores que apresentam alta eficiência de emissão, próximo ao comprimento de onda azul [2,3]. Isso também viabilizou a fabricação de LED's brancos [4,5].

O SiC, no entanto, apresenta um *gap* de banda indireto [1]. Apesar disso, se dopado com impurezas apropriadas [6,7], também pode emitir luz na região espectral do azul, porém com menor eficiência (0,02-0,03%) [6,7] em relação ao GaN. No entanto, a baixa eficiência pode ser parcialmente compensada por sua capacidade de suportar elevadas correntes elétricas e ótima condutibilidade térmica ($5 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$)[1], muito maior do que a condutibilidade térmica do GaN ($1,3 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$) o que possibilita o seu uso em LED's.

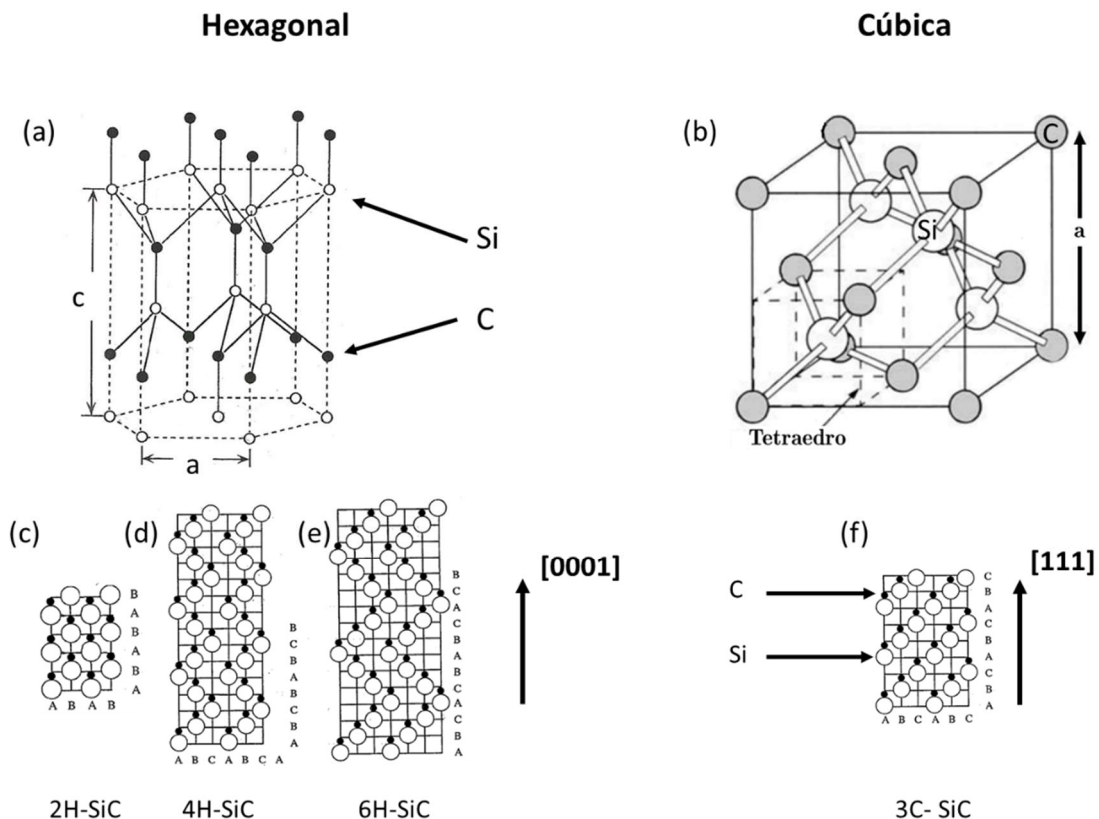
O GaN, no entanto, é um semicondutor sintético, pois não existe em tamanho de dimensões apropriadas para fins eletrônicos na natureza, e necessita ser crescido heteroepitaxialmente sobre um substrato cristalino, sendo a safira (Al_2O_3) o mais utilizado[8–14]. Como a diferença entre os parâmetros de rede do GaN e do Al_2O_3 é elevada ($a_{\text{GaN}}=0,3189\text{nm}$ e $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0,4758\text{nm}$) [1], além da grande diferença dos coeficientes de expansão térmica do GaN e do Al_2O_3 ($5,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e $7,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente) [15], esse crescimento heteroepitaxial gera uma grande densidade de defeitos no GaN crescido, que se alastram da interface até a sua superfície. Porém, a diferença entre os parâmetros de rede do GaN com o SiC *wurtzite*, é menor ($a_{\text{GaN}}=0,3189 \text{ nm}$ e $a_{\text{SiC}}=0,30730 \text{ nm}$)[16,17], o que potencializa uma diminuição de defeitos estendidos, e cria uma grande área de estudos de interface GaN/SiC[18–20]. Outro desafio tecnológico atual consiste na construção de dispositivos baseados em GaN diretamente sobre substratos de Si[18]. Uma rota possível para essa integração seria utilizar uma camada de intermediação de SiC sobre Si, como semente, para um subsequente crescimento epitaxial de GaN. Então, um interesse adicional no trabalho aqui apresentado seria também de oferecer essa possível rota de integração da tecnologia baseada em GaN com a tecnologia atual de Si [17, 20–23].

1.2 - Estrutura do Si e do SiC

O silício é um elemento químico, de número atômico 14, e massa atômica de 28 u.a.. Este elemento é encontrado na natureza nas formas amorfa e cristalina. O cristal se apresenta na fase cúbica, com estrutura do diamante, e com parâmetro de rede de 0,357 nm.

O SiC é um semiconductor que também se apresenta tanto na forma amorfa como na forma cristalina. Das formas cristalinas mais regulares, estão a α -SiC, de estrutura hexagonal do tipo *wurtzite* ou romboédrica (Figura 1.1 (a)), e a β -SiC, com uma estrutura cristalina cúbica (Figura 1.1 (b)).

Em ambas formas cristalinas, o carbeto de silício possui átomos de silício ligados covalentemente com quatro átomos de Carbono, formando um tetraedro. Da mesma forma, cada átomo de C é ligado a outros quatro átomos de Si.



(Adaptado de [1,24])

Figura 1.1 – Estruturas cristalinas pertinentes ao SiC. Na figura (a), temos a estrutura cristalina do SiC Hexagonal, e em (b), a estrutura cristalina do SiC cúbico. As demais figuras apresentam possíveis empilhamentos das bicamadas de SiC, podendo formar estruturas hexagonais (c) 2H-SiC, (d) 4H-SiC e (e) 6H-SiC, ou estrutura cúbica (f) 3C-SiC.

As fases hexagonal (Figura 1.1 (a)) e cúbica (Figura 1.1 (b)) também podem ser entendidas como arranjos de bicamadas de Si e C, onde o carbono e o silício encontram-se formando uma ligação covalente entre si. Nesta maneira de representar, na forma de bicamadas de SiC, podemos atribuir a notação **A**, **B** e **C** para representar as três possibilidades de encaixe compacto entre as mesmas. Conforme a sequência de empilhamento dessas bicamadas, pode-se formar uma estrutura hexagonal (*wurtzite* mostrada nas Figuras 1.1 (c)-(e)) ou cúbica (*zinc blende*, mostrada na Figura 1.1 (f)). Se o empilhamento é ABCABC..., a estrutura *zinc blende* é puramente cúbica (3C), como mostrado na Figura 1.1 (f). Já a sequência de empilhamento puro *wurtzite* seria ABAB..., é indicado como 2H SiC, como ilustrado na Figura 1.1 (c).

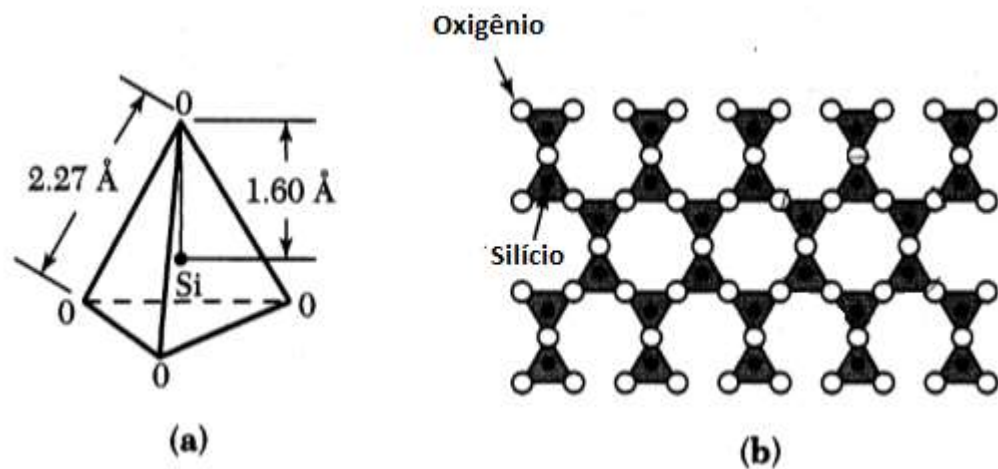
O cristal SiC apresenta um polimorfismo de empacotamento, onde todos os demais polítipos são fundamentalmente misturas de empilhamentos *zinc blende* e *wurtzite*. Alguns polítipos hexagonais comuns são o 4H e 6H SiC, mostrados na Figura 1.1 (d) e (e), respectivamente. O 4H é composto por metade dos empilhamentos cúbicos e outra metade empilhamentos hexagonais, enquanto o 6H é dois terços de empilhamentos cúbicos. Devido a todas essas possíveis configurações das bicamadas de SiC, diz-se que o Carbetto de Silício apresenta um politipismo.

O *gap* de banda do SiC depende da rede cristalina em que ele se apresenta. Por exemplo, a estrutura cúbica do SiC (3C-SiC) apresenta E_g de 2,36 eV. Já para a estrutura hexagonal (6H-SiC), o *gap* de energia é de 3,3 eV.

1.3 - Estrutura do SiO₂

O dióxido de silício (SiO₂) é um material com uma estrutura tetraédrica, apresentando um átomo de Silício no centro da pirâmide, e mais três átomos de oxigênio nos vértices desta pirâmide. O SiO₂ se apresenta tanto na forma amorfa, podendo ser obtido através da oxidação térmica de Si, como em uma forma cristalina chamada quartzo. O dióxido de silício, quando amorfo, possui uma densidade de 2,21 g/cm³, e em sua forma cristalina, apresenta densidade de 2,65 g/cm³. Podemos ver detalhes da estrutura do SiO₂ na Figura

1.2. Uma forma de se obter este material é através da oxidação térmica do silício, onde para se obter 100 nm de SiO₂ é necessário oxidar 44nm de Si.



(Adaptado de [25])

Figura 1.2 – Estrutura do dióxido de silício. Em (a) temos a disposição dos átomos e seus comprimentos de ligações da unidade estrutural básica, tanto para fase amorfa como para a cristalina, e (b) ilustra a estrutura do quartzo (SiO₂ cristalino).

1.4 - Estudos anteriores sobre a síntese de SiC por implantação iônica de C em Si e os objetivos do presente trabalho

Estudos sobre a síntese de SiC por implantação de C em Si mostram que é possível sintetizar carbetos de silício enterrados neste substrato [26–32]. Em trabalhos anteriores do nosso grupo [33–37] foram explorados diferentes métodos de síntese de SiC sobre Si através de síntese por feixe de íons (IBS, “*Ion Beam Synthesis*”), utilizando amostras de Si *bulk* e SiO₂/Si, onde a camada de dióxido de silício foi crescida termicamente até uma espessura de ~100 nm. Estes dois tipos de amostras foram implantadas com C até uma fluência de 4×10^{17} C/cm², a uma energia de 40 KeV, e com a amostra a uma temperatura de 600 °C [33]. Após este processo, foram testados recozimentos em atmosfera oxidante (O₂) e quase inerte (99% Ar com 1% O₂), à 1250°C por 2 horas. Destas amostras, foram realizadas medidas de RBS/C e TEM, onde se constatou que todas aquelas que foram submetidas ao recozimento em ambiente de 99% de Ar com 1% de O₂ apresentaram uma camada de SiC sobre Si. Para as amostras

recobertas com a camada de SiO₂ e recozida em atmosfera oxidante, não se obteve SiC sintetizado. Em atmosfera oxidante (100% O₂), apenas a amostra Si *bulk* que foi implantada com C resultou em uma camada de SiC. Nesse caso, esta camada foi formada abaixo de um SiO₂ formado durante o processo de recozimento à 1250°C por 2 horas [33].

Através de medidas RBS/C, estudou-se [34] a qualidade cristalina da camada de SiC sintetizada por intermédio do parâmetro χ_{\min} . Este parâmetro é definido como a razão entre o número de contagens no espectro canalizado e o número de contagens do espectro aleatório. Ou seja, quando $\chi_{\min}=1$ (100%), significa uma amostra amorfa. Por outro lado, para um bom cristal de silício, e canalizado axialmente, podemos ter χ_{\min} de ~0,03 (3%).

De todas as camadas de SiC sintetizadas, a que apresentou melhor χ_{\min} foi a de C implantado em Si *bulk* e recozida em O₂ à 1250 °C por 2 horas, que resultou em um $\chi_{\min}=85\%$. Porém, esta camada apresentou ondulações na superfície. Já a amostra implantada com C através da capa de SiO₂, e que foi recozida em Ar com 1% de O₂ à 1250 °C, por 2 horas, apresentou a superfície mais plana e maior espessura de SiC, após removido o dióxido de silício com HF. Por estes motivos, para o nosso trabalho atual, assim como nos trabalhos posteriores a publicação inicial [33], decidiu-se adotar este último processo como o padrão para a síntese de SiC sobre Si.

Também foram realizados estudos de síntese na estrutura do tipo SIMOX. Para a síntese de SiC em SIMOX [34,38], foi depositada uma camada de 100 nm de dióxido de silício pelo método de deposição química (CVD – “*Chemical Vapor Deposition*”). O processo de implantação de carbono foi feito a 40 KeV com passos de pequenas fluências (variando entre 3 x10¹⁶ e 5x10¹⁶ C/cm²) até chegar a dose total de 2,3x10¹⁷ C/cm², sendo realizados recozimentos de 30 minutos a 1250°C, em ambiente quase inerte (99% Ar e 1% O₂), entre as etapas, para se avaliar a composição resultante por RBS. A composição estequiométrica foi obtida com a fluência total de 2,3x10¹⁷ C/cm². Também foi realizado uma implantação direta com essa fluência mínima para a estequiometria de SiC (2,3x10¹⁷ C/cm²), e outra muito acima, de 4x10¹⁷ C/cm² e, após um recozimento de 2h no mesmo ambiente inerte de Ar com 1% de

oxigênio. Observou-se que o controle da fluência de implantação de carbono é um fator muito determinante na qualidade das camadas sintetizadas, onde o melhor resultado foi encontrado com o mínimo de carbono implantado para chegar a estequiometria Si:C de aproximadamente 1:1. Foi feita uma avaliação semelhante para o caso de implantações em SiO₂/Si(111) [36]. A fluência mínima para esse caso foi um pouco maior do que o para estrutura SIMOX, e resultou em uma fluência de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm². A qualidade cristalina da camada de SiC obtida a partir da estrutura SIMOX, foi inferior àquela da síntese realizada a partir de um Si *bulk* coberto com uma capa de SiO₂. Isto se deve à camada de SiC sintetizada, no caso da implantação de C em SIMOX, ter sido obtida da conversão total de Si superficial, que está separada do Si *bulk* por uma camada amorfa de SiO₂.

Em outro trabalho [37], buscou-se analisar os efeitos dos danos da implantação de C ao se formar uma camada superficial de SiC sobre Si (111) e SIMOX (111). Neste trabalho, foi comparada a síntese de SiC utilizando uma fluência de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm², além de uma fluência maior de 4×10^{17} C/cm². Por HRTEM, foi observada uma melhor qualidade cristalina, com menos falhas de empilhamento e inclusões amorfas na amostra implantada e recozida com a menor fluência. Além disso, por medidas RAMAN [37], foi encontrado uma maior quantidade de ligações do tipo C-C na amostra de maior fluência, o que explicaria as regiões amorfas ao redor do SiC sintetizado.

Além destes métodos, foi feita a síntese de SiC em uma amostra de Si previamente implantada com Hélio à temperatura ambiente, com fluências de 1×10^{16} He/cm² e 2×10^{16} He/cm², a uma energia de 30KeV [39]. Deste trabalho conseguiu-se diminuir para $2,2 \times 10^{17}$ C/cm² a quantidade de carbono implantado necessário para se obter uma camada estequiométrica de SiC, em relação a amostra de SiO₂/Si sem a pré-implantação de He ($2,8 \times 10^{17}$ C/cm²). Na comparação, a qualidade cristalina do SiC sintetizado na amostra SiO₂/Si pré-implantada com He, sem essa pré-implantação, é semelhante, apresentando um grau de canalização compatível ($\chi_{\min} \sim 85\%$, que é a do melhor caso) obtido antes para o Si *bulk* sem a capa de SiO₂. Pela Figura 1.3, podemos ver um sumário dos casos de síntese de SiC estudados anteriormente.

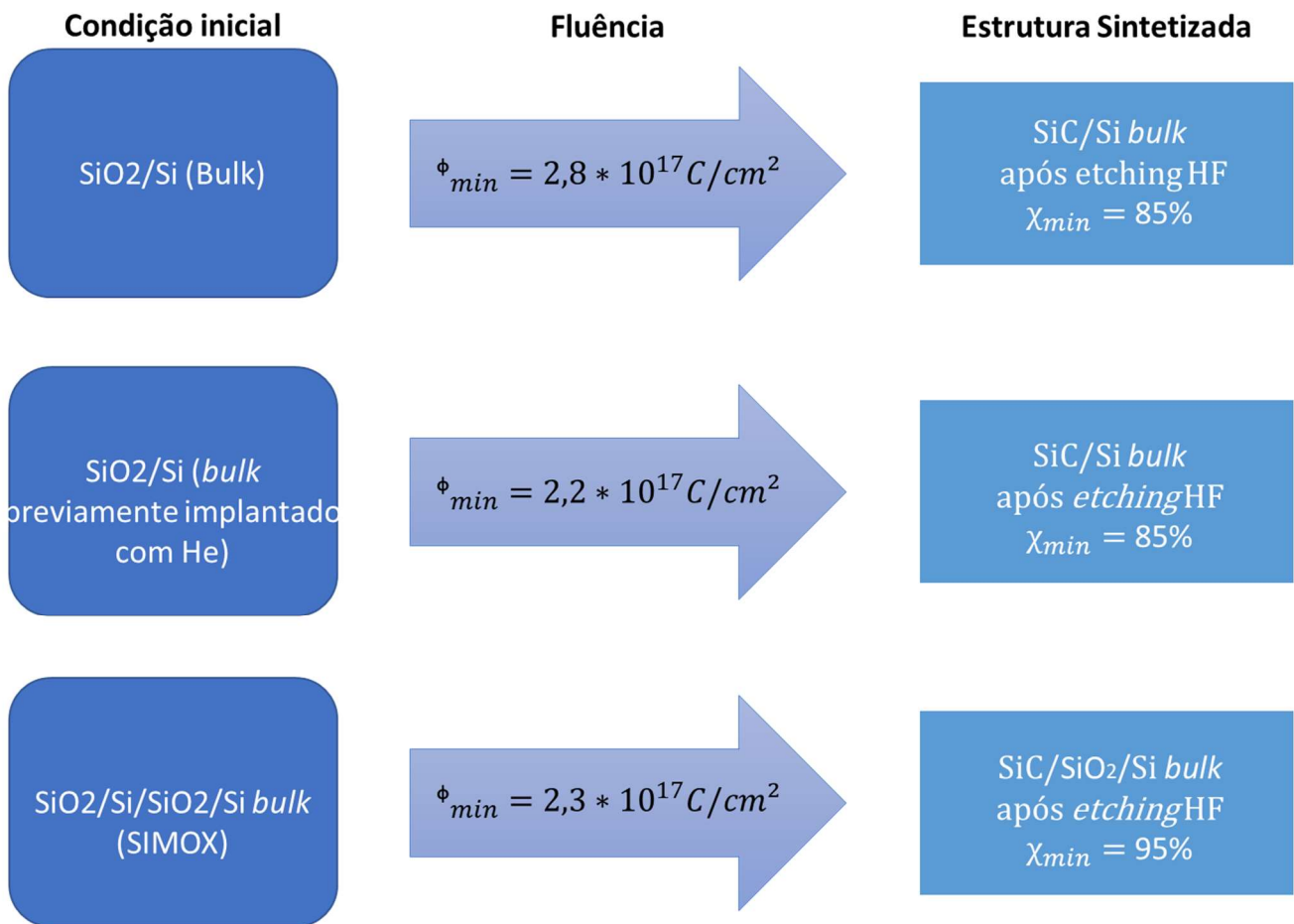


Figura 1.3 – Condições iniciais, fluência e qualidade cristalina das estruturas sintetizadas em trabalhos anteriores.

Neste trabalho, tivemos por objetivo melhorar a síntese de SiC sobre Si em amostras do tipo SiO₂/Si, utilizando a técnica de IBS. Por conta desta técnica utilizar um processo balístico, o SiC obtido anteriormente apresentou uma qualidade cristalina pobre. Para melhorar essa qualidade cristalina, acredita-se que seja necessário diminuir a componente balística, a fim de se reduzir a geração de defeitos na camada sintetizada. Devido a isso, propomos e testamos dois métodos de síntese:

1. Síntese de SiC a partir de SiO₂/Si(100) em função da espessura capa superficial de SiO₂: Para este método, sintetizou-se SiC sobre Si (100), de maneira semelhante ao já realizado, com a diferença de se variar a espessura da capa de sacrifício de SiO₂, porém sem alterar a energia de implantação, e analisar as características do SiC sintetizado em relação a outros trabalhos.

Escolhemos as seguintes espessuras de SiO₂ para este estudo: 110 nm (anterior), 190 nm e 240 nm.

2. Síntese de SiC por difusão lateral em SiO₂/Si(100): Neste método, foi feita uma intercalação de regiões de óxido fino ($t_{\text{SiO}_2}=60$ nm ou $t_{\text{SiO}_2}=110$ nm), separadas por regiões de óxido espesso ($t_{\text{SiO}_2}=240$ nm, suficiente para quase barrar a implantação de C à 40KeV no substrato Si). Neste processo, almejávamos sintetizar SiC nas regiões de óxido fino, de maneira similar a realizada nos trabalhos anteriores, e esperávamos uma difusão lateral de carbono das regiões abaixo do óxido fino para aquelas abaixo do óxido grosso. Como as regiões abaixo do óxido espesso não foram expostas aos danos balísticos, inerentes do processo de implantação, obteríamos ali uma estrutura cristalina de melhor qualidade devido a inexistência dos danos por implantação. A Figura 1.4 ilustra o método 2 de SiC sobre Si *bulk*. Para se obter esse padrão de áreas espessas e finas no SiO₂, utilizamos processos de litografia.

Para a análise das amostras obtidas pelo primeiro método, utilizamos as técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM – “*Transmission Electron Microscopy*”), Retroespalhamento de Rutherford/Canalização (RBS/C – “*Rutherford Backscattering Spectroscopy/Channeling*”) e análise por detecção de recuos elásticos (ERDA – “*Elastic Recoil Detection Analysis*”). As medidas por feixe de íons foram realizadas no laboratório de implantação iônica (LII) do Instituto de Física (IF) da UFRGS.

As medidas TEM foram feitas no Microscópio Eletrônico de Transmissão de 200KV (modelo JEOL2010), do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. No TEM, caracterizamos as amostras por difração de elétrons de área selecionada (SAD - “*Selected Area Diffraction*”), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM – “*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*”) e por micrografias clássicas de dois feixes, em campo claro (BF – “*Bright Field*”) e em campo escuro (DF – “*Dark Field*”). A análise das amostras obtidas pelo segundo método foram feitas apenas por medidas TEM, devido à complexidade da estrutura inviabiliza uma interpretação clara dos espectros de RBS/C.

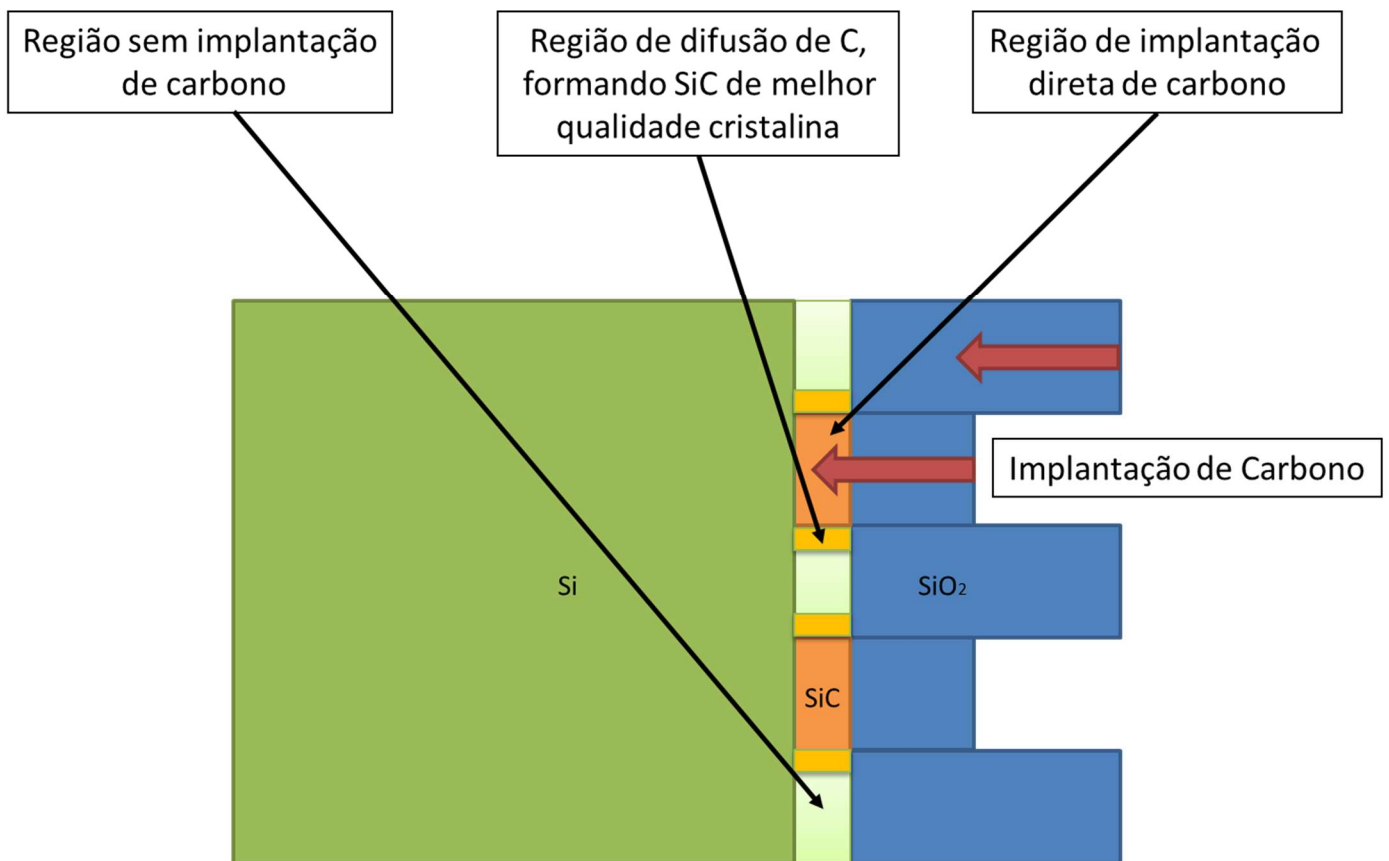


Figura 1.4 – Síntese esperada de SiC para amostra de Si com litografia na camada de SiO₂.

Finalizamos este capítulo introdutório, antecipando um pouco dos resultados obtidos a partir da execução desses dois métodos. Isso é feito com intuito de facilitar a leitura dos capítulos 3 e 4, onde os resultados são detalhadamente analisados, discutidos e interpretados. Mostraremos que:

- a) O método 1 de síntese de SiC, utilizando diferentes espessuras de camada de cobertura de SiO₂ sobre Si, se mostrou muito eficiente para a espessura de 240 nm de óxido de silício. Vimos que, além de formar uma camada de SiC, como no caso da amostra de 110 nm de SiO₂, a qualidade cristalina desta camada se mostrou muito superior à obtida anteriormente. Porém, no caso intermediário, de espessura de capa de SiO₂ de 190 nm, encontramos uma piora na qualidade cristalina do SiC sintetizado, onde, além de não sintetizar uma camada de carbeto de silício, resultou em precipitados sem epitaxia com o substrato.

b) O método 2 de síntese de SiC não se concretizou como um método adequado. Não foi observado uma difusão de C das regiões do Si abaixo das janelas finas de SiO₂ para àquelas abaixo das áreas de SiO₂ espesso. Além disso, a síntese não ocorreu nem mesmo nas regiões abaixo do óxido fino de 110 nm, espessura de capa, para a qual, nos trabalhos anteriores, a síntese de uma camada epitaxial de SiC havia sido obtida. Para essa espessura (110 nm) de “janelas” de SiO₂, foram observados precipitados aleatoriamente orientados, totalmente diferente do obtido quando se adota uma capa uniforme de 110 nm de SiO₂. Um modelo é apresentado para explicar essa diferença.

O capítulo seguinte a este, Capítulo 2, traz uma revisão dos procedimentos experimentais para a síntese e caracterização.

2. TÉCNICAS EMPREGADAS NA SÍNTESE DE SiC E SUA CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo são apresentados os princípios das técnicas de caracterização, alguns conceitos relativos as técnicas de implantação iônica e litografia, que são empregadas na nossa síntese do SiC. Além disso, são apresentados os procedimentos experimentais envolvidos na preparação das amostras e no processo de síntese por feixe de íons.

2.1 – Técnicas empregadas na presente síntese do SiC realizado a partir de um substrato de Si

2.1.1 - Litografia

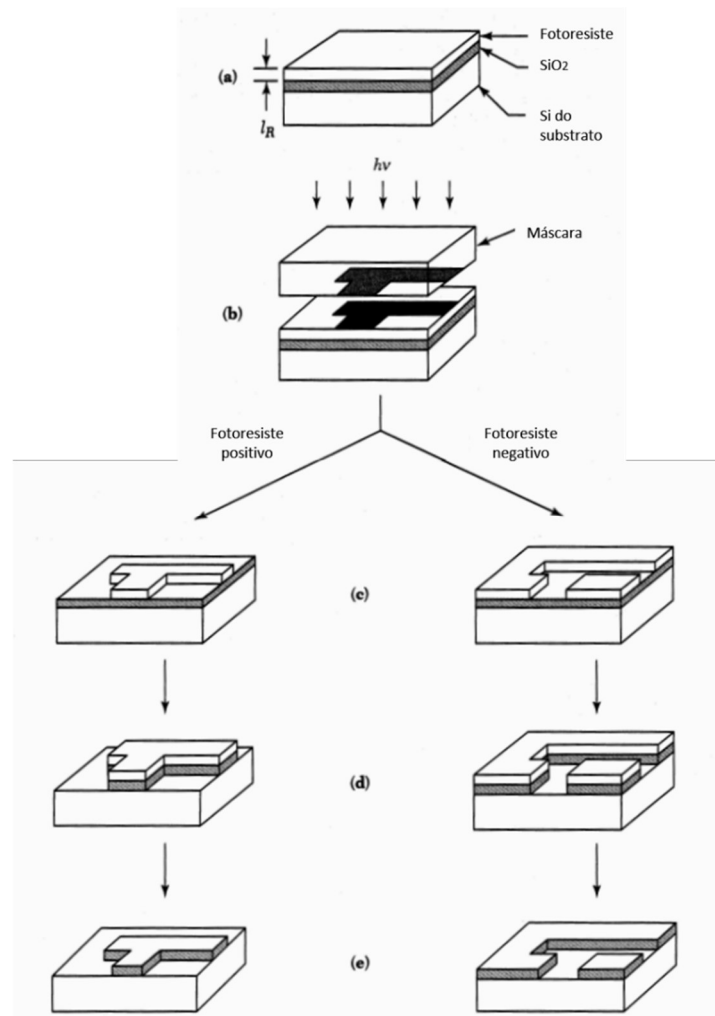
Litografia é o processo de transferência de padrões de formas geométricas de uma máscara para uma fina camada de material sensível à radiação [25]. Este material é chamado de fotoresiste, sendo um dos mais importantes para a microeletrônica.

O fotoresiste é um composto polimérico sensível à radiação, podendo ser classificado como positivo ou negativo em relação a sua resposta à radiação. Nos fotoresistes positivos, as regiões expostas tornam-se mais solúveis em um solvente adequado e, portanto, mais facilmente removidas. O resultado é que os padrões formados (também chamados de imagens) no fotoresiste positivo são os mesmos que os da máscara. No fotoresiste negativo, as regiões expostas tornam-se menos solúveis, e os padrões formados são o inverso dos padrões da máscara após a revelação.

Os esquemas das Figuras 2.1 (a), (b) e (c) ilustram o papel do fotoresiste no processo inicial de litografia. Em (a) temos uma amostra SiO₂/Si

com fotoresiste depositado em sua superfície. Em (b) temos uma máscara deixando passar radiação sobre algumas partes do fotoresiste e em outras não, e em (c) o resultado da litografia após a revelação, tanto para o caso positivo como para o caso negativo.

Fotoreviste positivo consiste em três componentes: um composto fotossensível, uma resina de base polimérica e um solvente orgânico. Antes da exposição, o composto fotossensível é pouco solúvel na solução reveladora. Durante a exposição, o composto fotossensível absorve radiação nas áreas expostas do padrão, que muda a sua estrutura química e o torna solúvel na solução reveladora de fotoresiste positivo. Após a exposição à radiação, as áreas expostas são removidas por uma solução reveladora, conforme Figura 2.1 (c) (lado esquerdo da figura).



(Adaptado de [25])

Figura 2.1 – Exemplo do processo de litografia para a remoção seletiva de áreas de uma camada de SiO₂, usando tanto fotoresiste positivo, como o negativo.

No caso do fotoresiste negativo é o inverso. Durante a exposição, o composto fotossensível absorve energia óptica, e converte-a em energia química para iniciar uma ligação cruzada entre as cadeias poliméricas (processo de reticulação). O polímero reticulado tem um peso molecular mais elevado, e torna-se pouco solúvel na solução reveladora. Após uma exposição à radiação, as áreas não expostas são seletivamente removidas por uma solução reveladora, em relação às áreas não expostas, conforme ilustrado na Figura 2.1 (c) (lado direito da figura).

Os esquemas (d) e (e) na Figura 2.1 ilustram a parte final do processo de litografia. Em (d) temos o resultado após o *etching* químico do SiO₂ usando HF (ácido fluorídrico), ou uma solução conhecida como BOE (*Buffered oxide etch*), com composição (6NH₄F+1HF). O fotoresiste é estável a estas soluções ácidas, porém o SiO₂ é removido por elas. Com isso, agora o padrão com formas geométricas é transferido para a camada de SiO₂ abaixo do fotoresiste devido ao *etching* químico seletivo. Ao final, o fotoresiste é totalmente removido por imersão em acetona, permanecendo sobre a amostra apenas o SiO₂ com o padrão litográfico transferido.

Todo o processo descrito nesta figura ocorre em uma sala limpa, ambiente com número de partículas por volume muito controlado, de maneira a inviabilizar que partículas suspensas no ar venham a se depositar sobre a amostra e, assim, comprometer o processo de litografia. Além disso, a iluminação desta sala é com luzes amarela, devido a fotoresiste não ser sensível radiação com comprimento de onda maior que 500 nm [25]. A maioria da fabricação de circuitos integrados utiliza equipamentos óptico de luz ultravioleta, com comprimento de onda entre 200 nm a 400 nm.

2.1.2 - Implantação Iônica

Implantação iônica é uma técnica para dopagem e modificação de materiais, onde se utiliza um feixe de íons acelerados. Esta técnica é muito usada para dopagem de semicondutores, e considerada a espinha dorsal das comunicações globais e avanços na capacidade de computação que transformaram a vida moderna neste último século [40].

No processo de implantação de íons, se utiliza um feixe monoenergético de partículas aceleradas ao encontro de um material, onde estas partículas perdem energia ao adentrar no alvo, sendo incorporadas à estrutura da amostra. Deste modo, é possível alterar propriedades químicas e físicas de compostos seletivamente através de padrões de litografia como os obtidos na Figura 2.1 (e), ou até mesmo sintetizar novos materiais com grande controle de fluência (1% de tolerância) e longe de contaminações. Além disso, todo esse processo apresenta um ótimo controle de profundidade média de penetração. Podemos observar na Figura 2.2 um esquema básico de um implantador, onde um plasma iônico é formado na fonte de íons, da qual íons são extraídos e pré-acelerados por um potencial de 10, 20 ou 30KV. Este feixe, assim formado, passa por um seletor de massa, e é novamente acelerado até a energia desejada. É feita uma varredura de feixe sobre a amostra para uniformizar a implantação sobre uma área mais ampla.

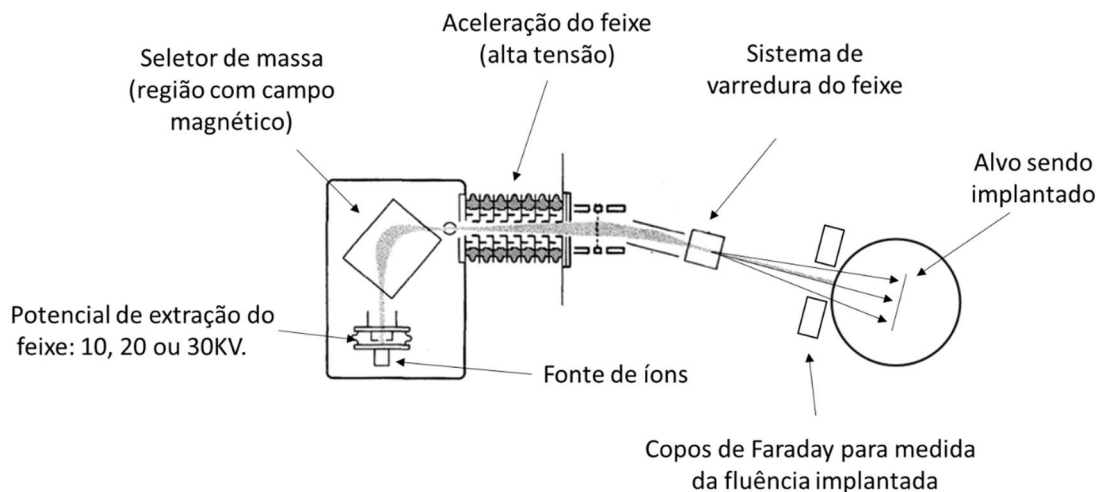


Figura 2.2 – Esquema básico de funcionamento do processo de implantação iônica.

Enquanto os íons incidentes adentram o material, eles transferem energia devido a interações com átomos e elétrons (livres e ligados) do alvo. A energia das partículas aceleradas diminui proporcionalmente ao seu movimento aleatório. Deste modo, a perda de energia dos íons incidentes em um sólido é descrita com base no poder de freamento de um alvo $S(E) = \frac{dE}{dx}$ da seguinte forma [41]:

$$S(E) = \frac{dE}{dx} = N[\epsilon_n(E) + \epsilon_e(E)], \quad (2.1)$$

onde N representa a densidade volumétrica de átomos no alvo, com unidade de (átomos/cm³), sendo $\varepsilon_n(E) = \left(\frac{1}{N}\right) \left(\frac{dE}{dx}\right)_n$ e $\varepsilon_e(E) = \left(\frac{1}{N}\right) \left(\frac{dE}{dx}\right)_e$ as seções de choque de freamento nuclear e eletrônica. O termo ε_n é denominado seção de choque de freamento nuclear, mas trata-se, na verdade, da parcela de perda de energia devido às colisões elásticas com os átomos do alvo. O termo ε_e corresponde a perda de energia para fins de excitação da nuvem eletrônica dos átomos constituintes do alvo (eventos inelásticos). A unidade típica das seções de choque de freamento é (eV/cm²).

Após uma série de colisões de natureza elástica, o íon chega ao repouso e fica implantado na amostra. Para estipular o alcance médio dos íons, deve-se avaliar as perdas de energia devido todas as interações entre os átomos do alvo e os íons incidentes. Para isso, utilizamos

$$R(E) = \int_0^E \frac{dE'}{S(E')} \cdot \quad (2.2)$$

A distribuição dos íons no sólido pode ser aproximada por uma função gaussiana, com dispersão ΔR_p (*straggling*), onde o componente do alcance médio total $R(E)$ projetado na direção da normal à superfície do alvo é descrito como R_p . Deste modo, para baixas energias de implantação, a concentração de íons em uma profundidade x em um alvo é descrita em termos de R_p e ΔR_p da seguinte forma [41]:

$$C(x) = C_p \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2} \right], \quad (2.3)$$

onde $C(x)$ é a concentração de átomos em uma dada profundidade x , C_p a concentração de pico dos íons implantados e ΔR_p corresponde ao desvio padrão da distribuição (também conhecido por *longitudinal straggle*).

A integral da distribuição $C(x)$ ao longo de todas as profundidades x nos dá a fluência de implantação [41]

$$\Phi = \int_0^{\infty} C(x) dx, \quad (2.4)$$

em unidades de íons/cm².

Ao se calcular esta integral, como base na distribuição gaussiana da equação (2.3), obtém-se a seguinte relação que nos permite determinar a concentração de pico C_p no centro da distribuição

$$C_p = \frac{\Phi}{2,5\Delta R_p} \cdot \quad (2.5)$$

Em implantação iônica é utilizado rotinas computacionais, baseadas em simulação de Monte Carlo e em equações analíticas semi-empíricas para o cálculo, tanto do alcance projetado R_p , como para o desvio padrão ΔR_p do perfil de implantação. Neste trabalho, o software utilizado para isto foi o SRIM (*"The stopping and Range of Ion in Matter"*) [42]. Este software considera um alvo amorfo, e adota o modelo ZBL (Ziegler, Biersack e Littmark) para descrever a interação dos íons energéticos com a matéria [43]. Este modelo ZBL emprega um potencial de interação interatômica universal para calcular a seção de choque de freamento nuclear ε_n . Para o cálculo da seção de choque de freamento eletrônico ε_e , ele emprega uma rotina de escalonamento, a partir da expressão analítica obtida por Bethe [44,45], e por Varelas, Brandt e Kitagawa [46,47] (para o cálculo da fração da carga efetiva). Nessas relações de escalonamento, os parâmetros de entrada são os valores de seções de choque experimentais para o hidrogênio em meios de substância simples.

2.2 – Técnicas de caracterização empregadas

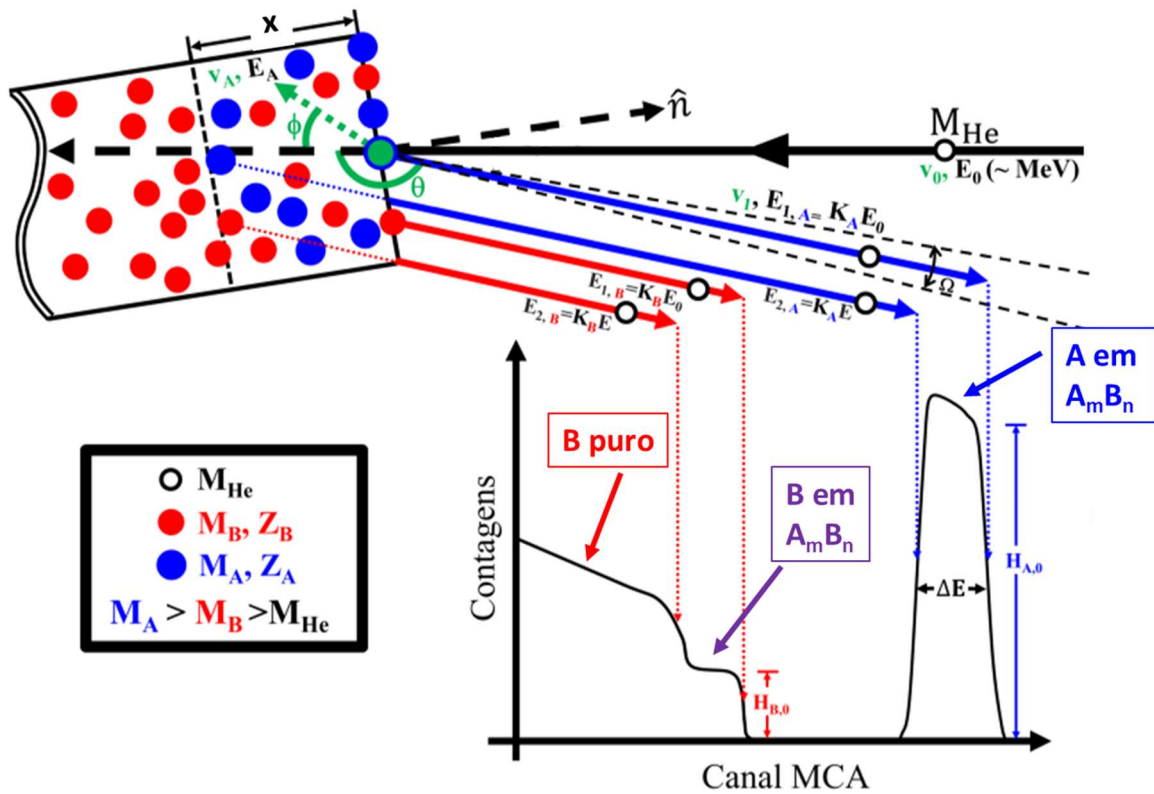
2.2.1 - Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS – "*Rutherford Backscattering Spectrometry*")

A técnica RBS é utilizada para a análise e caracterização de materiais através de colisões elásticas entre os íons do feixe monoenergético com os átomos do alvo [41,48]. Ao utilizar este método não-destrutivo, conseguimos fazer análise composicional com grande resolução em profundidade (~10nm) [49].

Tipicamente é utilizado um feixe de partículas α ($^4\text{He}^+$) para colidir com os átomos próximos a superfície do alvo (até 500 nm de profundidade). A energia E_0 típica do feixe de $^4\text{He}^+$ é de 1 MeV.

Em nossas medidas experimentais o sinal do detector é captado por um pré-amplificador, e este ligado a um amplificador principal. Este sinal amplificado é processado por um analisador MCA (*Multi-Channel Analyser*), que analisa a quantidade de partículas detectadas em função de sua energia, colocando-as em canais (ou memórias). Os canais são linearmente proporcionais à energia das partículas detectadas, sendo possível converter de uma escala de canais para uma escala em energia, mediante uma simples reta de calibração. Esta calibração nada mais é do que medir uma amostra de composição e estequiometria conhecida (no nosso caso, uma amostra de Si puro) utilizando pelo menos três diferentes energias de feixe incidente E_0 .

A Figura 2.3 ilustra uma medida RBS feita em uma amostra que possui uma camada superficial bieleментар A_mB_n (M_A e M_B são as massas dos elementos A e B, cujos números atômicos são Z_A e Z_B , respectivamente). Nesse exemplo, a camada encontra-se sobre um substrato de elemento mais leve A, com $M_A > M_B$. Como ilustrado nesta figura, ao incidir o feixe sobre o alvo, a maior parte adentra a amostra devido a uma predominância de colisões de baixo ângulo, e apenas uma pequena parte é retroespalhada. Um detector de estado sólido de Si é colocado a um grande ângulo fixo (no nosso caso, $\theta=170^\circ$, onde 0° é a direção de incidência do feixe, enquanto 180° seria o sentido oposto) para contar e avaliar a energia E_1 de recuo das partículas retroespalhadas do feixe neste ângulo.



(Adaptado de [50])

Figura 2.3 – Princípio básico da técnica de RBS. Dois elementos de massas diferentes, $M_A > M_B$, constituem um sólido qualquer. Uma pequena fração do feixe de M_{He} , ao colidir com as partículas do sólido é retroespalhado. A energia característica devido a uma colisão em átomos alvo sobre a superfície é proporcional ao fator cinemático (K) do correspondente elemento.

Podemos escrever, de maneira simplificada, o fator cinemático K de transferência de energia por

$$K = \frac{E_{sup}}{E_0}, \quad (2.6)$$

onde neste caso, E_{sup} é a energia devido a colisões ocorridas na superfície da amostra.

A partir das leis de conservação de energia e momento linear, demonstra-se que [41]

$$K_{M_2} = \left(\frac{\sqrt{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)} - M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right)^2. \quad (2.7)$$

O fator K_{M_2} é um fator adimensional que varia de 0 a 1 dependendo da relação das massas M_1 e M_2 , onde M_1 denota a massa do projétil e M_2 a

massa do átomo alvo. Quando $M_1 = M_2$, $K_{M_2} = 0$, enquanto que, quando $M_1 \ll M_2$, K_{M_2} tende a 1.

Caso o retroespalhamento ocorra numa profundidade x , as partículas do feixe que chegam ao detector acabam por possuir uma energia menor devido as perdas de energia no caminho de entrada e saída, sendo essas perdas relacionadas ao poder de freamento dE/dx . Assim, é possível relacionar a redução ΔE da energia com a profundidade x de onde ocorreu o espalhamento por um átomo alvo, por [41]

$$\Delta E = KE_0 - E_1 = x \left[\left(\frac{K}{\cos \theta_1} \right) \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0}^{alvo} + \left(\frac{1}{\cos \theta_2} \right) \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0}^{alvo} \right], \quad (2.8)$$

onde, $\frac{dE}{dx} \Big|_{E_0}^{alvo}$ e $\frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0}^{alvo}$ são os poderes de freamento das partículas ao penetrarem e ao saírem do alvo, respectivamente, na aproximação de energia de superfície, e θ_1 e θ_2 são os ângulos de entrada e saída do feixe em relação à normal da amostra.

Portanto, os espectros de RBS caracterizam-se por um degrau iniciado em KE_0 (retroespalhamento por átomos na superfície), que se estende para energias mais baixas (devido a retroespalhamentos ocorridos no interior da amostra). No caso da Figura 2.3, onde supõe-se uma estrutura do tipo $A_m B_n / B$, sendo $M_A > M_B$, o sinal de M_B está em uma região de mais baixos canais (menor energia), e apresenta um degrau devido as diferentes concentrações de B na camada e no *bulk*. Na região de mais altos canais (feixe retroespalhado de maior energia), temos o sinal proveniente do elemento de maior massa A, presente apenas na camada $A_m B_n$.

Os valores de ΔE_A e ΔE_B , medidos no espectro do exemplo da Figura 2.3, estão ambos relacionados com a espessura x da camada superficial de $A_m B_n$ pelas relações:

$$x = \frac{\Delta E_A}{[S]_A^{A_m B_n}} \quad \text{ou} \quad x = \frac{\Delta E_B}{[S]_B^{A_m B_n}}, \quad (2.9)$$

onde, da expressão (2.8), temos:

$$[S]_A^{A_m B_n} = \left[\left(\frac{K_A}{\cos \theta_1} \right) \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0}^{alvo} + \left(\frac{1}{\cos \theta_2} \right) \frac{dE}{dx} \Big|_{K_A E_0}^{alvo} \right] \quad (2.10)$$

e

$$[S]_B^{A_m B_n} = \left[\left(\frac{K_B}{\cos \theta_1} \right) \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0}^{alvo} + \left(\frac{1}{\cos \theta_2} \right) \frac{dE}{dx} \Big|_{K_B E_0}^{alvo} \right]. \quad (2.11)$$

Portanto, RBS corresponde a um gráfico de contagens em função da energia das partículas retroespalhadas. À partir das relações (2.10) e (2.11), podemos fazer uma conversão do gráfico de contagens x energia para um gráfico de contagens x profundidade para cada elemento da amostra.

Do ponto de vista das concentrações m e n, estas seguem da razão das alturas dos dois elementos A e B. Define-se então H_A e H_B , como as respectivas alturas de seus degraus. A razão entre as alturas H_A e H_B de uma amostra com estequiometria $A_m B_n$, sendo A e B dois elementos químicos distintos, é dada aproximadamente por:

$$\frac{H_A}{H_B} = \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega_A} m [S]_B^{A_m B_n}}{\frac{d\sigma}{d\Omega_B} n [S]_A^{A_m B_n}}, \quad (2.12)$$

onde as seções de choque $\frac{d\sigma}{d\Omega_A}$ e $\frac{d\sigma}{d\Omega_B}$ são as de Rutherford [41]

$\left(\left(\frac{d\sigma}{d\Omega_B} \right) \propto \left(\frac{Z_1 Z_B}{E} \right)^2 \right)$. Como as seções de choque $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ são avaliadas na mesma energia E_0 do feixe, no mesmo ângulo de espalhamento θ , e massa do projétil Z_1 , temos então:

$$\frac{\frac{d\sigma}{d\Omega_A}}{\frac{d\sigma}{d\Omega_B}} = \left(\frac{Z_A}{Z_B} \right)^2. \quad (2.13)$$

A expressão (2.12) reescrita em função da razão $\frac{m}{n}$, usando a equação (2.13), fica então:

$$\frac{m}{n} = \left(\frac{Z_B}{Z_A}\right)^2 \frac{[S]_A^{A_m B_n} H_A}{[S]_B^{A_m B_n} H_B}, \quad (2.14)$$

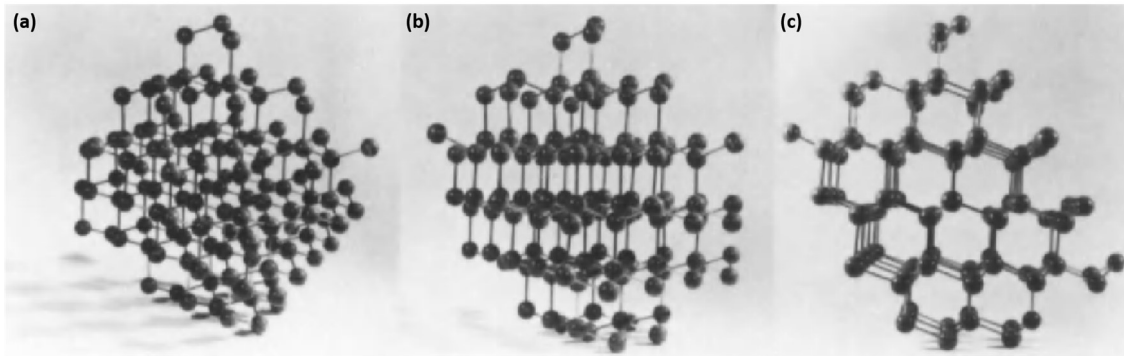
de onde podemos extrair as concentrações relativas em uma amostra pelas razões das alturas entre os sinais.

Algumas medidas experimentais foram comparadas com simulações via software RUMP [41,51]. Este programa utiliza, como parâmetros de entrada, os parâmetros do feixe, geometria do espalhamento, bem como a estrutura da amostra em camadas, e sua composição. O RUMP nos permite descrever a composição de uma amostra, mesmo com multicamadas.

Para as nossas medidas de RBS utilizamos o acelerador de partículas TANDEM HVEE de 3 MeV e todo aparato eletrônico do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS.

2.2.1.1 - Canalização

Canalização é o nome dado a drástica redução do número de contagens de um RBS, quando se alinha o feixe incidente a uma direção cristalina de baixo índice de miller ([100], [110], [111], por exemplo). Portanto, é um efeito observado em amostras cristalinas [41]. Para fazer estas análises, a amostra é colocada em um goniômetro, capaz de rotar em três eixos com precisão de décimos de grau.



Adaptado de [41].

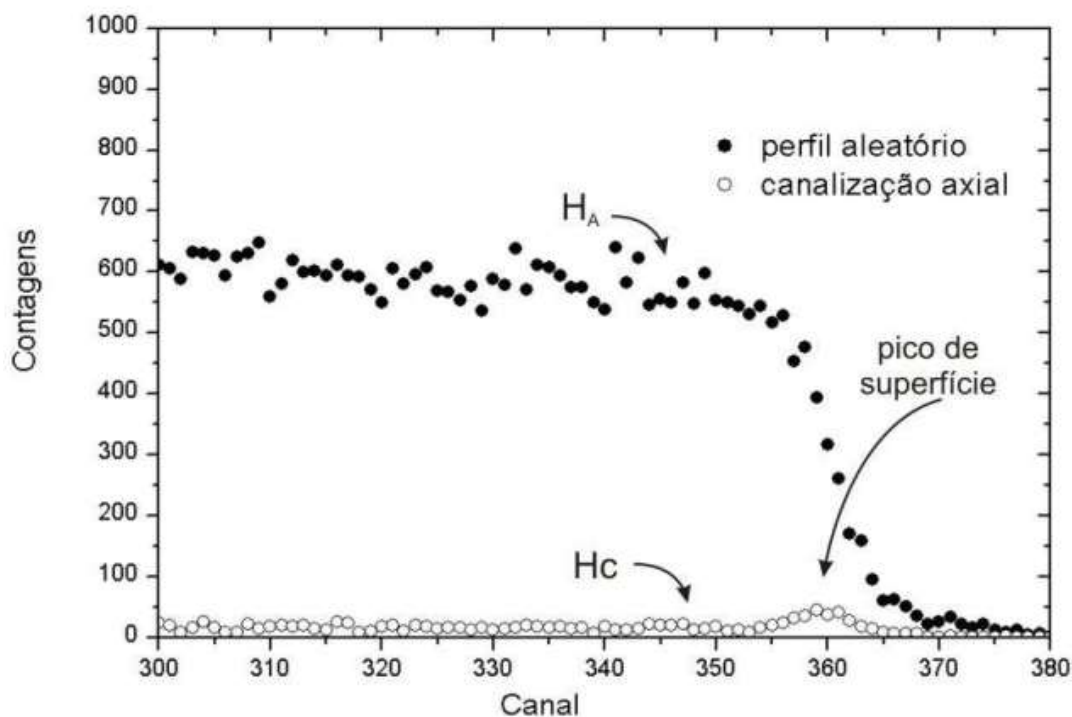
Figura 2.4 – Modelo de rede atômica do Si visto em uma direção aleatória (a), planar em (b) e em (c) axial.

Como ilustrado na Figura 2.4, um cristal pode ser “enxergado” de diferentes maneiras em relação a direção do feixe incidente. Isto pode fazer com que ocorra uma diminuição de até cem vezes no número de partículas retroespalhadas, no caso de um canal axial como o ilustrado na Figura 2.4 (c). Alinhar o feixe com direções planares (Figura 2.4 (b)) também causa uma diminuição nas contagens, sendo um fator em torno de 10x de redução. A esse fator de redução chamamos de χ_{\min} , sendo definido como a razão entre as alturas do espectro canalizado e do espectro aleatório. O espectro aleatório é obtido ao se incidir o feixe sem alinhamento com alguma direção cristalina principal, tal como ilustrado na Figura 2.4 (a).

O motivo para a queda na contagem das partículas é porque, uma vez dentro dos canais, as partículas α são guiadas para seu centro através de uma sequência de colisões de baixo ângulo pelos átomos do alvo. A interação agora não corresponde a colisões binárias, mas passa a ser tratada como uma interação do projétil com uma linha de carga. Desta forma os, eventos em que os projéteis se aproximam muito dos átomos nas linhas e planos cristalinos são substancialmente reduzidos, eventos esses que seriam tratados como colisões binárias onde os projéteis sofreriam um espalhamento em alto ângulo.

Como ilustrado na Figura 2.5, que apresenta um exemplo de medida de RBS aleatória e canalizada, feitas em uma mesma amostra, sempre existe um pico no início do espectro canalizado, chamado de “pico de superfície”. Este pico está relacionado com o maior espalhamento do feixe pelas primeiras camadas atômicas da amostra. Logo, na região superficial da amostra, ocorre um retroespalhamento mais intenso na medição canalizada. As medidas de canalização encontram aplicações na análise da distribuição em profundidade e distúrbios de rede, localização de sítios de rede de impurezas e de composição e espessura de camadas superficiais amorfas.

Podemos observar na medida RBS, ilustrada na Figura 2.5, uma curva aleatória (H_A) e canalizado (H_C). O parâmetro χ_{\min} é definido como $\chi_{\min} = \frac{H_C}{H_A}$, e serve como uma maneira quantitativa de avaliar a qualidade cristalina. Quanto maior o valor desta razão (mais perto de 100%), pior a qualidade cristalina. Já quanto menor este valor (mais perto de 1%), melhor a qualidade cristalina. A título de exemplo, uma amostra de Si de alta qualidade cristalina apresenta $\chi_{\min} = 3\%$.

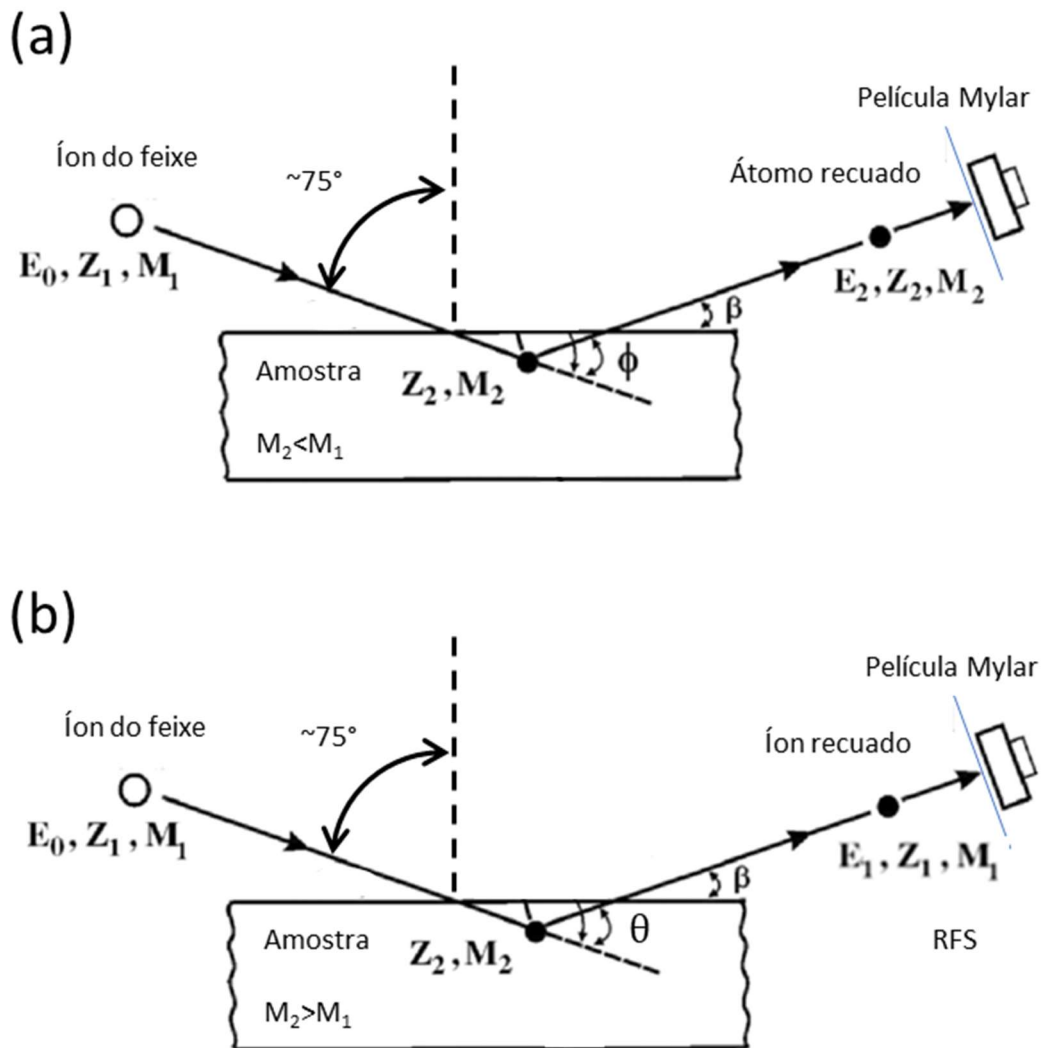


Retirada de [39].

Figura 2.5 – Exemplo de medida RBS aleatória e canalizada.

2.2.2 Análise por Detecção de Recuos Elásticos (ERDA – “Elastic Recoil Detection Analysis”)

ERDA é uma técnica de análise por feixe de íons adequada para uma caracterização (perfil em profundidade) de elementos leves, utilizando um feixe de íons mais massivos, em relação aos átomos do substrato [41]. Na análise por ERDA, um feixe monoenergético de íons pesados incide sobre um alvo, e uma pequena fração de átomos deste alvo são recuados elasticamente, sendo ejetados da amostra e detectados por um detector de silício. Uma geometria à ângulo rasante ($\sim 75^\circ$ em relação à normal da amostra) é empregada para ampliar a eficiência da ejeção dos átomos leves pela superfície da amostra. Podemos observar na Figura 2.6 (a) um esquema de montagem do experimento de ERDA.



adaptado de [52].

Figura 2.6 – Esquema de montagem (a) do experimento de ERDA e (b) do experimento de RFS (“Rutherford Forward Scattering”).

Na Figura 2.6 (a) a massa do projétil é maior que a massa do alvo ($M_1 > M_2$). A massa M_2 recua, sendo ejetada da amostra e detectada a um ângulo ϕ medido em relação a direção de incidência do feixe.

No caso de amostras com muitos elementos, ocorre com frequência que alguns átomos alvo possuam uma massa superior à do projétil ($M_2 > M_1$). Neste caso, o projétil M_1 pode sofrer um espalhamento de Rutherford em um ângulo $\theta = \phi$ (como mostrado na Figura 2.6 (b)), ou seja, na mesma posição angular do

detector. Essa situação é, então, chamada de “*Rutherford Forward Scattering*” (RFS).

Para proteger o detector de estado sólido de Si de ser atingido pelos íons do próprio feixe que sofrem RFS, utiliza-se um filtro fino (geralmente é utilizado uma película de poliéster, ou mylar). Este filtro é colocado na frente do detector, e deve ser espesso o suficiente para bloquear íons incidentes espalhados, que de outra forma destruiriam rapidamente este dispositivo. Por outro lado, o mylar deve ser fino o suficiente para permitir a passagem dos átomos leves que compõe o material e que foram ejetados pela sua superfície (sinal ERDA). Como o poder de freamento $S(E) = \frac{dE(E)}{dx}$ de uma partícula no mylar normalmente diminui substancialmente com a diminuição da massa da partícula em movimento, é necessário encontrar a espessura de mylar adequada para a medida.

Uma característica da medida ERDA é que a energia do feixe incidente é da ordem de dezenas de MeV. Como o nosso acelerador está limitado a uma energia de 10MeV (para um feixe de Si), em alguns casos é um desafio encontrar uma configuração experimental que torna viável esta medida.

Diferentemente das medidas de RBS, onde uma aproximação de energia de superfície é satisfatória, para o caso ERDA, se faz necessária uma análise da variação da energia do feixe em relação à profundidade da amostra, uma vez que um íon pesado varia muito mais a sua energia ao penetrar na mesma, quando comparado a um feixe de Hélio (RBS). Portanto, não é razoável impor um valor único de $\left. \frac{dE}{dx} \right| (E)$ para todas as profundidades da medida, e ERDA requer uma rotina numérica para uma adequada interpretação do espectro.

Foi desenvolvido por R. L. Maltez um código computacional próprio, baseado no SRIM [42], e no algoritmo publicado na referência [53]. Esse código converte espectros ERDA para concentração relativa (em relação a uma medida

padrão ou normalizador) em função da profundidade. Este código foi utilizado neste trabalho para o tratamento dos dados das medidas ERDA de C no substrato. Neste programa é necessário fornecer a massa e energia dos íons incidentes, composição da amostra, os ângulos de incidência, em relação à normal da amostra, e de detecção, em relação à direção de incidência, e a espessura do Mylar. A partir destes dados, o programa gera uma tabela da energia com que seriam detectados os átomos ejetados de alguma profundidade x .

De uma maneira resumida, manipulando-se as relações estabelecidas pela fundamentação teórica do algoritmo numérico da referência [53], encontra-se a concentração relativa $N(x)$ do elemento leve detectado em uma profundidade x , pela relação:

$$\frac{N(x)}{N_{norm}} = \left\{ \left(\frac{E^x}{E^{norm}} \right)^2 \right\}_{antes\ da\ colisão} \left\{ \frac{\frac{dE}{dx_x}}{\frac{dE}{dx_{norm}}} \right\}_{efetivo} \frac{Y(x)}{Y_{norm}}, \quad (2.15)$$

onde $Y(x)$ é a contagem bruta da medida ERDA em uma profundidade x , Y_{norm} é a contagem bruta da medida ERDA em uma profundidade de referência do espectro normalizador (por exemplo, o pico de um perfil).

Os valores de E^x , E^{norm} , $\frac{dE}{dx_x}$ e $\frac{dE}{dx_{norm}}$ são calculados pelo programa. Os termos E^x e E^{norm} são as energias calculadas para os projéteis imediatamente antes deles colidirem com os átomos-alvo em uma profundidade x (porém E^{norm} é aquela na profundidade de referência do espectro normalizador). Os termos $\frac{dE}{dx_x}$ e $\frac{dE}{dx_{norm}}$ são valores efetivos das perdas de energia calculadas pelo código, para uma situação de detecção de átomos alvo provenientes de uma profundidade x (no caso de $\frac{dE}{dx_{norm}}$, é na profundidade de referência do espectro normalizador). O termo N_{norm} é a concentração de referência da substância em análise, na profundidade de referência do espectro normalizador.

2.2.3 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM – “Transmission Electron Microscopy”)

Microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica de análise de materiais que consiste em utilizar um feixe de elétrons acelerados por um potencial de centenas de KV, focalizado por uma série de lentes eletromagnéticas, e que atravessam uma região fina da amostra (menor do que 400 nm)[54,55]. O feixe, ao atravessar, nos permite obter informações de microestruturas na imagem formada ou por padrões de difração.

Existem três maneiras para gerar elétrons: emissão termoiônica (filamento de Tungstênio), por emissão de campo (FEG- do inglês, “*Field Emission Gun*”) e um híbrido entre estes dois (Hexaboreto de Lantânio, LaB₆) [54–56]. O microscópio eletrônico de transmissão que utilizamos está equipado com filamento híbrido.

Quando os elétrons atravessam a amostra, eles difratam. Este é um efeito relacionado com a dualidade onda-partícula, onde o elétron apresenta um pequeno comprimento de onda relacionado ao seu momento linear, dada pela relação de de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} , \quad (2.16)$$

onde h é a constante de Plank ($6,62 \times 10^{-34} \text{m}^2 \text{kg/s}$), p é o momento linear do elétron e λ o comprimento de onda associado à partícula. Para nossas medidas, utilizamos elétrons acelerados por um potencial de 200 KV, ou seja, estes elétrons tinham um comprimento de onda associado de $\sim 0,0025 \text{ nm}$. Deste modo, em teoria, seria possível observar estruturas tão pequenas quanto $0,0025 \text{ nm}$.

No entanto, devido a parâmetros como o tamanho da ponta de emissão do canhão de elétrons (LaB₆), que reflete na coerência espacial do feixe e, na

dispersão em energia de sua emissão, a resolução espacial é muitíssimo pior. Outros parâmetros que também diminuem a resolução espacial são as imperfeições das lentes eletromagnéticas, bem como o fato de termos que introduzir a amostra dentro do campo magnético da lente objetiva. Isso acaba por modificar a simetria do campo, diminuindo assim a resolução. No TEM utilizado, a resolução espacial máxima é de $\sim 0,3$ nm.

Dentro do microscópio existem conjuntos de lentes eletromagnéticas para o controle do feixe de elétrons. Podemos observar uma ilustração básica do conjunto de lentes na Figura 2.7.

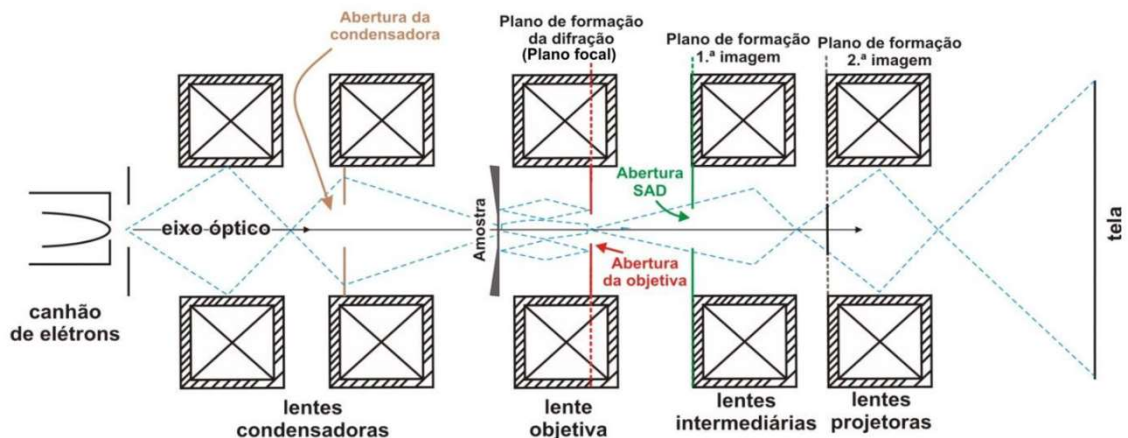


Figura 2.7 – Esquema interno de lentes de um microscópio eletrônico de transmissão. Adaptado de [39].

Um TEM possibilita estudar microestruturas e morfologias de materiais através de diversas técnicas, entre elas: campo claro (BF – do inglês, “*Bright-Field*”) e campo escuro (DF – do inglês, “*Dark-Field*”), difração de área selecionada (SAD – do inglês, “*Selected Area Diffraction*”), composição elementar através de raio-x característico (EDS – “*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*”), imagem de alta resolução (HRTEM – do inglês, “*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*”), entre outros.

No TEM temos diferentes mecanismos de formação de contrastes nas imagens: absorção dependendo do número atômico Z e densidade do material,

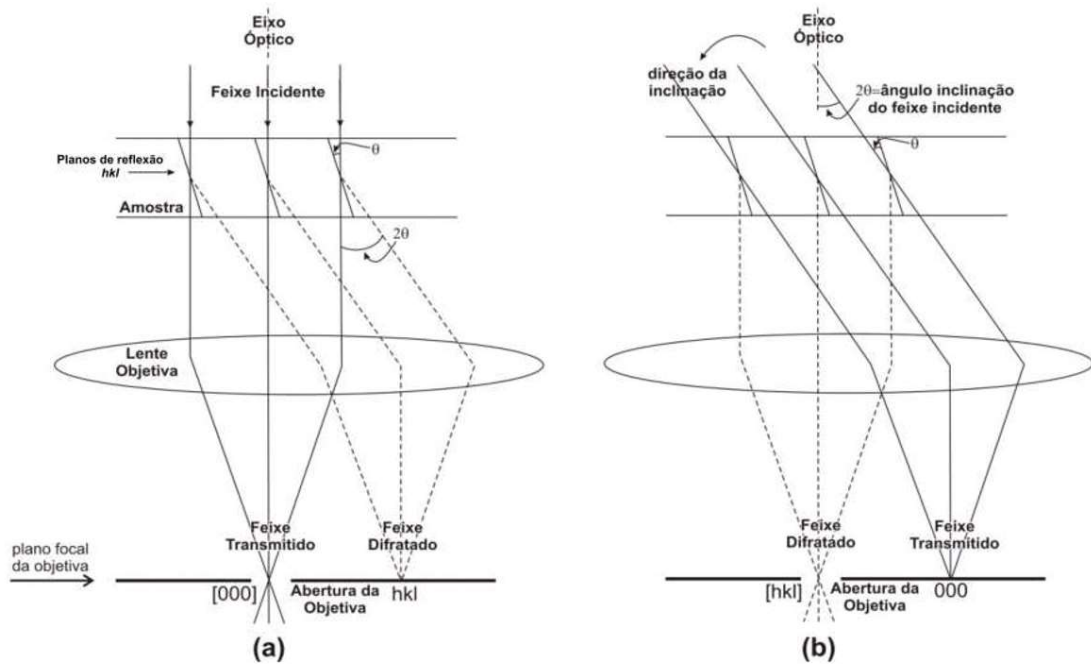
contraste de difração (usado na condição de dois feixes, campo claro e campo escuro) e contraste de fase (utilizado em imagens de alta resolução).

A condição de dois feixes, também chamada aqui de campo claro e campo escuro [54], possibilita analisar a qualidade cristalina da amostra sem a necessidade de usar grande ampliação na imagem. Para utilizar esta técnica, a amostra deve ser inclinada até se observar, no modo SAD, dois feixes: o feixe principal do microscópio, chamado de [000], e um outro feixe difratado pelos planos cristalinos de algum $[hkl]$ convenientemente selecionado. Este último é selecionado ao se inclinar adequadamente a amostra através de um goniômetro. Para o caso do carbeto de silício, frequentemente utilizamos o feixe difratado [200] do carbeto de silício. Neste caso, chamamos a condição de campo claro de BF (200) e a condição de campo escuro de DF (200).

Para a condição de campo claro utilizamos a abertura da objetiva do microscópio, aquela próxima ao plano focal da objetiva (observar Figura 2.7), de modo a deixar apenas o feixe [000] passar e bloqueando o [200] (ou algum outro hkl selecionado). Assim, a imagem obtida é formada exclusivamente devido este feixe. Já para a condição de campo escuro, utiliza-se a mesma abertura, de modo a deixar passar apenas o feixe difratado hkl (no nosso exemplo, o feixe [200] do SiC). Deste modo a imagem é formada exclusivamente pelo feixe difratado. No entanto, o feixe difratado deve ser colocado no eixo ótico do microscópio, a fim de minimizar aberrações esféricas na medida, que se chama DF centralizado.

É possível fazer a condição DF apenas movendo a abertura do feixe [000] para a posição do feixe [200]. Esta situação é chamada de campo escuro não-centrado, apresentando baixa qualidade devido a aberrações esféricas geradas pelas lentes magnéticas (devido ao feixe estar fora do eixo central das lentes magnéticas). Existe um procedimento que visa manter a qualidade da imagem gerada na condição DF, que consiste em inclinar o feixe por um ângulo

de 2θ , sendo θ o ângulo de difração de Bragg. Desta maneira, o feixe difratado $-\vec{g}$ deve ficar sobre o centro óptico do microscópio, gerando uma imagem de resolução tão boa quanto uma medida BF. A essa condição dá-se o nome de campo escuro centrado e está esquematizado na Figura 2.8 (b).



Retirada de [39].

Figura 2.8 – Esquemas das configurações para medidas em (a) campo claro e (b) campo escuro centrado.

Para realizar a medida de SAD utilizamos uma abertura SAD localizada no plano de formação da 1ª imagem (ver Figura 2.7). Com ela, conseguimos selecionar uma área específica na imagem de onde queremos fazer a análise da difração. Uma vez selecionada a estrutura/região de interesse na imagem, o padrão de difração de uma área selecionada é visualizado na CCD ao se mudar o foco da lente intermediária do plano de formação da 1ª imagem para o plano focal da lente objetiva (ver Figura 2.7). Isso é realizado a partir do botão SAD no microscópio. A análise de difração de elétrons é entendida a partir da relação de Bragg[56,57],

$$n\lambda = 2d_{hk} \sin\theta \cong 2d_{hkl}\theta, \quad (2.17)$$

e da relação que dá a projeção do feixe difratado a um ângulo 2θ em um anteparo que está distante a uma distância L da amostra (conhecida por comprimento de câmera):

$$\text{sen}2\theta \approx 2\theta = \frac{r_{hkl}}{L}. \quad (2.18)$$

A equação (2.18) é de origem geométrica, onde usou-se a aproximação para ângulos pequenos de difração, e r_{hkl} é a distância medida no anteparo, i.e., na imagem da CCD, do ponto de difração central $0\ 0\ 0$ ao ponto de difração hkl . O comprimento de câmera L corresponde a distância efetiva entre a amostra e o plano da CCD após a ação das lentes. A variável d_{hkl} na relação de Bragg (2.17), é a separação Interplanar dos planos hkl . Isolando-se 2θ de (2.18) e o substituindo em (2.17), temos (para $n=1$) a seguinte relação:

$$r_{hkl}d_{hkl} = L\lambda. \quad (2.19)$$

O fator λL é chamado de constante de câmera, cujo valor nominal é informado no TEM, para uma dada configuração de lentes (magnificação do SAD), porém é muito mais preciso obtê-lo de pontos de difração conhecidos em um padrão de difração. Neste trabalho sempre se usou pontos de difração conhecidos para calibrá-lo, evitando assim o uso do valor nominal, que pode apresentar um erro maior.

Quando deseja-se analisar detalhes menores que 2 nm em uma imagem de microscopia eletrônica, utilizamos o contraste de fase no modo de alta resolução em vez da condição de dois feixes em BF e DF. Neste caso, utiliza-se múltiplos feixes difratados gerados pela amostra ao incliná-la até que o feixe coincida com um eixo de zona hkl principal (eixo de zona da medida é a direção cristalina sobre a qual o feixe incidente se encontra quando na condição de Bragg).

A imagem formada da recombinação destes múltiplos feixes é capaz de mostrar os planos cristalinos, de onde podemos medir diretamente as suas distâncias interplanares.

Todo este processo de formação de imagens de alta resolução ocorre devido ao contraste de fase. Partindo do princípio da dualidade onda-partícula, vamos considerar o feixe de elétrons como uma onda plana incidente na direção do eixo do microscópio (neste caso, iremos dizer que é a direção z),

$$\Psi_{inc} = \Psi_0 e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}}, \quad (2.20)$$

onde o vetor $\vec{k}_0 = k_0 \hat{z}$ é o número de onda incidente e \vec{r} é a posição de propagação da onda.

A solução assintótica para o espalhamento do elétron pela amostra, muito além do centro espalhador, é a soma da onda plana não espalhada com a de uma onda esférica, com amplitude de uma fração $f(\theta)$ da amplitude da onda incidente. Esta fração é dependente do ângulo de espalhamento. A onda transmitida é dada por:

$$\Psi_{trans.} = \Psi_0 \left[e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + f(\theta) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{r} \right]. \quad (2.21)$$

Nesta equação \vec{k}_0 e \vec{k} são os vetores número de onda incidente e espalhado, respectivamente. O fator $f(\theta)$ nada mais é do que o fator de espalhamento atômico, podendo ser escrito como:

$$f(\theta) = |f(\theta)| e^{i\left[\frac{\pi}{2} + \eta(\theta)\right]}, \quad (2.22)$$

sendo o fator $\eta(\theta)$ uma fase adicional relacionada as aberrações esféricas devido a lente objetiva. Para o nosso caso, consideramos um espalhamento elástico. Devido esta consideração, temos que

$$|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = k = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (2.23)$$

Para esta equação, temos que λ é o comprimento de onda relacionado ao elétron (no nosso caso, o $\lambda=0,0025\text{nm}$).

Analisando as equações (2.20) e (2.21), observamos uma diferença de fase de $\frac{\pi}{2}$ entre a fase da onda incidente (1º termo de (2.21)) e a onda espalhada

(2° termo de (2.21)), supondo-se $\eta(\theta) = 0$. Porém, a amplitude da onda espalhada $|f(\theta)|\Psi_0$ acaba sendo muito pequeno quando comparada com a da onda incidente Ψ_0 . Logo, a diferença de fase de $\frac{\pi}{2}$ não seria o suficiente para originar um bom contraste a fim de localizar na imagem a região onde aconteceu o espalhamento. Para melhorar o contraste, utiliza-se como recurso a adição de uma fase adicional $\eta(\theta)$, produzida por pequenas mudanças de configuração da lente objetiva, a fim de se alterar a desfocalização e aberrações esféricas. O objetivo desse processo de “focalização” na lente objetiva é produzir $\eta(\theta) \sim \frac{\pi}{2}$ para uma região suficientemente ampla de ângulo de espalhamento e, assim, uma defasagem total de π . Isso produz uma interferência destrutiva entre a onda incidente e a espalhada, acentuando o contraste.

Este recurso é usado para uma acentuação do contraste, pois torna possível a percepção de queda da intensidade do feixe nas regiões onde ocorre a mudança de fase. Por exemplo, distinguir aquelas regiões da amostra onde ocorre espalhamento do feixe transmitido por uma coluna de átomos daquelas onde não ocorreu espalhamento (ou seja, regiões com nuvens eletrônicas mais rarefeitas, ou, fora da coluna de átomos).

2.3 – Procedimentos experimentais adotados para a síntese do SiC a partir do substrato de Si

Para este trabalho utilizamos Si com orientação (100). Este material foi submetido a um processo de limpeza química muito empregado na microeletrônica, chamado “Limpeza RCA”, que consiste nas seguintes etapas:

Limpeza 1 ou “Piranha” – As lâminas são imersas em uma mistura a 120°C de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) na proporção 4:1; em sequência, são enxaguadas por 5 minutos em água deionizada (H₂O

D.I.) corrente. O propósito desta limpeza é remover compostos orgânicos presentes nas amostras.

Limpeza 2 – As lâminas são imersas em uma mistura de (H₂O D.I.) + peróxido de hidrogênio (H₂O₂) + amônia (NH₃), a uma temperatura de 80°C durante 10 minutos; em sequência, as amostras foram enxaguadas por 5 minutos em (H₂O D.I.) corrente. O propósito desta limpeza é remover compostos metálicos e orgânicos presentes nas amostras.

Limpeza 3 – As lâminas foram imersas em uma mistura de ácido clorídrico (HCl), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e (H₂O D.I.); finalizando com o mesmo processo de enxague. O propósito desta limpeza é a remoção de compostos alcalinos e íons metálicos presentes nas amostras.

Realizado esses processos de limpeza RCA, mergulhamos a mostra em uma mistura de (H₂O D.I.) e HF, com o objetivo de remover a camada de SiO₂ nativo nas amostras.

Depois deste processo, as amostras de Si foram colocadas em um forno a uma temperatura de 1100 °C, num fluxo de O₂ super seco. Com isso ocorre uma oxidação do Si, para produzir uma camada superficial de SiO₂ de 110 nm (amostras que ficaram nessas condições durante 1 hora), 190 nm (amostras que ficaram nessas condições durante 2 horas), e 240 nm (amostras que ficaram nessas condições durante 2 horas e 30 minutos).

Para trabalharmos com a síntese lateral de SiC nas amostras já oxidadas, realizamos o processo de litografia. Aplicamos o fotoresiste positivo AZ1512 através da técnica *spin coating*. Este processo produz uma fina camada uniforme de fotoresiste sobre a superfície das amostras. Esta camada é formada colocando-se uma pequena quantidade de líquido de fotoresiste sobre a amostra mantida à uma rotação de 4000 R.P.M. durante o período de 40 segundos. Formou-se uma camada de 1,2 µm de espessura de fotoresiste. Após, foi realizado um *softbake* de 5 minutos a uma temperatura entre 90 e 100 °C. Para

realizar a litografia foi utilizado o equipamento *Micro Pattern Generator* (μ PG101) do Laboratório de Microeletrônica da UFRGS. A revelação foi feita usando o revelador AZ351, e em seguida fizemos um *hardbake* de 10 minutos nas amostras a uma temperatura entre 100 e 110°C. A transferência do padrão de litografia da camada de fotoresiste para a camada de SiO₂, foi feita por um ataque químico utilizando BOE (6NH₄F+1HF). Este ataque químico apresenta uma taxa constante de *etching* de SiO₂ (~55 nm a cada minuto). Por fim, removemos o fotoresiste por imersão das amostras em acetona (C₃H₆O), e novamente fizemos o processo de limpeza 1 e 2.

Foram testados diversos modelos de litografia, tendo sido utilizados dois padrões diferentes (aprimorados para facilitar a preparação para microscopia eletrônica) neste trabalho. O primeiro modelo apresenta faixas de litografia com distância de 70 μ m, separadas por regiões sem litografia de 140 μ m. Dentro da faixa menor que contém litografia, existem desenhos de quadrados de 2 μ m, separados por regiões sem litografia de 2 μ m. Podemos observar na Figura 2.9 uma foto de uma câmera acoplada a um microscópio ótico, mostrando uma vista superior de uma amostra com o padrão de litografia após revelado com o revelador AZ351. As regiões cinzas possuem ~110 nm, enquanto a área laranja ~240 nm.



Figura 2.9 – Imagem da amostra após a litografia revelada utilizando o primeiro padrão.

Já nas últimas amostras utilizamos um padrão de linhas com espessura de $\sim 3 \mu\text{m}$ separadas por espaços de $\sim 3 \mu\text{m}$. Esse padrão foi transferido ao longo de toda a superfície da amostra. Podemos observar o último padrão de litografia na Figura 2.10.



Figura 2.10 – Imagem da amostra após a litografia revelada utilizando o segundo padrão.

As linhas laranjas escuro são as linhas onde existem $\sim 240 \text{ nm}$ de SiO_2 , enquanto as linhas laranja claro são as regiões que possuem $\sim 60 \text{ nm}$. As demais cores de linhas são os padrões de litografia com algum tipo de falha na revelação ou *etching*.

As amostras com diferentes espessuras de SiO_2 (primeira frente de investigação) ou com padrões de litografia (segunda frente de investigação)

foram implantadas com carbono utilizando o acelerador de 500 KV do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS. Esta implantação ocorreu com as amostras a uma temperatura de 600°C, e com um feixe de carbono a uma energia de 40KeV. A fluência de implantação de C variou de $0,8 \times 10^{17}$ C/cm² a $4,4 \times 10^{17}$ C/cm². Após a implantação, as amostras foram recozidas a uma temperatura de 1250°C durante um período de 2 horas, com um fluxo de Ar (99%) e O₂ (1%).

Para as medidas de caracterização das estruturas de carbeto de silício obtidas desta síntese, empregou-se as técnicas de RBS, ERDA e TEM, discutidas anteriormente. As medidas de RBS e ERDA foram realizadas apenas nas amostras que não sofreram o processo de litografia (primeira frente de investigação). Para medidas ERDA dedicadas ao estudo de concentração de C dentro do SiO₂, foi necessária uma remoção controlada do SiO₂, fazendo passos de *etching* por imersão na solução BOE, que apresenta uma taxa de remoção mais controlada. Em algumas amostras medidas por ERDA e RBS/C, foi realizada uma remoção completa do óxido superficial utilizando HF (50%) por 30 minutos.

Todas as preparações de amostra para TEM foram feitas no Laboratório de Preparação de Amostras Inorgânica do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. Já as medidas foram realizadas utilizando o Microscópio Eletrônico de Transmissão de 200KV JEOL 2010, também do CMM da UFRGS.

3. RESULTADOS

Neste capítulo iremos apresentar os resultados da síntese de SiC, obtidos nesta tese. Estes resultados foram divididos em duas grandes seções: uma sobre o estudo da síntese de SiC em função da espessura de uma camada de SiO₂ sobre Si, e outra para quando utilizamos camadas de SiO₂ com os padrões de litografia sobre Si.

3.1 Amostras com diferentes espessuras de SiO₂

O processo realizado para a síntese de SiC está descrito seção 2.3 do capítulo 2. Este processo é similar ao utilizado por REIS [34] em seu mestrado. REIS [34] utilizou amostras cobertas com uma capa de sacrifício de ~100 nm de espessura de SiO₂ para a sua síntese de SiC, deixando o pico do perfil de implantação de carbono próximo a interface SiO₂/Si. Neste mesmo trabalho, REIS avaliou a fluência mínima para a síntese estequiométrica 1:1 de SiC [34,36], chegando ao valor de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm² para o caso do substrato Si.

O principal diferencial deste trabalho, em relação ao de REIS, está na mudança de espessura da camada de SiO₂, sendo elas agora de: 190 nm, 240 nm, além da de 110 nm de SiO₂ anteriormente investigada. O dióxido de silício foi obtido por uma oxidação térmica do substrato de Si, realizada nos fornos do Laboratório de Microeletrônica.

Além disso, conseguimos quantificar a concentração relativa de C tanto no SiO₂ quanto na região de Si *bulk*. É interessante relembrar alguns resultados encontrados por REIS [34] para amostras de 110 nm de SiO₂. Para esta espessura e para uma fluência de implantação de 4×10^{17} C/cm², havia sido obtida uma camada de SiC cúbico e epitaxial ao substrato, com cerca de 55 nm

de espessura. Nesta camada, havia uma alta densidade de defeitos estendidos (*twins* e falhas de empilhamento), além de estreitas regiões amorfizadas entre as cristalinas. Estas inclusões amorfas foram explicadas devido a alta fluência utilizada para a síntese do SiC (4×10^{17} C/cm²), o que gerou um aumento das ligações estáveis C-C [36].

Para melhorar a síntese, foram testadas menores fluências de implantação, encontrando-se assim uma condição ideal de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm² ou $2,3 \times 10^{17}$ C/cm², quando realizadas sobre um substrato de Si [33,36] ou para conversão em SiC de uma camada superficial de 60 nm de Si de uma estrutura SIMOX [38], respectivamente.

3.1.1 – Medidas de TEM das amostras com diferentes espessuras

Nesta seção apresentamos as medidas TEM realizadas nas amostras que tinham uma camada de SiO₂ contínua em toda sua extensão, com espessuras de 190 nm e de 240 nm. Todas as amostras foram implantadas à 600 °C, com fluência de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm². As amostras medidas em *cross-section* foram recozidas à 1250 °C por 2 horas em Ar com 1% de O₂. Já a micrografia *plan-view* analisada nesta seção foi de uma amostra não recozida, que teve sua camada de SiO₂ removida para sua preparação. Foi também efetuada a síntese sobre uma camada de 110 nm de SiO₂ para fins de medidas de C por ERDA, na camada sintetizada de SiC e no SiO₂, que anteriormente não haviam sido realizadas. Os resultados destas medidas são apresentados nas seções 3.1.3 e 3.1.4.

As Figura 3.1 (a) e (b) são imagens TEM referentes a amostra de 190 nm de SiO₂, após todo o processo de síntese, incluindo o recozimento durante 2h à 1250 °C. Em (a) temos uma imagem de campo claro BF, e em (b) uma imagem de campo escuro DF, onde a superfície da amostra é indicada pelas cabeças de seta preta. Nestas imagens observamos grãos de SiC entre as linhas

tracejadas, mostrando que a síntese ocorreu na interface SiO₂/Si. Já em (c) temos uma difração de área selecionada (SAD) desta amostra, onde os pontos de difração referentes ao substrato Si são indicados pelas cabeças de seta amarelas, e as linhas tracejadas em vermelho mostram uma tendência para formação de um anel devido dos grãos de SiC formados, demonstrando um comportamento policristalino para esta estrutura. O parâmetro de rede medido a partir deste anel consistente com os dos planos (111) do SiC: o valor medido é de cerca de 0,432 nm, em boa concordância com a da fase cúbica do SiC ($a_{\text{SiC}} = 0,436 \text{ nm}$)[58].

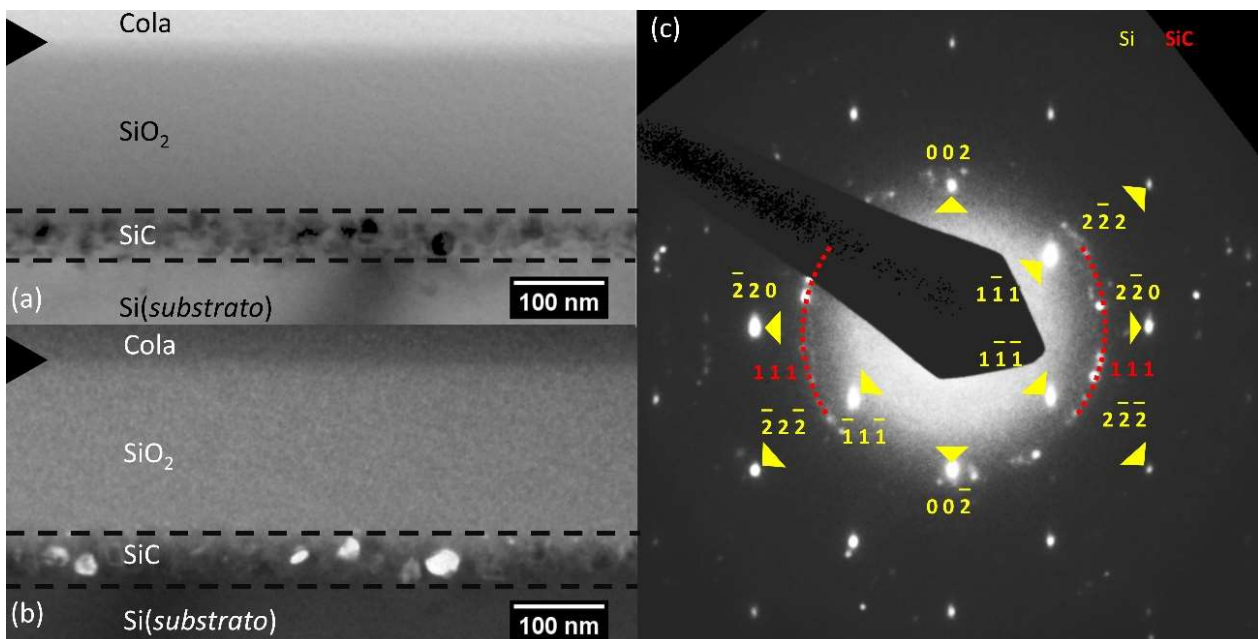


Figura 3.1 – (a) e (b) são imagens TEM da amostra com uma capa de 190 nm de SiO₂, implantada com $2,8 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ à 600 °C, e recozida a 1250 °C. Elas foram obtidas para uma condição de dois feixes para os planos (220) da estrutura de Si, isto é, feixe transmitido e o feixe difratado pelo Si [220] intensos, mas também tentando intensificar os anéis de SiC [111] evidenciados pelas linhas tracejadas vermelhas. (a) é a imagem de BF 220 e (b) DF usando o setor de anel difratado pelos planos [111] do SiC. A ponta da seta no canto esquerdo indica a superfície da amostra, e a região entre linhas tracejadas mostram grãos de SiC em torno da interface. (c) é o SAD da estrutura de SiC sintetizada obtida sob o eixo da zona [110] para o substrato de Si. As cabeças de seta amarelas indicam os pontos devido a difração no Si, com seus respectivos índices de Miller. O círculo tracejado em vermelho mostra a tendência dos pontos devido à difração nos grãos de SiC de formarem anéis, no caso referindo-se ao anel (111).

Nesta imagem SAD, observamos que não existe uma relação epitaxial entre os grãos de SiC e o Si, sendo um comportamento totalmente diferente da síntese obtida a partir de amostras com 110 nm de SiO₂. Naquele casos [33,36], as regiões cristalinas da camada de SiC estavam totalmente epitaxiais ao substrato Si.

A Figura 3.2 (a) e (b) são imagens TEM referentes a uma amostra de 240 nm de SiO₂ após recozida a 1250 °C por 2 horas, onde a superfície está indicado pelas cabeças de seta. Estas imagens são, respectivamente, BF e DF tiradas de uma mesma área da amostra. Entre as linhas tracejadas destas figuras podemos observar o SiC sintetizado na interface SiO₂/Si, onde em (a) ainda podemos perceber alguns grãos de SiC formados em torno da interface (regiões escuras na imagem) porem em menor número que na Figura 3.1 (a) (caso da amostra com capa de 190 nm de SiO₂). Na Figura 3.2 (b) conseguimos observar ainda uma camada branca, fina e quase contínua que não foi observada para o caso da espessura de 190 nm de SiO₂ (Figura 3.1 (b)). Em (c) apresentamos o SAD desta mesma amostra, onde as cabeças de seta amarelas indicam os pontos de difração devido o substrato Si, enquanto que aqueles dentro dos circulos vermelhos tracejados são os pontos devido a difração no SiC. Esta Figura 3.2 demonstra, então, que a síntese através de uma camada de 240 nm de SiO₂ resulta em uma estrutura de SiC totalmente diferente que aquela obtida a partir de uma camada de 190 nm de SiO₂. Agora, conseguimos observar um comportamento de epitaxia entre o SiC cúbico e o substrato Si cúbico. Esse comportamento foi o mesmo encontrado para a síntese ocorrida no trabalho de REIS [33,36]. O parâmetro de rede medido obtido a partir do SAD é 0,437nm, consistente com a estrutura cúbica de SiC (0,436nm).

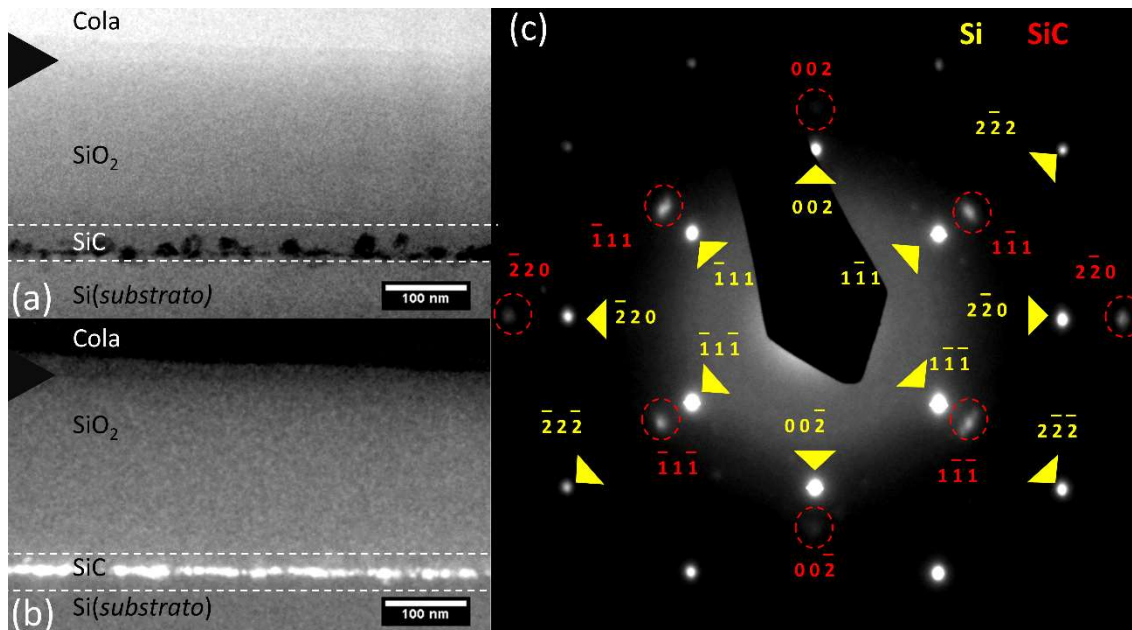


Figura 3.2 – (a) e (b) são imagens TEM da amostra com uma camada de 240 nm de SiO₂, implantada com $2,8 \times 10^{17}$ C/cm² após recozida a 1250 °C. Elas foram obtidas próxima a uma condição de dois feixes para os planos (111) da estrutura de SiC, isto é, o feixe transmitido e o feixe difrato de SiC 111 intensos. (a) é a imagem de BF e (b) a DF, ambas de uma mesma área da amostra. A ponta da seta no canto esquerdo indica a superfície da amostra. Em (c) temos um SAD da estrutura de SiC sintetizada obtida sob o eixo da zona [110] para o substrato de Si. As cabeças de setas amarelas indicam os pontos devido à difração no Si, com seus respectivos índices de Miller, e os pontos dentro dos círculos tracejados vermelhos são aqueles devido à difração na estrutura sintetizada de SiC.

A Figura 3.3 apresenta mais imagens TEM da síntese realizada através de uma capa de 190 nm de SiO₂. Na Figura 3.3 (a) temos novamente uma *cross-section* BF 220 similar a apresentada na Figura 3.1 (a). Já as Figuras 3.3 (b) a (d) são uma série de HRTEM desta mesma amostra de 190 nm de SiO₂. Na imagem BF de baixa magnificação em (a) a cabeça de seta indica a superfície da amostra. Nesta figura podemos ver mais claramente uma camada superficial de 170 nm de SiO₂, seguida por uma camada de ~20 nm (contendo precipitados de SiC) e do substrato de Si. A maioria dos grãos desalinhados de SiC encontram-se dentro desta região estreita de 20 nm dentro do SiO₂.

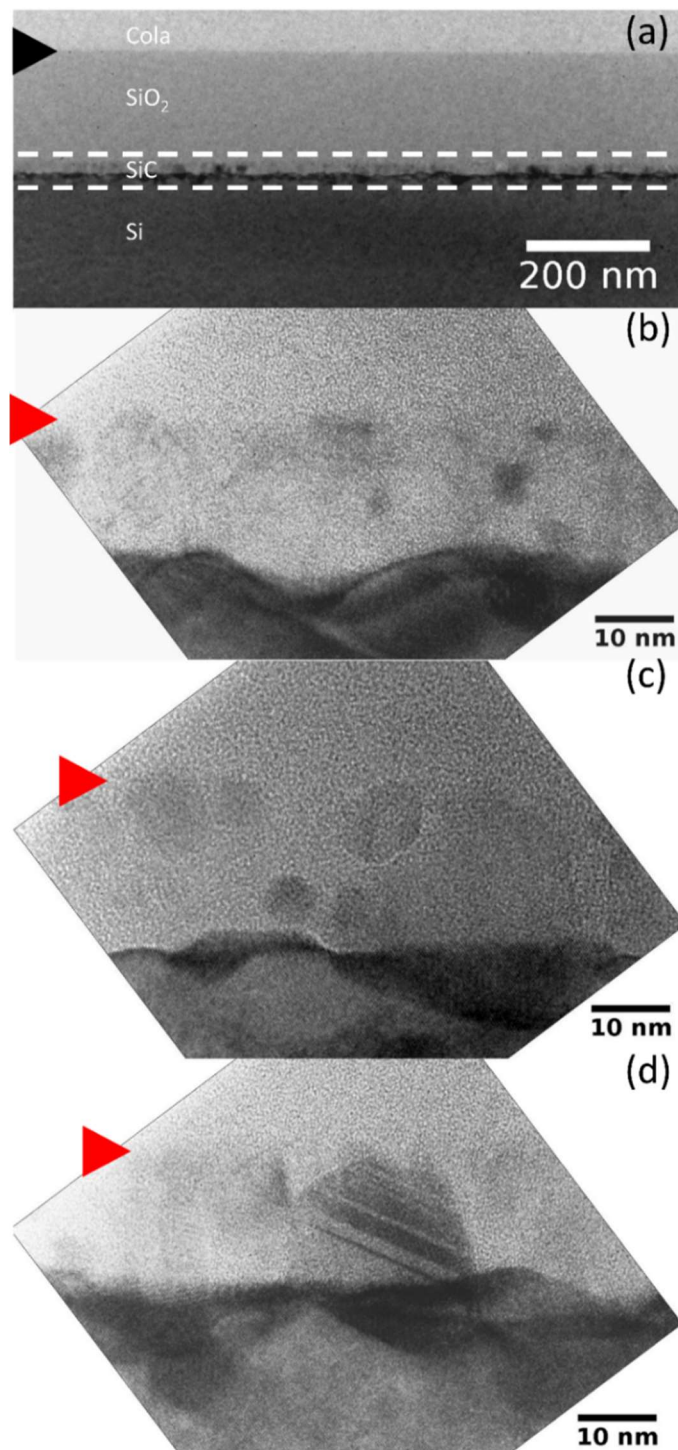


Figura 3.3 – (a) é uma imagem TEM obtida sob BF 220 da amostra implantada com $2,8 \times 10^{17}$ C/cm² à 600 °C através de uma capa de 190 nm de SiO₂, e recozido a 1250 °C. A ponta da seta no canto esquerdo indica a superfície da amostra e a região entre as linhas tracejadas é a interface SiO₂/Si, onde os grãos de SiC foram formados. Em (b) a (d) temos imagens de alta resolução obtidas em diferentes locais ao longo da interface SiO₂/Si desta amostra. Os grãos desalinhados estão dentro de uma camada amorfa estreita (com uma espessura de ~20 nm), que mostra um contraste quase idêntico ao da camada de SiO₂. Utilizamos cabeças de seta vermelhas para indicar o começo da camada amorfa de SiO₂ contendo os grãos de SiC.

A existência dessa camada de ~20 nm contendo grãos de SiC pode ser confirmada analisando-se as figuras de alta resolução de (b) a (d). Elas demonstram grãos de SiC formados para o lado do SiO₂ da interface SiO₂/Si.

Já na Figura 3.4 (a) temos uma HRTEM da amostra sintetizada através de uma capa de 240 nm de SiO₂, e em (b) temos uma ampliação da região retangular laranja em (a). Na Figura 3.4 (a) conseguimos observar que a camada sintetizada de SiC tem uma espessura entre 5 e 7 nm, sendo epitaxial ao substrato Si, porém apresentando alguns defeitos de falhas de empilhamento (cabeças de seta brancas). Já na Figura 3.4 (b) é possível identificar os planos 200(d=0,218 nm, d_{medido}=0,205 nm), 220 (d=0,155 nm, d=0,154 nm) e 111(d=0,236, d_{medido}=0,252 nm) da estrutura sintetizada de SiC, uma vez que corresponde as distâncias interplanares, estas muito próximas as esperadas (diferença de 2%, em média) para a estrutura cúbica do SiC. Observa-se, no entanto, que esta estreita camada de SiC não é perfeitamente contínua e apresenta modulações na sua espessura.

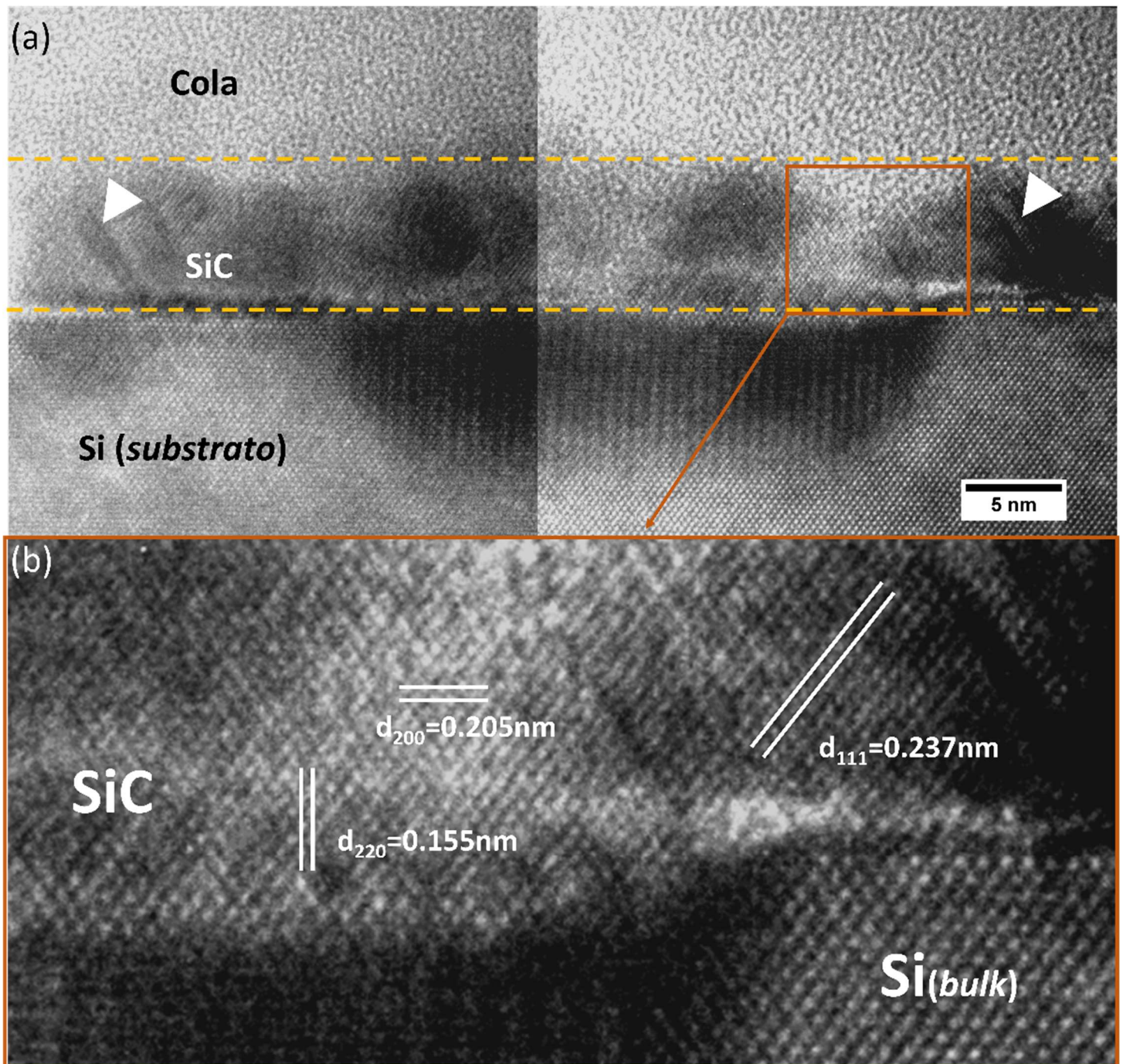


Figura 3.4 – Imagem HRTEM da amostra de 240 nm de SiO_2 , implantada com $2,8 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ à $600 \text{ }^\circ\text{C}$, e recozidas a $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Em (a) temos uma HRTEM em uma vista mais ampla da região onde ocorreu a síntese da camada de SiC, que está evidenciada entre as linhas tracejadas amarelas. Podemos observar uma camada de SiC entre 5-7 nm, epitaxial ao substrato de Si (a superfície da amostra está no lado superior). Em (b) temos uma ampliação maior da região retangular laranja desenhada na Figura 3.5 (a), que revela com facilidade os planos (220), (200) e (111) do SiC cúbico. Em (a) é visível algumas falhas de empilhamento na camada de SiC, sendo algumas delas indicadas pelas cabeças de seta brancas. Em (a) também é visto padrões de Fresnel penetrando para o lado do Si, o que demonstra que existem regiões de SiC penetrando cerca de 8 nm para o interior do substrato de Si.

Na Figura 3.4 constatamos uma qualidade cristalina que ainda não tinha sido observada pelo nosso grupo para a síntese de SiC: nunca antes conseguiu-se fazer imagens dos planos do SiC com tanta definição, pois é uma estrutura muito compacta, chegando próximo ao limite da resolução do TEM utilizado. Creditamos isso ao fato desta fina camada de 5 a 7nm apresentar a melhor cristalinidade entre todas as sínteses de SiC até agora realizadas por este processo de síntese. Mesmo assim, é possível observar nesta camada alguns defeitos do tipo “falhas de empilhamento” (marcadas pelas cabeças de seta brancas).

Na Figura 3.5 temos uma medida *plan-view* de uma amostra que foi implantada à 600°C através de uma capa de 240 nm de SiO₂ (removida para esta medida), até a fluência de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm² e no estado como-implantada (não recozida). Na Figura 3.5 (a) e (b) temos micrografias feitas nas condições o BF (002) e DF (002) do substrato Si, respectivamente. Na Figura 3.5 (c) apresentamos o SAD de uma região da superfície da amostra sem a camada superficial de SiO₂ utilizada na síntese. Como vemos, neste SAD é obtido anéis bastante difusos, e que demonstram as distâncias esperadas de difrações por planos cristalinos de SiC cúbico. Esse padrão evidencia um caráter policristalino para esse início de síntese de SiC no estado como-implantado.

Salientamos que esses anéis são contínuos e difusos, o que os diferencia do aspecto usual de um SAD de precipitados em uma matriz: o usual em um SAD é se obter pontos de difração distribuídos sobre uma mesma distância em relação ao feixe central 000. Compare estes pontos de difração, por exemplo, com os pontos sobre as linhas tracejadas vermelhas do SAD da Figura 3.1 (c). No caso de difração utilizando um TEM, onde, utilizando-se a menor abertura SAD, a área selecionada para difração está dentro de um diâmetro de 400nm, então a observação de anéis difusos indica que a difração é resultante

de centros de nucleação de SiC muito pequenos, cujos diâmetros são de poucos nanômetros.

Essa conclusão a partir da difração também é confirmada pelas imagens BF (200) e DF (200) dispostas nas Figura 3.5 (a) e (b), respectivamente. Nelas observa-se pontos pretos na imagem BF e, mais claramente, pontos brancos na imagem DF. Quanto à condição de contraste para se obter a imagem DF, salienta-se que ela inclui a emissão do anel difratado 200 do SiC. De fato, utilizamos uma abertura na lente objetiva do TEM um pouco maior que a usual, de maneira a permitir a passagem de aproximadamente um quadrante do anel de difração (200) do SiC. Como consequência, somos capazes de mapear na imagem da Fig. 3.5 (b) as regiões de SiC que originaram as difrações (200) como pontos brancos na mesma.

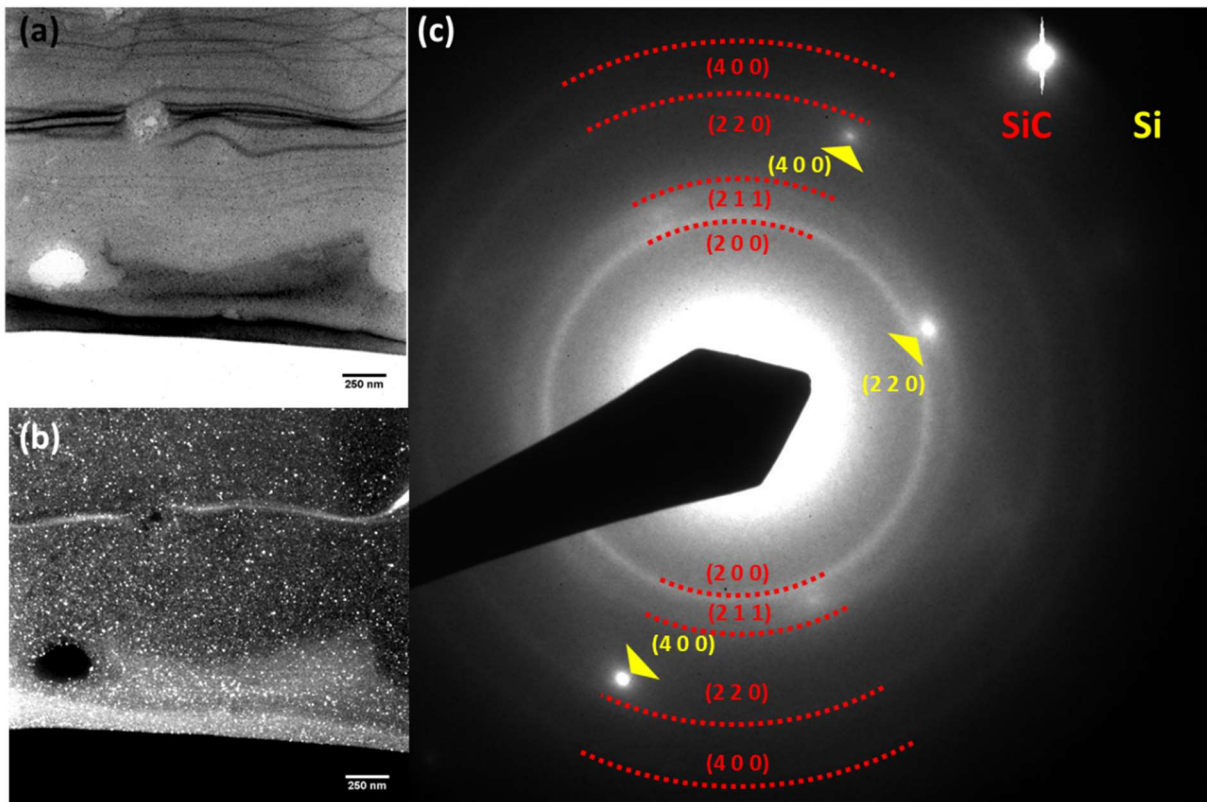


Figura 3.5 – Medidas de TEM *plan-view* de uma amostra com 240 nm de SiO₂, implantada à 600 °C com fluência de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm², não recozida e com sua camada de SiO₂ removida com HF. As figuras (a) e (b) são BF (200) e DF (200), onde fica evidente a formação de precipitados de SiC na superfície do Si. Através do SAD conseguimos ver os anéis indicando a formação de precipitados de SiC policristalino sobre o substrato Si.

Fica demonstrado assim que são formados centros de nucleação de SiC durante a implantação à quente (à 600°C). Porém, a hipótese mais provável para a correta interpretação da imagem DF em *plan-view* da Figura 3.5 (b), é que o ataque químico para remoção do SiO₂, utilizando ácido fluorídrico, não removeu por completo essa capa, mesmo tendo sido submetida à uma imersão por meia hora. Deste modo, esses centros de nucleação estariam em uma região rente à interface SiO₂/Si, mais para o lado do dióxido de silício. Isso seria algo semelhante àquela camada estreita observada para amostra com a camada superficial de 190 nm de SiO₂ e recozida, mostrada na Figura 3.3. Não é concebível que estes precipitados estejam enterrados no Si, pois neste caso, eles seguiriam a orientação cristalina do substrato de Si, gerando um padrão de difração sem anéis. Entende-se assim, a formação de centros de nucleação (ou nanocristais, ou sub-nanocristais de SiC), provavelmente rentes a interface SiO₂/Si, e para o lado do SiO₂, já durante a implantação à 600°C. Para tanto, seria necessário que uma parcela significativa de C implantado migrasse para próximo a interface SiO₂/Si, uma vez que a previsão era que apenas 0,3% de C implantado iria atingir diretamente a profundidade da interface para a espessura de camada de 240 nm de SiO₂. De fato, as medidas de perfilometria de carbono por ERDA, a serem discutidas nas seções 3.1.3 e 3.1.4, evidenciam uma intensa migração de carbono para interface SiO₂/Si (principalmente para amostra de 240nm de dióxido de silício). Para começarmos a entender os mecanismos que são responsáveis pelas sínteses que fizemos, tanto a desse trabalho como nos anteriores, apresentamos na Figura 3.6 algumas simulações SRIM de uma implantação de C à 40 KeV, em uma estrutura de amostra de: (a) 110 nm de SiO₂ sobre 150 nm de Si, (b) 190 nm de SiO₂ sobre 70 nm de Si, e (c) em uma camada única de 260 nm de SiO₂.

Simulações SRIM

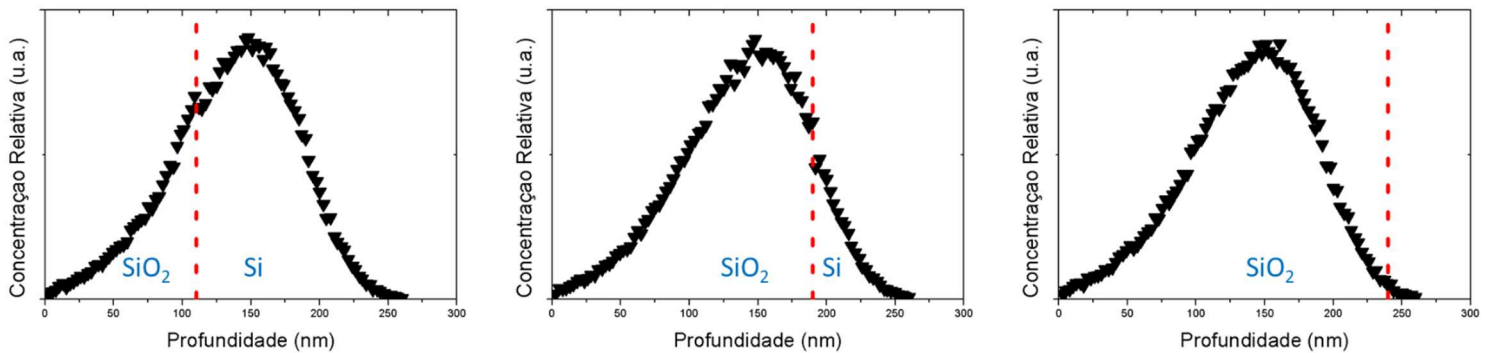


Figura 3.6 - Simulação de SRIM para as distribuições de C implantado com 40 KeV em estruturas de duas camadas, SiO₂ sobre Si, com diferentes espessuras: (a) 110 nm de SiO₂ e 150 nm de Si, (b) 190 nm de SiO₂ e 70 nm de Si, e (c) apenas uma camada de 260 nm de SiO₂. Linhas tracejadas verticais localizam (da esquerda para a direita) as posições da interface SiO₂/Si em (a), (b) e (c). O perfil gaussiano (triângulos invertidos) é a distribuição teórica de C para uma implantação à baixa fluência.

Os gráficos gerados através destas simulações de implantação estão expostos na Figura 3.6 (a), (b) e (c) representados pelo triângulo invertido. O perfil de distribuição de C é do tipo gaussiano, com um alcance médio projetado de aproximadamente 138 nm e um FWHM de aproximadamente 105 nm. Uma linha vermelha tracejada vertical mostra a separação de C diretamente implantado no SiO₂ superficial (à esquerda da linha) e no substrato de Si (à direita da linha) nas amostras (a) 110 nm, (b) 190 nm e (c) 240 nm. A partir da área total do perfil de implantação de C, e da área do lado direito da linha tracejada, temos que 72% do C implantado na amostra de 110nm de SiO₂ foram implantados diretamente no substrato Si. Já para o caso da amostra de 190nm de SiO₂, essa porcentagem foi de 11%, e no caso da amostra de 240 nm SiO₂, de apenas 0,3%.

Na Figura 3.7 apresentamos novamente o perfil de distribuição de C implantado a 40 KeV em uma amostra de 260 nm de SiO₂. Além disso, nesta mesma figura temos as curvas de vacâncias geradas a partir de simulações SRIM cascata, que simulam também os deslocamentos de átomos de Si da

amostra que são recuados pelos íons de C implantados, ou seja, acompanham as cascatas de espalhamentos secundários. Neste caso, somente faz sentido apresentar a produção de vacâncias no lado do Si cristalino, a fim de avaliar o nível de danos produzidos no cristal. As distribuições vacâncias simuladas são para as amostras com capa superficial de 110 nm de SiO₂ (diamantes vazados na Figura 3.7), e 190nm de SiO₂ (círculos vermelhos).

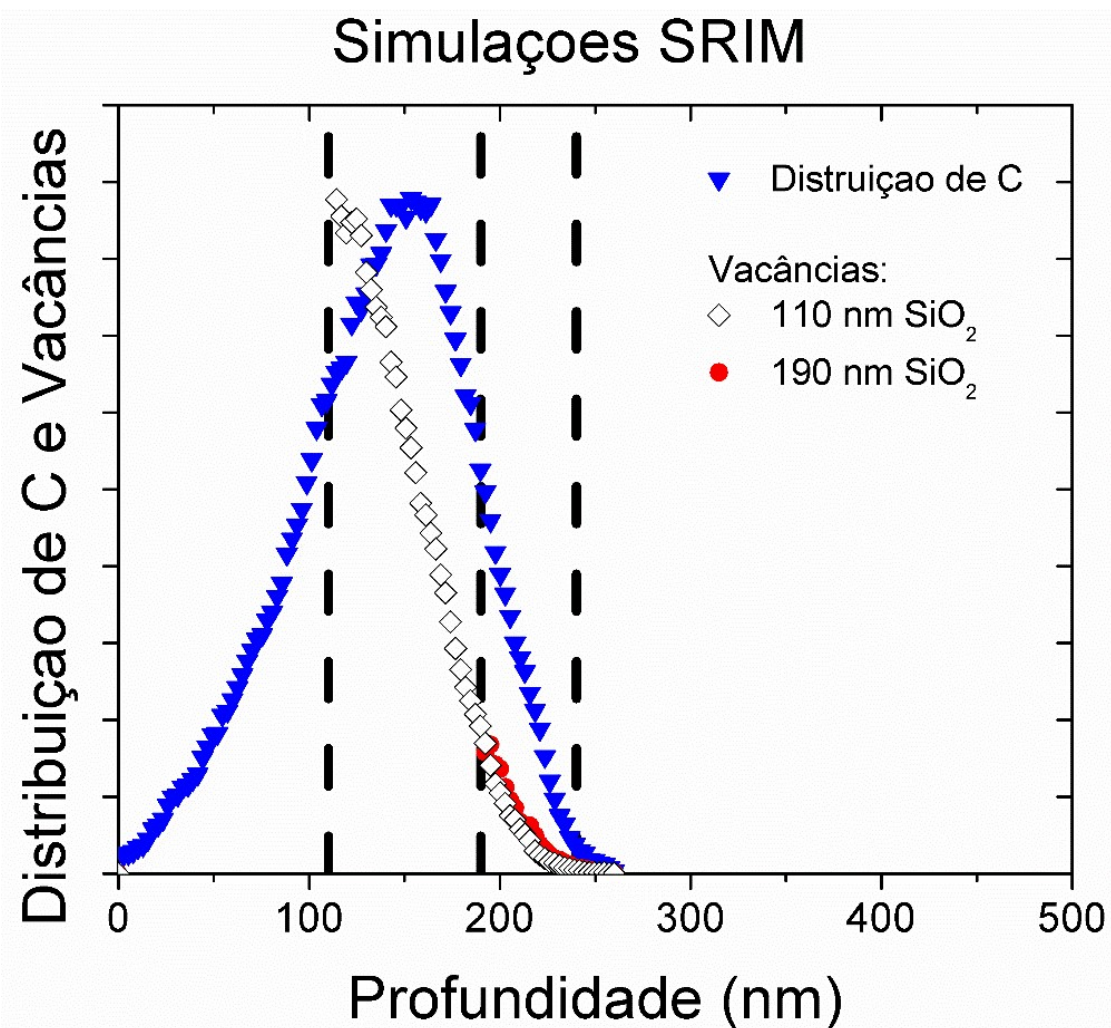


Figura 3.7 – Simulação de SRIM para as distribuições de C implantados com 40 KeV em uma camada de 260 nm de SiO₂. Linhas tracejadas verticais localizam (da esquerda para a direita) as posições da interface SiO₂/Si para as espessuras de 110 de SiO₂ (trabalhos anteriores), 190 e 240 nm. O perfil gaussiano (triângulos invertidos azuis) é a distribuição teórica de C para uma implantação de baixa fluência. As curvas desenhadas pelos símbolos de diamantes sem preenchimento e círculos vermelhos preenchidos são as distribuições de vacâncias geradas no substrato de Si para capas de SiO₂ de 110 e 190 nm, respectivamente. Ambos estimados por simulações de cascata completa SRIM.

Analisando o conjunto dos resultados apresentados, aparentemente encontramos diferenças contraditórias para a síntese do SiC. A melhor qualidade estrutural encontrada foi para o caso da camada superficial de 240 nm, sendo que tanto para essa amostra como para a de 110 nm de SiO₂ foram obtidos cristais de SiC epitaxiais ao substrato.

Porém, para o caso de 190 nm de capa de SiO₂ (espessura intermediária entre as utilizadas), ocorreu uma degradação e randomização da estrutura de SiC obtida. Logo, com esses resultados, podemos perceber que existe uma grande influência da espessura de SiO₂ na síntese de SiC interfacial em estruturas SiO₂/Si.

Uma possível abordagem para descrever a presente síntese de SiC, feita através de uma capa de SiO₂ sobre Si, seria considerar três diferentes frentes de nucleação de SiC. Seriam elas:

- i) Uma frente de nucleação de precipitados de SiC em torno do pico do perfil de implantação de C;
- ii) Uma frente de nucleação de precipitados de SiC na interface SiO₂/Si;
- iii) Centros de nucleação de precipitados de SiC sendo formados paralelamente ao longo de toda a extensão da região implantada dentro do substrato Si.

Apesar de iii) não se tratar de uma frente de nucleação propriamente dita, vimos nos trabalhos anteriores, onde era utilizado 110 nm de SiO₂ como camada superficial, que ela é a principal fonte de formação da camada de SiC para aquela espessura de capa de SiO₂. Porém, neste mecanismo de síntese de SiC, os danos por implantação estão sempre presentes, como também excesso de ligações C-C, se a fluência de carbono for exagerada [37]. Já para nossas amostras, de 190 nm e 240 nm de SiO₂, temos que o processo iii) não se faz tão importante devido as menores quantidades de C que chegam ao substrato por implantação (11% e 0,3%, respectivamente, do total de C implantado).

Desse modo, na presente síntese supõe-se que os processos do tipo i) e do tipo ii) são mais importantes. Porém, no que diz respeito a possibilidade i), nunca foi observada nas imagens TEM a formação de nanopartículas de SiC em torno do pico de C implantado dentro do dióxido de silício. Com base nisso, podemos descartar o mecanismo i) e apenas considerar o mecanismo ii) como mecanismo alternativo ao iii), que era o dominante nas amostras com capa de 110 nm de SiO₂.

Por conta da implantação ser com a temperatura mantida à 600 °C, pela alta fluência de carbono e, devido à alta temperatura de recozimento de 1250 °C por 2 horas, é justificável que ocorra uma migração de C de dentro da camada de SiO₂ para próximo a interface SiO₂/Si. Isto está sendo confirmado pelos resultados da síntese de SiC através da capa de 240 nm, onde apenas 0,3% da fluência total de C implantado seria capaz de atingir a interface SiO₂/Si. Tão baixa quantidade de carbono prevista para atingir o lado do Si durante a sua implantação, não seria capaz de justificar a síntese de SiC observada por TEM (ver Figura 3.4) para o caso da amostra com 240 nm de capa de SiO₂. Um cálculo simples nos demonstra esta situação: para sintetizar 5 nm de SiC (modelo aproximado para a síntese observada por TEM), precisaríamos de $2,37 \times 10^{16}$ C/cm², enquanto que, por implantação direta, apenas 0,3% de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm² entram no Si, i.e., apenas $8,4 \times 10^{14}$ C/cm². Ou seja, é previsto que apenas 3,5% dos átomos de C já se encontravam disponíveis dentro do Si e próximo à interface SiO₂/Si, o restante, 96,5% do carbono necessário para sintetizar a camada de ~5 nm de SiC, teria de vir por migração de dentro da capa de 240 nm de SiO₂.

3.1.2 – Medidas RBS/Canalização

Neste trabalho efetuamos medidas de RBS/Canalização das amostras de silício cobertas com capas de dióxido de silício por oxidação térmica de espessuras 110, 190 e 240 nm. Todas estas amostras foram implantadas com C à 600 °C, na fluência de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm², e recozidas a 1250 °C durante 2 horas em Ar com 1% de O₂. Para estas medidas de RBS/C, realizamos um *etching* químico de HF durante 30 minutos visando a remoção total da camada de SiO₂, para expor o SiC sintetizado sobre Si à superfície. Podemos observar os resultados destas medidas na Figura 3.8.

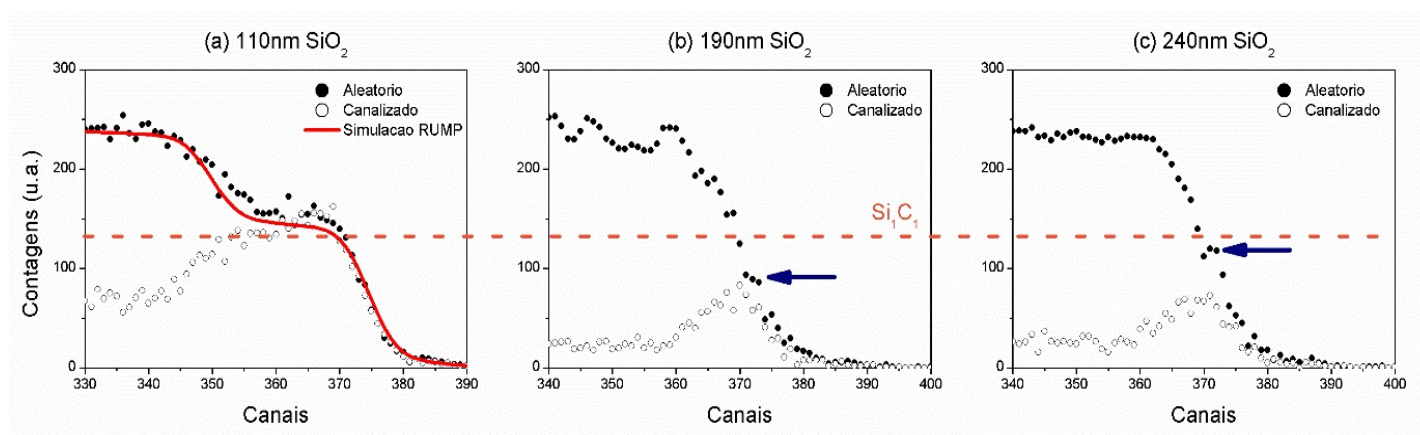


Figura 3.8 – Medida RBS (círculos pretos preenchidos) das amostras de (a) 110 nm, (b) 190 nm e (c) 240 nm de SiO₂/Si. Todas as amostras foram implantadas com fluência de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm² à 600 °C, recozidas à 1250 °C por 2 horas em Ar com 1% de O₂ e removida a camada de SiO₂ com HF para medida. Uma simulação RUMP para uma síntese estequiométrica de SiC é apresentada em (a) (linha vermelha contínua). Uma linha tracejada em laranja foi colocada de lado a lado na figura, simbolizando a altura inicial de uma camada de SiC estequiométrica. Em (b) e (c) foram adicionadas setas azuis mostrando os pequenos patamares das camadas de SiC sintetizada sobre as amostras que tinham 190 nm e 240 nm de SiO₂.

Para analisar os dados da medida aleatória da Figura 3.8 (a), utilizamos o software RUMP [41,51]. A curva vermelha em (a) é o espectro RBS calculado pelo RUMP ao se modelar a amostra com uma camada estequiométrica de 55nm de SiC, seguida de um substrato Si de 3000 nm. O fato da simulação RUMP estar ligeiramente mais baixa em relação aos dados experimentais da Figura 3.8

(a) indica que foi obtida uma camada de SiC quase estequiométrica, porém apresentando uma quantidade de Si um pouco maior. Já para os espectros de RBS das amostras que tinham 190 nm e 240 nm de SiO₂ (mostradas nas Figuras 3.8 (b) e (c), respectivamente), é possível reconhecer uma pequena descontinuidade na subida dos sinais de Si em condição aleatória. Essas pequenas descontinuidades seriam pequenos patamares correspondentes a camadas muito estreitas de SiC.

Uma linha tracejada horizontal laranja foi inserida na altura do patamar de Si₁C₁ no espectro RBS simulado pelo RUMP (Figura 3.8 (a)). Comparando-se a altura da linha tracejada laranja que parte de (a) (altura de início de uma camada estequiométrica de SiC), com as alturas dos pequenos patamares em (b) e em (c) (identificados pelas setas), conclui-se que as camadas de SiC nas amostras 190 nm e 240 nm seriam, respectivamente, deficientes em Si e quase estequiométrica. Esses são pequenos patamares que correspondem as estruturas de SiC já observadas por TEM para cada caso (Conforme Figuras 3.1 a 3.4).

No entanto, ao confrontarmos estas medidas com as medidas TEM da Figuras 3.1 (a) e (b), e 3.3 (a)-(d), já sabemos que não existem uma camada contínua de SiC para a síntese utilizando uma camada contínua de 190nm de SiO₂, mas sim grãos desalinhados ao longo de toda interface do SiO₂ com o substrato Si. De modo geral, a formação de grãos de SiC em Si resultaria em um espectro RBS rico em silício, porém não é o observado na Figura 3.8 (b), onde temos déficit de Si. Para entendermos melhor o que ocorre, é interessante analisar as Figuras 3.3 (b) a (d) onde são apresentadas HRTEM dos grãos de SiC. Nessas imagens, conseguimos observar grãos de SiC desalinhados dentro de uma camada amorfa estreita. Pode ser prontamente verificado nas imagens HRTEM nas Figuras 3.4 (b) a (d) que essa camada interfacial é formada predominantemente por grãos de SiC no lado SiO₂ da interface SiO₂/Si. Portanto,

o espectro RBS dessa região de SiC sintetizada aparece artificialmente no espectro RBS como um $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ com falta de Si (ou $x > 0,5$). Além disso, devido ao desalinhamento dos grãos de SiC nela formados, encontramos um χ_{\min} de ~80% para essa amostra que tinha 190 nm de SiO_2 (resultado considerado semelhante ao χ_{\min} de ~90% obtido para a amostra que tinha 110 nm de SiO_2 , dado ao grande erro de avaliação a partir de um patamar de espectro tão pequeno.

Já na Figura 3.8 (c), observa-se uma camada de SiC mais perto da estequiometria. Esse resultado quase estequiométrico é coerente com o resultado TEM mostrado na Figura 3.2 (b) (imagem DF), e nas Figuras 3.4 (a) e (b), que demonstram uma camada quase contínua de SiC na interface SiO_2/Si . Além disso, o SAD apresentado na Figura 3.2 (c) e a HRTEM desta mesma amostra na Figura 3.4, demonstram que a estrutura sintetizada é epitaxial ao substrato. Na Figura 3.4, é possível observar os planos cristalinos do SiC em paralelismo com os planos do Si do substrato. Isso justifica o χ_{\min} de ~60% obtido para a amostra que tinha os 240 nm de SiO_2 . Em relação à síntese realizada por REIS, ($\chi_{\min}=90\%$), esse é um valor substancialmente menor, demonstrando uma melhora significativa na qualidade cristalina. Portanto, conclui-se assim que essa melhora é consequência do aumento da espessura da camada superficial de sacrifício de 240nm de SiO_2 , onde quase nenhum carbono implantado (apenas 0,3%) atinge diretamente a interface SiO_2/Si .

3.1.3 – Medidas ERDA de C no substrato Si

Além das medidas de RBS/C discutidas anteriormente, também realizamos medidas ERDA nas amostras que tinham uma capa superficial de SiO_2 de espessuras de 110 nm, 190 nm e 240 nm. Para essas medidas,

removemos o dióxido superficial, deixando a camada de SiC exposta a superfície, de maneira análoga ao feito para as medidas de RBS/C. Essas medidas ERDA são importantes, pois nelas conseguimos medir diretamente a quantidade de carbono na região da síntese. As curvas obtidas destas medidas podem ser observadas na Figura 3.9.

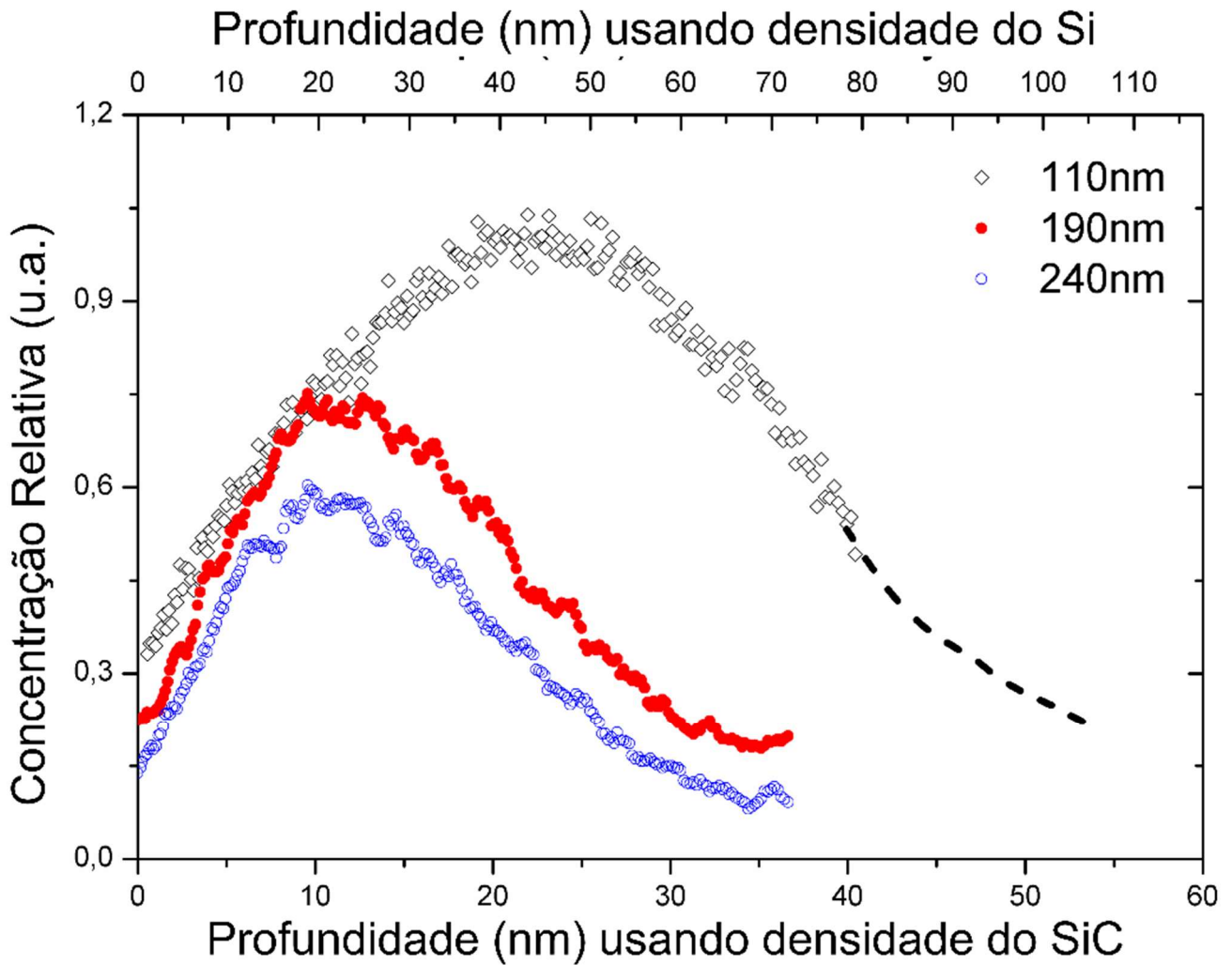


Figura 3.9 – Medidas ERDA dos perfis de profundidade de C das amostras com capa de 110 (medida com diamante sem preenchimento), 190 (círculos vermelhos preenchidos) e 240 (círculos azuis sem preenchimento) nm de SiO₂. Para essas medidas removemos a camada de SiO₂ de todas as amostras através de um *etching* químico com HF, deixando a estrutura de SiC sintetizado à superfície. Uma linha de tendência foi desenhada para o caso de espectro do 110 nm na região de profundidade além da nossa detecção. A escala no eixo inferior é a profundidade do C utilizando uma conversão com base na densidade e composição de SiC puro, enquanto a escala superior seria a profundidade utilizando a densidade e composição do Si puro.

O espectro ERDA para cada amostra foi obtido após a remoção de sua capa superficial de SiO₂, deixando assim a estrutura de SiC sintetizada sobre o substrato de Si exposta à superfície. Os espectros brutos foram convertidos nos perfis de profundidade por cálculos numéricos com um código desenvolvido por R. L. Maltez, com base no algoritmo de referência [42]. Duas conversões foram realizadas, uma considerando carbono como uma impureza medida no Si (material com densidade de 5×10^{22} átomos/cm²), e outra considerando o material SiC (material com densidade de $9,66 \times 10^{22}$ átomos/cm²). A primeira (Si puro) corresponde as espessuras na parte superior do gráfico, enquanto a segunda (SiC), está na parte inferior do gráfico. Na conversão de canais para profundidade, a densidade do alvo alterou drasticamente a profundidade do C medido, como podemos observar pelos valores distintos no eixo superior e inferior da Figura 3.8. Comparando valores de cada caso com as espessuras de SiC, a partir de nossas imagens TEM, a composição SiC está mais correta do ponto de vista das estruturas formadas.

As medidas ERDA realizadas em amostras implantadas com espessuras de capas de SiO₂ de 110 nm, 190 nm e 240 nm, após recozimento a 1250°C e remoção da camada de SiO₂, correspondem, respectivamente, às curvas com símbolos: diamantes pretos sem preenchimento, círculos vermelhos preenchidos e círculos azuis sem preenchimento. Como foi realizada a remoção da capa de SiO₂, a profundidade zero na Figura 3.9 é onde estava anteriormente localizada a interface SiO₂/Si.

Aparentemente, existe um pequeno erro na posição da profundidade “zero”, que aparenta estar ~5 nm à esquerda da meia altura das súbias (considerando o eixo inferior). Isso pode indicar que ainda existe um óxido residual nanométrico sobre a superfície das amostras. De fato o perfil do caso 110 nm apresentou um desvio ainda maior, e teve de ser deslocada em torno de 15 nm a fim de coincidir com as demais. Também por isso foi necessário incluir,

na mesma, uma curva de tendência. Isso, no entanto, não chega a ser surpreendente, pois, para o caso 110 nm, já havia sido observado anteriormente, por TEM, que uma capa amorfa nanométrica (supostamente $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_y$) permanece após o *etching*, sendo bastante resistente ao ataque químico.

As imagens TEM das amostras com camadas de 190 nm e 240 nm de SiO_2 demonstram estruturas distintas, que são, respectivamente, uma banda de precipitados de SiC e uma camada de SiC na interface SiO_2/Si . No entanto, ambas são consistentes com a ocorrência de uma forte migração de C para a interface. Isto também é evidente a partir dos perfis C mostrados na Figura 3.9: foi detectada uma quantidade significativa de C na amostra sintetizada com a capa de 240 nm SiO_2 (círculos azuis sem preenchimento), mas praticamente nenhum C foi implantado diretamente a essa profundidade, como podemos ver na Figura 3.6 (c). Para a síntese a partir dessa espessura de dióxido, o resultado ERDA demonstra uma grande quantidade de C na estrutura final, que é cerca de 40% daquela medida para a síntese através da capa de 110 nm de SiO_2 (diamantes pretos vazados).

Outro ponto a considerar aqui é a quantidade de C na estrutura formada usando uma capa de 190 nm de SiO_2 (círculos vermelhos), que é 52% do C medido na amostra obtida a partir da capa de 110 nm de SiO_2 (diamantes pretos sem preenchimento). Apenas do ponto de vista do carbono implantado diretamente do lado do Si, conforme obtidos pelas correspondentes áreas das simulações SRIM das Figuras 3.6 (a) e (b), esperaríamos que a amostra com capa superficial de 190 nm de SiO_2 apresentasse somente em torno de 15% do carbono medido na amostra que tinha capa de 110 nm de SiO_2 .

Assim, no que se refere à migração de C no SiO_2 , podemos concluir que também para a amostra de 190 nm de SiO_2 a maior parte do carbono medido pelo ERDA foi resultante de uma migração através da camada de SiO_2 (pelo menos 70% do carbono medido). Outra evidência da grande mobilidade de C no

dióxido de silício é o fato de que as quantidades de C medidas nas amostras de 190nm e 240nm de capa de SiO₂ são semelhantes, mesmo tendo uma distância de 50nm entre as interfaces.

No que diz respeito à espessura das estruturas formadas, as medidas ERDA tem uma resolução em profundidade de cerca ~20 nm, o que é superior à largura da região contendo SiC na amostra que tinha a capa de 240 nm de SiO₂: 7 nm da camada de SiC combinada com cerca de 8 nm de precipitados de SiC que penetram no volume de Si, i.e., ~15 nm). Para a amostra de 190nm de SiO₂, a região com SiC consiste em 20 nm no lado do SiO₂, e de ~5-10 nm que atravessam para o lado do Si, i.e., ~25 nm. Por essa razão, os gráficos ERDA para as amostras que tinham 190 e 240 nm de SiO₂ tem larguras semelhantes. Observe também a enorme dependência da escala de profundidade com cálculos considerando o alvo como Si ou SiC, como discutido anteriormente.

Uma vez demonstrado que C pode atingir a interface em quantidades substanciais devido as altas temperaturas de implantação e recozimento, é razoável que a amostra sintetizada através da capa de 240 nm de SiO₂ apresente uma melhor qualidade cristalina de SiC sintetizado. Isto porque: a) a síntese ocorre principalmente pela migração de carbono para a interface, e assim, praticamente não haveria frentes de nucleação paralelas no lado Si da interface; b) a síntese de SiC pelo mecanismo de nucleação na interface SiO₂/Si é, então, a dominante; e, c) a interface quase não é afetada por danos balísticos da implantação, uma característica sempre presente na síntese por IBS.

Apesar dessas explicações para a melhor qualidade cristalina na amostra de 240 nm de SiO₂, falta entendermos o porquê da camada de 190 nm de SiO₂ ter promovido uma piora na qualidade cristalina, a ponto da amostra que tinha 110 nm de SiO₂ apresentar uma qualidade cristalina superior a ela. Explicamos essa piora na qualidade cristalina devido à presença dos danos na região da interface SiO₂/Si. Como vimos, apenas 11% dos átomos de C estão

sendo diretamente implantados no lado de Si da interface, o que nos permite arguir que é razoável considerar que o mecanismo ii) (nucleação de SiC na interface SiO₂/Si pela migração de C) ainda seria muito mais importante do que o mecanismo iii) (centros de nucleação que ocorrem paralelamente e por implantação direta no lado Si), para essa espessura de capa (190 nm). Lembremos que o ERDA também mostrou pouca diferença entre os perfis de carbono das amostras que tinham uma camada de SiO₂ de 240 nm e 190 nm, o que corrobora que uma parte importante do C implantado tenha migrado do interior da camada de SiO₂ para próximo a interface SiO₂/Si. Estimamos, anteriormente, que pelo menos 70% dos átomos de C medidos foram resultado da migração de C (para o caso da amostra de 190 nm de SiO₂).

Os presentes resultados parecem indicar que o efeito do dano por radiação é mais crítico sobre o mecanismo ii) que se baseia na nucleação de SiC na interface SiO₂/Si, seguido por uma reconstrução interfacial da estrutura cristalina da camada. O dano por implantação ocorrido no lado do Si da amostra que tinha 190 nm de SiO₂ é cerca de 10 vezes menor do que o acumulado no lado do Si da amostra que tinha 110 nm. Essa avaliação é feita com base no número total de vacâncias geradas nas amostras de 110 nm e 190 nm de SiO₂ (mostrados na Figura 3.7) como diamantes abertos e círculos vermelhos, respectivamente, obtidas da simulação SRIM. Mesmo tendo um dano uma ordem de grandeza menor, a estrutura final foi policristalina para o caso em que usamos 190 nm de SiO₂, porém epitaxial para o caso em que usamos 110 nm de SiO₂. Essa grande diferença deve ser explicada devido à alteração no mecanismo principal de síntese de SiC nestes dois casos. No caso da síntese obtida através da capa de 110 nm de SiO₂, o mecanismo principal é o devido os centros de nucleação paralelos de SiC no lado Si, por inclusão direta do C na estrutura do Si. No caso da síntese obtida através da capa de 190 nm de SiO₂, o mecanismo dominante passou a ser a nucleação na interface SiO₂/Si pela

migração de C, seguida de uma reconstrução interfacial da estrutura cristalina. Esse último mecanismo seria, portanto, muito mais sensível aos danos de implantação que o anterior.

3.1.4 – Medidas ERDA de C dentro das capas de SiO₂

Além do estudo sobre a quantidade de carbono que consegue chegar ao substrato Si, discutido na seção 3.1.3, também realizamos uma perfilometria de C no SiO₂, a fim de obtermos a distribuição de carbono dentro das capas de SiO₂ de 110, 190 e 240 nm de espessura. Para isso fizemos medidas ERDA. Estas medidas foram realizadas utilizando as mesmas configurações das medidas ERDA anteriores: feixe de Si⁴⁺, a 9,5 MeV, e configurações de ângulo de incidência de 73°(em relação a normal da amostra) e 32° para o detector de partículas em relação a direção do feixe. Manteve-se a espessura de Mylar em 5 µm, suficiente para impedir que íons do próprio feixe espalhados pela amostra cheguem ao detector. No entanto, essa espessura de Mylar não foi suficiente para eliminar por completo um sinal de baixa energia devido ao recuo de átomos de oxigênio, proveniente das capas de SiO₂. Na Figura 3.10 temos uma figura de uma medida, onde aparece esse sinal de O devido ao SiO₂.

Para fazer a perfilometria de C e obter resultados sobre o comportamento do C implantado dentro da capa superficial de dióxido de silício após o recozimento, utilizamos 3 amostras com diferentes espessuras de dióxido de silício: 110, 190 e 240 nm. Estas amostras foram preparadas nos mesmos moldes das amostras utilizadas nesta tese, ou seja, foram implantadas com $2,8 \times 10^{17}$ C/cm² à 600°C, e recozidas a 1250°C durante 2 horas em um fluxo de gás formado por 99% de Ar e 1% de O₂.

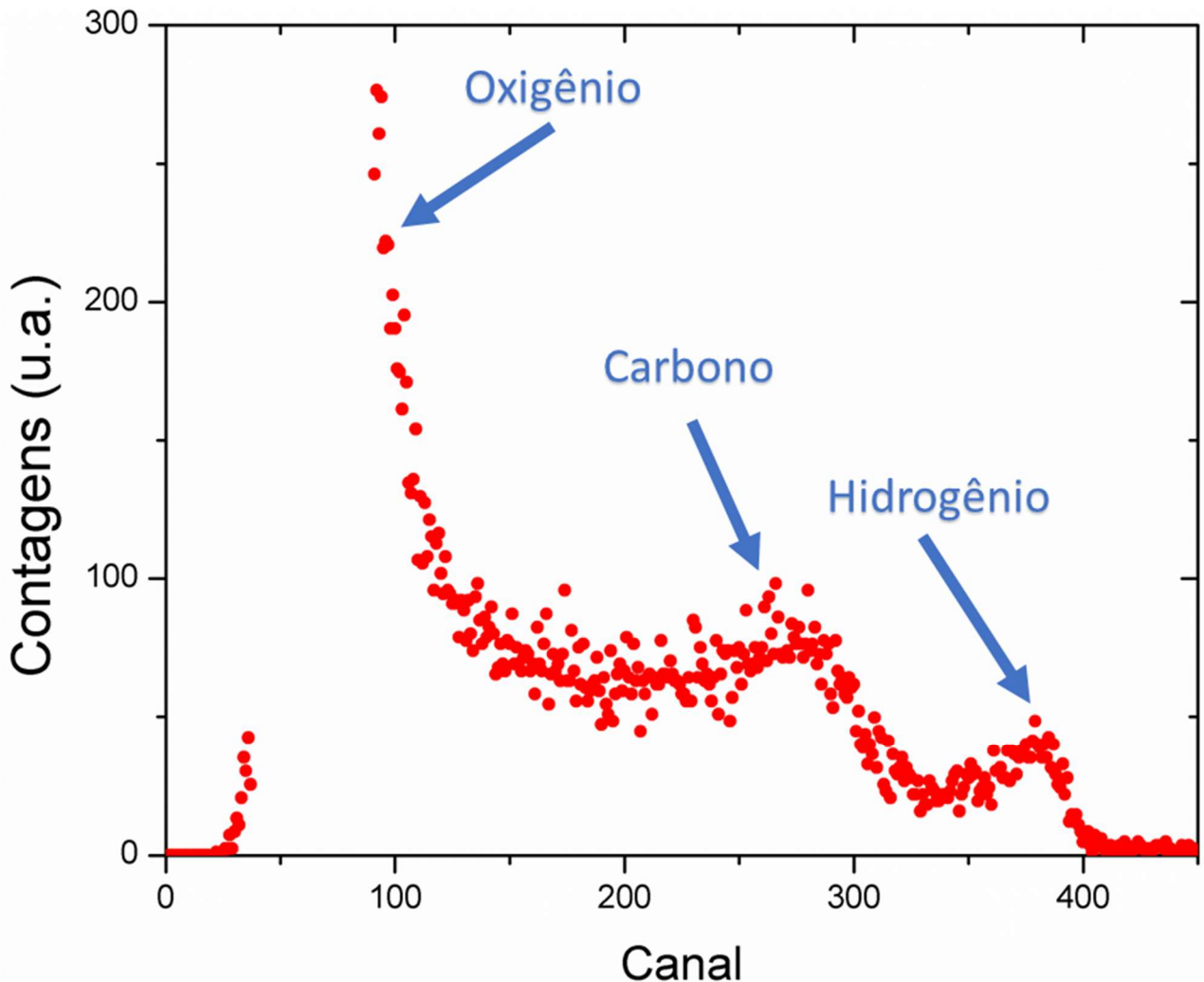


Figura 3.10 – Medida ERDA sem nenhuma conversão, ou seja, o gráfico está em contagens por canal. Esta medida é correspondente ao primeiro passo de *etching* realizado nas medidas da amostra que tinha 240 nm de SiO₂, implantada com $2,8 \times 10^{17}$ C/cm² à 600 °C, e recozida por 2h em atmosfera de 99% de Ar e 1% de O₂. As setas azuis indicam os sinais dos átomos recuados de hidrogênio, carbono e oxigênio. É usual as medidas ERDA apresentarem um pico de H, pois este encontra-se usualmente passivando as ligações pendentes das amostras.

Devido às configurações utilizadas para fazer o ERDA não nos possibilitarem uma medida de C até grandes profundidades, desenvolvemos um método de medição para contemplar a medida de C por toda a camada de SiO₂, evitando perder informação das regiões internas da capa. Neste método, realizávamos medidas de C nas amostras, intercalando *etching* químicos de BOE por 30s para remover parcialmente a camada de dióxido. Experimentalmente, conseguimos identificar que cada *etching* removia

aproximadamente 30nm de SiO₂ (valor obtido na região da amostra sem implantação de C pelo medidor óptico de espessura de camadas de SiO₂ do Laboratório de Microeletrônica da UFRGS). Ou seja, fizemos uma quantificação da quantidade de C no SiO₂ a cada remoção de, tipicamente, 30 nm de SiO₂ superficial. Este procedimento experimental foi realizado em todas as amostras.

Durante essas medidas de C no SiO₂, percebemos que as regiões onde tinham sido feitas as medidas de ERDA anteriores apresentavam uma maior taxa de remoção de SiO₂ usando BOE, ou seja, naquelas regiões onde já haviam sido medido o C anteriormente, o ataque químico era mais efetivo do que nas regiões onde o feixe não tinha incidido. Logo, para padronizar da melhor maneira possível os passos de remoção de dióxido de silício superficial, adotamos o procedimento de nunca fazer uma medida de C nas áreas da amostra onde haviam sido feitas medidas de ERDA anteriormente.

Tivemos que adotar uma maneira mais simplificada para fazer a análise, devido à grande complexidade em se combinar os gráficos obtidos a cada medida ERDA, por toda a camada superficial de SiO₂. Isto teria que ser feito após todos os espectros serem convertidos individualmente para profundidade utilizando a densidade do material SiO₂ ($6,62 \times 10^{22}$ átomos/cm³). Ou seja, similarmente ao realizado na análise apresentada na seção 3.1.3., convertendo-se os gráficos para profundidade. Para a presente perfilometria, a conversão em profundidade não foi adotada, mas sim a razão da área bruta do sinal de C nas medidas ERDA em relação a área bruta de uma amostra padrão sempre repetida a cada dia distinto de medida. A medida de referência foi sempre feita na amostra de 240 nm de SiO₂ sem capa.

Essa medida se assemelha a um perfil gaussiano, como pode ser percebido no gráfico da Figura 3.9, pois corresponde à curva de círculos azuis sem preenchimento (caso de 240 nm de capa). Com base nesta medida padrão, sem nenhuma conversão, identificávamos o canal do pico de C e a largura a

meia altura daquele pico de carbono. Definiu-se, assim, como intervalo de integração do sinal do carbono, o intervalo de canais que corresponde a duas vezes o FWHM da medida padrão, ou seja, de (canal de pico – FWHM) até (canal de pico+ FWHM). Esse intervalo de canais é suficiente para não incluir a região de fundo do espectro que continha o sinal de oxigênio. Para as distintas medidas de C no SiO₂, após cada passo de *etching*, calculamos a área do mesmo intervalo de canais, estabelecido pela região acima, e dividimos o valor obtido pelo valor correspondente da área de C da medida padrão. Deste modo, conseguimos ter um resultado normalizado, tanto em extensão como em intensidade, sobre o quanto de carbono temos a cada passo ~30 nm de profundidade dentro do SiO₂ (em relação a amostra padrão). Os resultados obtidos para o carbono presente na camada de SiO₂ são mostrados na Figura 3.11.

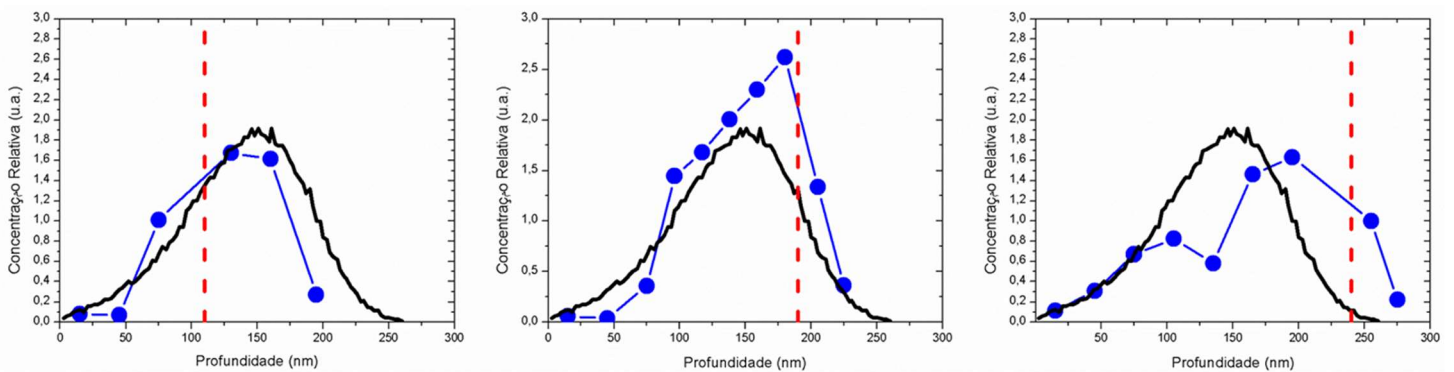


Figura 3.11 – Medidas ERDA do perfil de C, em relação a profundidade, nas capas superficiais de SiO₂ de (a) 110, (b) 190 e (c) 240 nm. A linha preta contínua uma simulação da distribuição de C em uma camada de 260 nm de SiO₂ obtido pelo SRIM, e a linha tracejada vermelha mostra a posição da interface SiO₂/Si em cada caso. Os pontos azuis ligados pelas linhas azuis representam a quantidade de C presente dentro de uma vizinhança de ±15 nm em torno da profundidade atribuída a estes pontos.

Na Figura 3.11 temos os pontos em azul ligados por linhas também em azul, demonstrando a quantidade relativa de carbono medido para as amostras que tinham (a) 110, (b) 190 e (c) 240 nm de SiO₂. Também nestes gráficos, adicionamos os espectros de distribuição de C (linha contínua preta), além da

posição da interface em cada amostra (linha tracejada vermelha). Os pontos azuis que estão dispostos à direita da linha tracejada são medidas de C feitas no Si, ou seja, são áreas obtidas das curvas brutas que resultaram nos perfis apresentados na Figura 3.9. A diferença é que agora são calculadas áreas normalizadas, tanto em extensão como em intensidade, pela amostra de referência (caso 240 nm).

Podemos ver, a partir da Figura 3.11 (a), que a quantidade de C em função da profundidade se assemelha ao perfil de distribuição de C encontrado pela simulação SRIM para o caso de uma capa de 110 nm. No entanto, percebe-se um leve estreitamento do perfil após o procedimento de síntese, aproximadamente constante para os dois pontos do lado do Si próximos a interface.

O perfil de C encontrado para a amostra com 190 nm de SiO₂, mostrado na Figura 3.11 (b), também apresenta um comportamento próximo a da distribuição em profundidade do perfil de simulação SRIM, onde também existe um leve estreitamento do perfil. No entanto, a perfilometria indica que houve um deslocamento do pico de distribuição para junto da interface SiO₂/Si (a concentração de C aumenta sistematicamente até próximo da interface). Esse deslocamento do perfil está coerente com a observada migração de C para junto da interface, constatada pelos resultados TEM (Figuras 3.1 e 3.3), bem como pelas medidas de ERDA na amostra sem a capa SiO₂ (círculos vermelhos na Figura 3.9).

Dentre as três amostras medidas, a que apresentou um comportamento claramente diferente do esperado pela simulação SRIM foi a amostra que tinha 240 nm de SiO₂, mostrado na Figura 3.11 (c). Nesta figura podemos perceber que, em torno da profundidade de 140 nm dentro do SiO₂, aparece uma forte queda de concentração no perfil medido de C, sendo que pela simulação SRIM, em torno desta profundidade é que teríamos o pico de distribuição. Já para a

região próxima a interface SiO₂/Si, encontramos uma quantidade de C muito superior ao esperado pela simulação SRIM. Como vemos, analisando essa figura, constata-se que uma grande quantidade de C implantado na amostra de 240 nm de SiO₂ acabou por ser atraída para região da interface e que, a profundidade próxima ao meio do dióxido de silício apresentou uma espécie de segregação de carbono. Vemos assim que grande parte do C implantado próximo ao pico de implantação migrou da região próxima ao meio da camada, indo em direção a interface SiO₂/Si.

Esse resultado de C migrando do pico de concentração, no meio do SiO₂, em direção a interface SiO₂/Si já era esperado, tendo em vista que já havíamos visto por TEM (Figuras 3.2 e 3.4) uma fina camada de SiC presente na região interfacial, onde pela simulação SRIM, seria uma região sem carbono implantado. Além disso, pelo ERDA realizado na amostra sem a camada superficial de SiO₂ (Figura 3.9), já tínhamos constatado que o C presente no Si da amostra que tinha 240 nm de SiO₂ era em torno de 40% do C presente no Si da amostra que tinha 110nm de SiO₂. Ou seja, o resultado destas medidas de ERDA na camada superficial de dióxido de silício comprovam novamente que existe uma grande mobilidade do C dentro do dióxido de silício, além de mostrar uma grande atração de C para interface SiO₂/Si. Isso novamente comprova a nossa explicação sobre uma frente de nucleação na região interfacial SiO₂/Si (frente de nucleação ii)).

Esse resultado também corrobora com o fato de nunca termos visualizado por TEM precipitados de SiC no meio do SiO₂, ao menos dentro do limite de detecção da técnica. Se tivéssemos ocorrido uma precipitação de SiC em torno do pico do perfil de implantação de C, esperaríamos um “*coarsing*” dos precipitados em torno desta região de pico, e este seria um atrator de carbono, em um processo conhecido por “*Ostwald Ripening*”, onde precipitados maiores crescem às custas da dissolução de menores.

O que parece existir aqui é um efeito combinado de difusão de C das regiões de maior concentração para a de menor concentração, com a existência de uma precipitação intensa de SiC na interface SiO₂/Si, ou seja, tudo indica que o carbono encontra-se diluído dentro do SiO₂ e não se precipita nele.

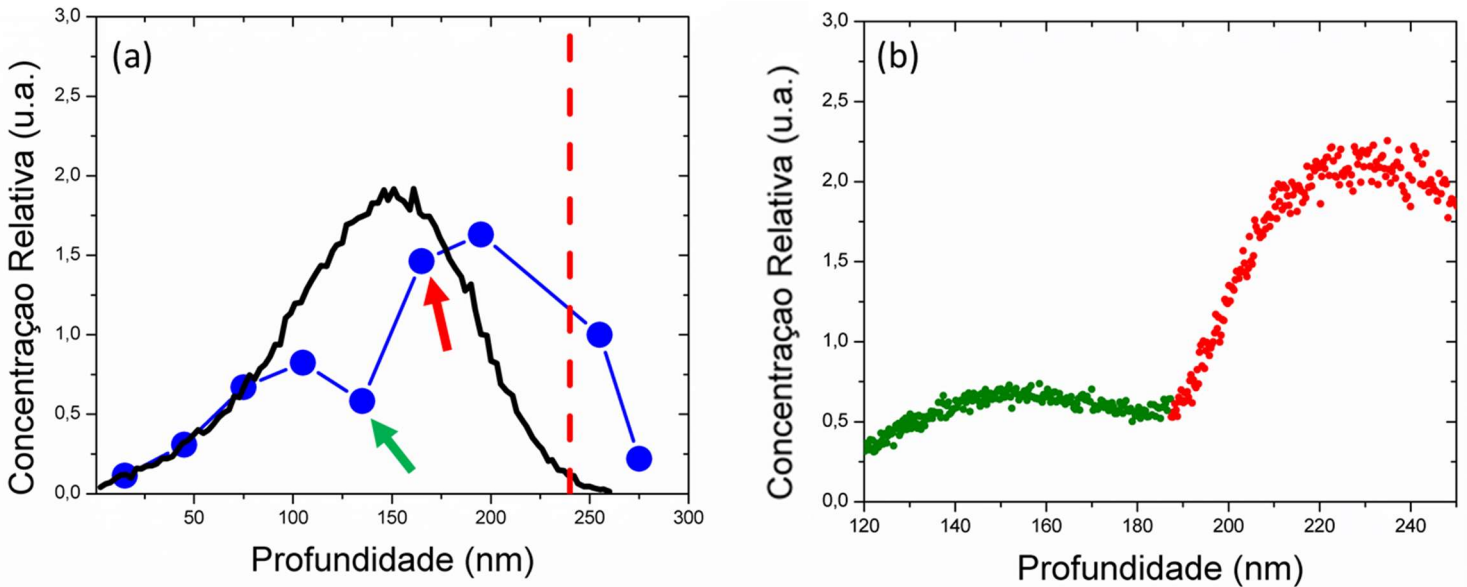


Figura 3.12 – Medidas ERDA do perfil de C (pontos azuis) em relação a profundidade na capa superficial de 240 nm de SiO₂. Em (a) temos a análise com base na perfilometria de C, baseada em sucessivos *etchings* da capa de SiO₂, onde a linha preta contínua mostra o espectro de distribuição de C em uma camada de 260 nm de SiO₂ obtido pelo SRIM, e a linha tracejada vermelha mostra a posição da interface SiO₂/Si. Cada ponto da perfilometria corresponde a quantidade de C presente em uma vizinhança de 30 nm do ponto. Em (b) temos um gráfico com duas cores, que mostra as medidas de C, em relação a profundidade, para os pontos indicados pelas setas de mesma cor em (a). Em (b) as medidas brutas foram convertidos para concentração em relação a profundidade, e então, adequadamente combinadas. Deste modo, conseguimos observar uma queda de concentração de C, próximo ao meio da camada superficial de SiO₂, diretamente nos espectros ERDA.

Na Figura 3.12 (a) temos a mesma medida já apresentada na Figura 3.11 (c), ou seja, a medida da quantidade de C ao longo da capa de 240 nm de SiO₂. Porém na Figura 3.12 (b) apresentamos dois espectros ERDA com os eixos em canal (ou energia) convertidos para profundidade. Esses espectros convertidos e adequadamente combinados, apresentam cores distintas, indicando os pontos de uma curva perfilométrica a que eles correspondem pelas

setas de mesma cor. Nesta figura podemos ver que, no início dos espectros do C combinados, a concentração de C na amostra é baixa (em verde), porém este perfil começa a subir sensivelmente para maiores profundidades (em vermelho). Ou seja, o comportamento de baixa concentração de C no ponto indicado na Figura 3.12 (a) também é observada diretamente nos espectros ERDA combinados, confirmando que o mínimo observado se trata de um comportamento da distribuição de C nesta amostra, e não de um erro do procedimento de perfilometria aqui proposto.

Além desta parte do trabalho, sobre a implantação de C em amostras com camadas de SiO₂ com espessuras contínuas, também realizamos um trabalho de implantação de C em amostras com um padrão de litografia. Essas amostras são analisadas e discutidas na próxima seção.

3.2 Amostras com padrão de litografia

Além dos resultados da síntese de SiC utilizando capas de SiO₂ contínuas em sua espessura, também fizemos a síntese de SiC através de implantação de C em amostras com padrões de litografia na camada superficial de SiO₂. Foram utilizados dois padrões de litografia, como os apresentados nas Figuras 2.9 e 2.10, da seção 2.3 do capítulo 2. O objetivo desses *layouts* era produzir janelas de SiO₂ com espessuras de dióxido fino de 110 ou 60 nm, entre regiões de dióxido grosso de 240 nm. Além disso, o tamanho das janelas variou: podem ser quadrados, de 2 x 2 μm de lado, ou quadrados de 3 x 3 μm de lado.

Para as amostras que tinham uma espessura de 110 nm de janela (região de SiO₂ fino), foi realizado um estudo em função das seguintes fluências de implantação: de 0,8; 3,0 e 4,4x10¹⁷ C/cm². Já para as amostras que possuíam uma janela de 60nm de SiO₂, a fluência de implantação foi apenas de 2,8x10¹⁷ C/cm².

Na Figura 3.13 (a) temos uma imagem TEM *plan-view* BF (0 0 2) de uma amostra do modelo de litografia 2 X 2 μm , que foi implantada com C até a fluência de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm² à 600 °C. A camada de SiO₂ foi totalmente removida ao final da implantação de C. Nesta figura podemos observar regiões distintas circulares formadas no Si devido a implantação de C através das áreas finas do SiO₂ do padrão de litografia. São regiões distribuídas de uma maneira regular, aproximadamente conforme o padrão de litografia de quadrados de 2 μm X 2 μm (primeiro padrão de litografia utilizado – ver Figura 2.9). O padrão encontrado na amostra é arredondado, lembrando círculos, um tanto diferente do desenho litográfico. Este resultado é devido principalmente ao *etching* químico com o BOE. Conforme esta solução removia a camada de dióxido de silício em direção a interface SiO₂/Si, ela também removia o SiO₂ lateralmente. Um pouco do efeito de arredondamento também se deve a resolução espacial do laser utilizado para sensibilizar a fotoresiste, que acaba por resultar em bordas não tão bem definidas na litografia. Na Figura 3.13 (a), as regiões aparentemente circulares eram as que tinham uma camada de 110 nm de SiO₂. Estas encontram-se envoltas por regiões escuras que correspondem à camada de 240 nm de SiO₂. Portanto, as regiões claras são as regiões onde ocorrem a síntese direta de SiC enquanto que as regiões escuras seriam aquelas onde ocorreriam a síntese lateral por difusão de C para estas áreas.

Devido a esse efeito de arredondamento, as regiões onde havia dióxido de silício mais fino tornaram-se maiores do que as regiões com SiO₂ grosso. O diâmetro das regiões circulares são de $\sim 3,6$ μm , que é em torno de $\sim 0,8$ μm maior do que as diagonais dos quadrados de 2 μm dimensionados pelo desenho do padrão de litografia.

Na Figura 3.13 (b) temos um esquema ilustrativo de como ficou a camada de SiO₂ após a realização da litografia. As regiões laranjas representam o dióxido de silício grosso (240 nm), os círculos azuis às regiões de SiO₂ fino

(110 nm), enquanto que os quadrados em cinza era o esperado pelo desenho litográfico. As demais amostras analisadas por TEM foram *cross-section* nas direções $[1\bar{1}0]$ e $[110]$. Mantivemos um certo alinhamento de layout com estas direções, conforme ilustra as linhas tracejadas brancas na Figura 3.13 (a), simbolizando as direções cristalininas $[110]$ e $[1\bar{1}0]$ em relação ao padrão de litografia. As imagens TEM em BF e DF, em vista transversal, a serem apresentadas são projeções de ~200 nm de espessura ao longo destas direções. As direções das linhas tracejadas na Figura 3.13 (a) foram obtidas a partir da difração de elétrons e, para esta amostra, não estão exatamente alinhadas com o padrão litográfico do tipo $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$.

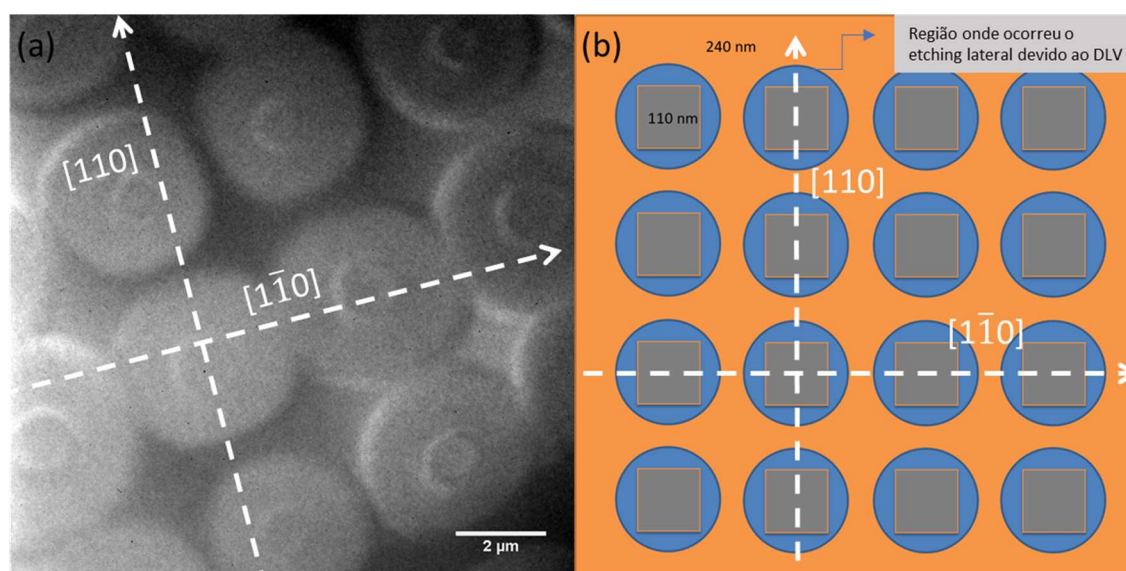


Figura 3.13 – (a) Imagem TEM *plan-view* da amostra de Si que consistia de uma capa de SiO_2 de 240 nm contendo áreas finas de 110 nm (“janelas”) de ~3,6 μm de diâmetro. Esta imagem corresponde a medida de uma amostra como-implantada, com a fluência de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm² à 600 °C, após a capa de SiO_2 ser removida. Em (b) temos um esquema do processo de litografia na amostra, onde os quadrados é o *layout* modelo, e as áreas circulares correspondem ao padrão efetivamente obtido.

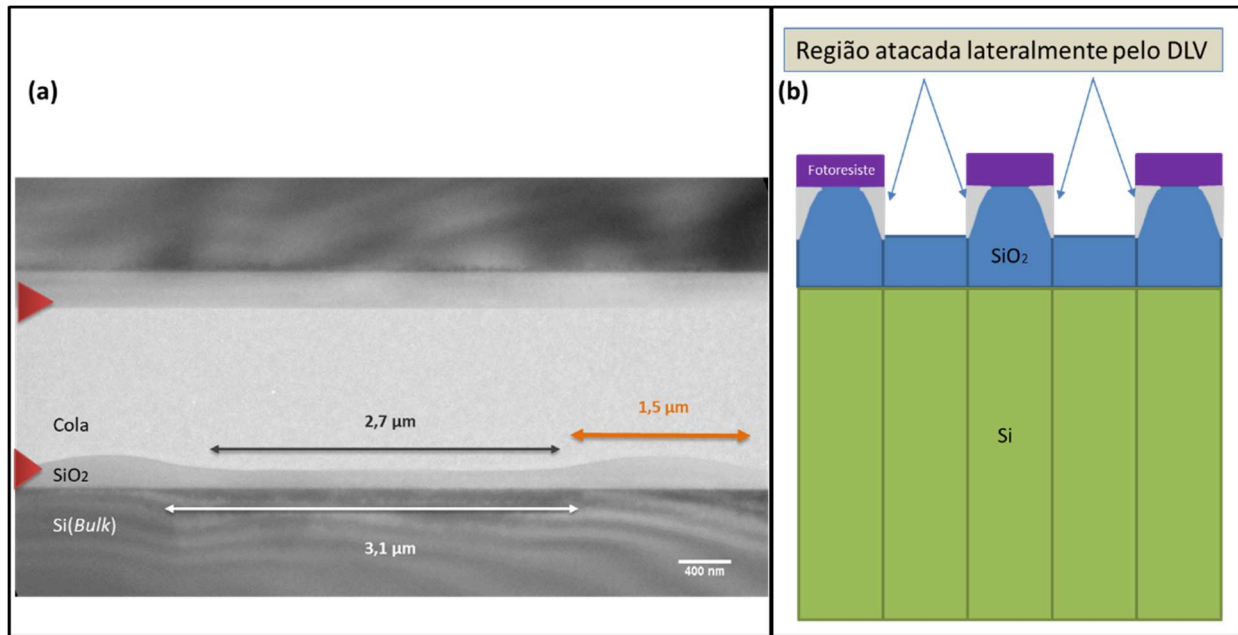


Figura 3.14 – (a) Imagem de TEM vista transversal ao longo da direção [110] de uma amostra de SiO₂/Si com o padrão de litografia 240 nm/110 nm na camada de dióxido de silício, implantada à 600 °C com fluência de $0,8 \times 10^{17}$ C/cm² e recozida à 1250 °C. Nesta Imagem temos que a região de SiO₂ fino tem ~2,7 μm de extensão, enquanto que a extensão da região de SiO₂ grosso é de ~1,5 μm. A região onde se observa a síntese de precipitados de SiC está abaixo das áreas finas mais é extensa de (de até ~3,1 μm). Em (b) temos um esquema explicando o efeito do *etching* na transição SiO₂ fino para o grosso.

A Figura 3.14 (a) é uma imagem TEM *cross-section* ao longo do eixo de zona [110] de uma amostra de SiO₂/Si com o padrão de litografia na camada de dióxido, implantada à 600 °C com fluência de $0,8 \times 10^{17}$ C/cm² e recozida à 1250 °C em Ar com 1% O₂. Nesta figura é visível o efeito do *etching* químico lateral com BOE, conforme ilustrado na Figura 3.14 (b), resultando em uma transição suave entre as espessuras de SiO₂. Este foi o fenômeno utilizado para explicar a Figura 3.13 (a). É possível ver na Figura 3.14 (a) o efeito do *etching* químico que fez produzir “morros” de 240 nm de altura (valor medido na imagem TEM), com largura de base de 1,5 μm, e “vales” de 2,7 μm de extensão com espessura de ~110 nm de SiO₂. Esse efeito ocorre de maneira semelhante nas amostras que utilizam o padrão de linhas de 3 μm x 3 μm (segundo padrão de litografia utilizado neste trabalho). De forma similar, tanto o primeiro padrão de litografia

apresentado em vista transversal na Figura 3.14 (a), como o segundo padrão de litografia (que será estudado a seguir) mostram “morros” arredondados de menor largura que as regiões mais finas.

Na Figura 3.15 apresentamos medida TEM BF (200) em (a) e DF (200) em (b). Esta figura é da mesma amostra da Figura 3.14 (a), ou seja, de SiO₂/Si com o padrão de litografia na camada de dióxido, implantada à 600 °C com fluência de $0,8 \times 10^{17}$ C/cm² e recozida à 1250 °C em Ar com 1% O₂. Podemos observar nessa imagem a formação de precipitados de SiC mais intensamente ao longo de todo o “vale” entre os “morros”, observando as regiões com manchas escuras em (a), ou brancas em (b). Estes precipitados estão sendo formados no Si até a profundidade de ~80 nm a partir da interface (região com camada de 110 nm de SiO₂ superficial).

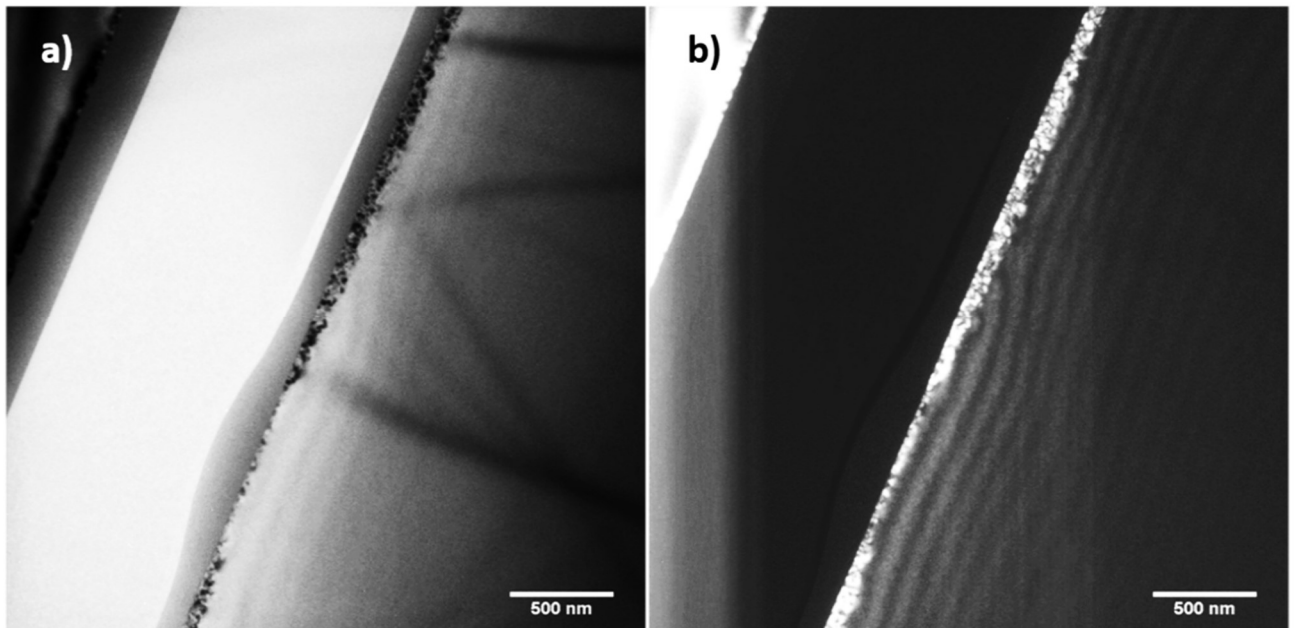


Figura 3.15 – Imagem de TEM, em vista transversal, BF (200) (a) e DF (200) (b) de uma amostra de SiO₂/Si com padrão de litografia 240 nm/110 nm. Esta amostra foi implantada à 600 °C, com fluência de $0,8 \times 10^{17}$ C/cm², e recozida a 1250 °C, por 2 horas, em atmosfera de Ar com 1% de O₂.

Observa-se de fato que a síntese de precipitações de SiC é predominantemente abaixo da área fina de SiO₂, evidenciando que a difusão lateral não ocorreu de uma maneira intensa, visto que abaixo dos morros não se verifica uma formação de precipitados de SiC muito além do término das regiões finas de SiO₂. Isto nos indica que o carbono é pouco móvel no Si, em comparação com sua mobilidade no SiO₂, observado no estudo anterior (descrito seção 3.1 deste mesmo capítulo) da síntese de SiC em função da espessura da camada de SiO₂. Na primeira parte dessa tese, observamos que o carbono foi bastante móvel no dióxido de silício, sendo capaz de migrar de uma região distante de pelo menos ~100nm de profundidade até a interface SiO₂/Si (amostra que tinha 240 nm de SiO₂ superficial). Além disso, os resultados de perfilometria de C por ERDA (seção 3.1.3 e 3.1.4) indicam que o carbono foi atraído para interface (principalmente no caso da amostra de 240 nm de SiO₂).

Na Figura 3.16 temos em (a) novamente a medida da amostra de SiO₂/Si implantada à 600 °C com dose de $0,8 \times 10^{17}$ C/cm² e recozida a 1250 °C durante 2 horas. A Figura 3.16 (b) é uma imagem de alta resolução (HRTEM) da região do quadrado vermelho em 3.16 (a), onde a linha tracejada indica a orientação dos planos (001) que estão paralelos à interface SiO₂/Si. Nela percebe-se a formação de precipitados de SiC com orientações diversas. A formação de uma camada de SiC ainda não era esperado, visto que a fluência de implantação ainda é muito pequena. No entanto, também não era esperado precipitados com uma tendência de estrutura hexagonal e desorientados da matriz Si, como é visto na imagem de alta resolução da Figura 3.16 (b).

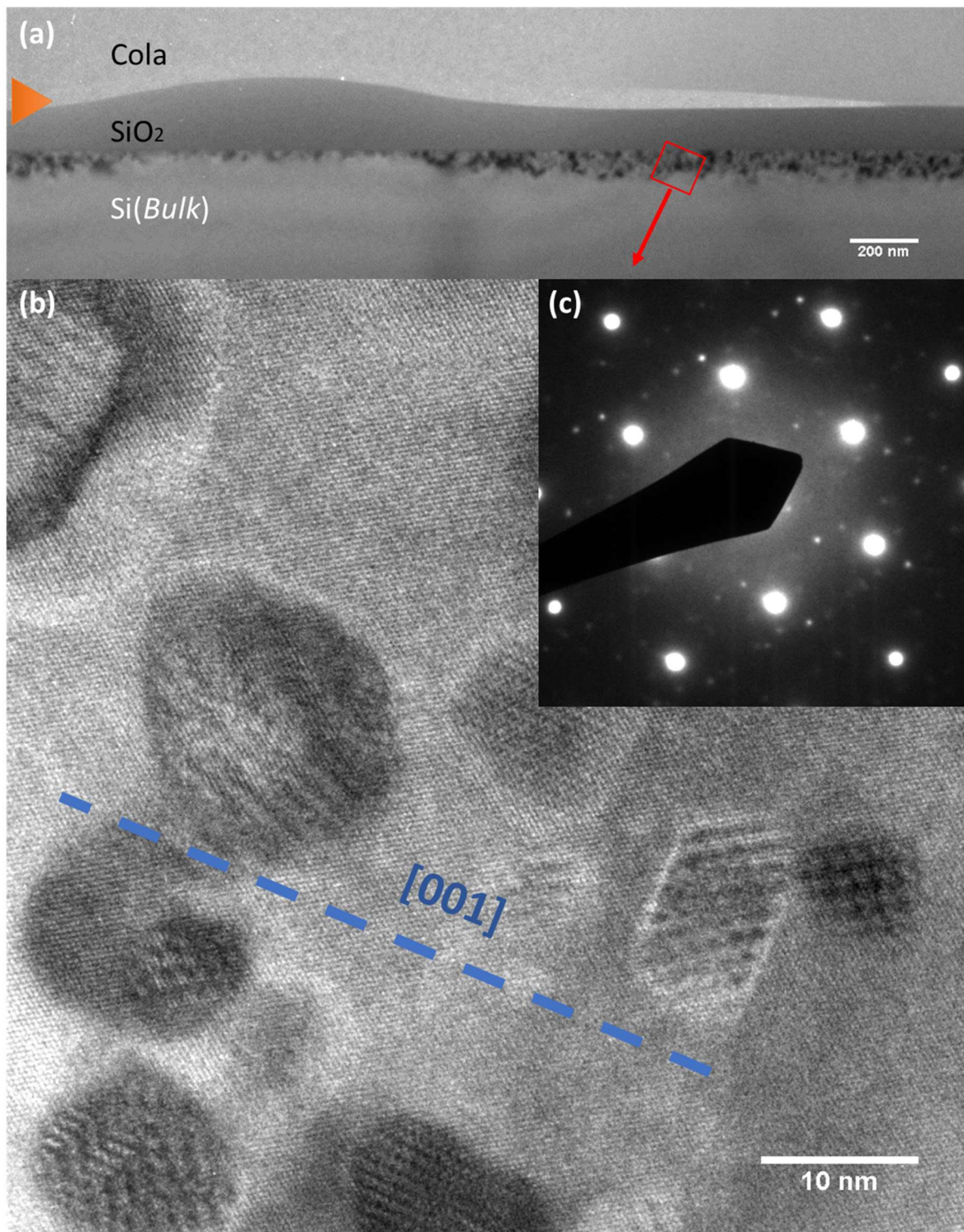


Figura 3.16 – (a) Imagem TEM e (b) HRTEM, ambas em vista transversal, da amostra de SiO₂/Si com padrão de litografia 240 nm/110 nm. Esta amostra foi implantada à 600 °C, com fluência de $0,8 \times 10^{17}$ C/cm², e recozida a 1250 °C, por 2 horas, em atmosfera de Ar com 1% de O₂. Na figura (a) temos uma micrografia de toda região da amostra mostrando a ocorrência de precipitados de SiC abaixo da capa de SiO₂. Em (b) temos uma HRTEM, magnificada da área quadrada vermelha em (a), demonstrando o SiC sintetizado abaixo da camada fina de SiO₂. E em (c) temos o SAD da região abaixo da área fina de SiO₂ (110 nm).

O SAD da Figura 3.16 (c) é da mesma região que a Figura 3.16 (b). A sua indexação é relativamente complexa, pois existem pontos de dupla difração e possivelmente devido a precipitados com uma estrutura hexagonal. É muito diferente daqueles obtidos na síntese com óxido de espessura contínua de 100 nm de SiO₂ que demonstravam uma síntese cúbica de SiC epitaxial ao substrato Si [34].

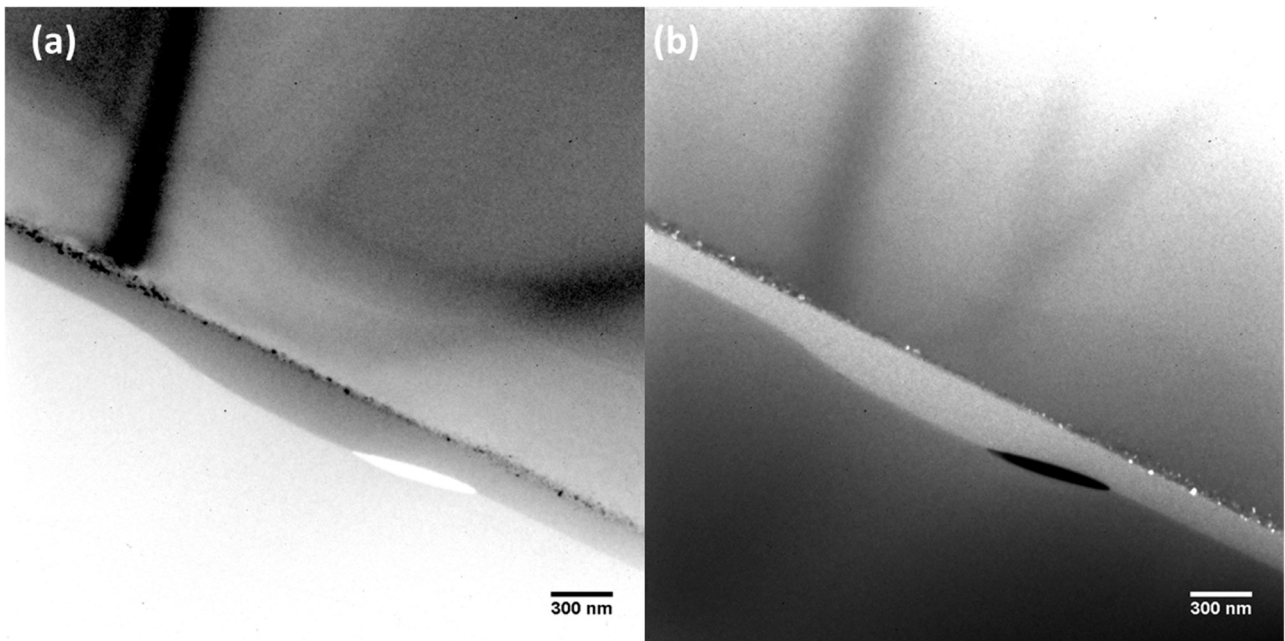


Figura 3.17 – Imagens TEM (a) BF (200) e (b) DF (200), em vista transversal, de uma amostra de SiO₂/Si, com padrão de litografia 240 nm/110 nm. Esta amostra foi implantada à 600 °C, com fluência de $3,0 \times 10^{17}$ C/cm², e recozida a 1250 °C, por 2 horas, em atmosfera de Ar com 1% de O₂.

A Figura 3.17 (a) e (b) são imagens TEM em vista transversal, BF (200) e DF (200), respectivamente. Essas imagens são de uma amostra implantada até a fluência de $3,0 \times 10^{17}$ C/cm², ou seja, aproximadamente 3,5 vezes maior que a do caso anterior (Figuras 3.15 e 3.16). Percebe-se que, como na amostra que apenas tinha sido implantado com a fluência de $0,8 \times 10^{17}$ C/cm² (Figuras 3.15 e 3.16), observamos uma síntese de precipitados de SiC mais intensa abaixo dos “vales” do que abaixo dos “morros”. Mesmo tendo quase quadruplicado a fluência

(3,5 vezes superior), a densidade de precipitados não aumentou na mesma proporção, pelo contrário, aparenta ser menor em uma simples comparação visual entre as Figuras 3.15 e Figura 3.17.

Na Figura 3.18 (a) temos uma visão da síntese de SiC ao longo do “vale” para a amostra com fluência de $3,0 \times 10^{17}$ C/cm². Ao se comparar essa imagem com a sua análoga de menor fluência (Figura 3.16 (a)), observa-se que não houve a formação de uma camada de SiC, e que, de fato, a densidade de precipitados de SiC aparentemente não aumentou na mesma proporção do aumento de fluência de C implantado, que foi 3,5 vezes maior. A Figura 3.18 (b) é uma HRTEM da região do quadrado vermelho marcada em (a). Nesta imagem de alta resolução podemos observar franjas de Moiré devido a síntese de precipitados de SiC no meio do Si. Através de (b) conseguimos notar algumas regiões de SiC rotacionados, confirmado pelo SAD em (c) que mostra uma tendência à síntese de um SiC cúbico policristalino. Nesse SAD, as linhas tracejadas brancas estão associadas às difrações pelos planos cristalinos do Si, enquanto que as linhas tracejadas laranjas aos planos cristalinos do SiC cúbico. Este SAD foi propositalmente inclinado para favorecer a visualização dos pontos de difração do SiC desalinhados, como os que estão sobre o círculo tracejado laranja (111). No entanto, a presença dos pontos de difração circulados laranjas estão alinhados à matriz Si (pontos de difração circulados em branco), e demonstram que também temos precipitados de SiC cúbico em epitaxia com o Si.

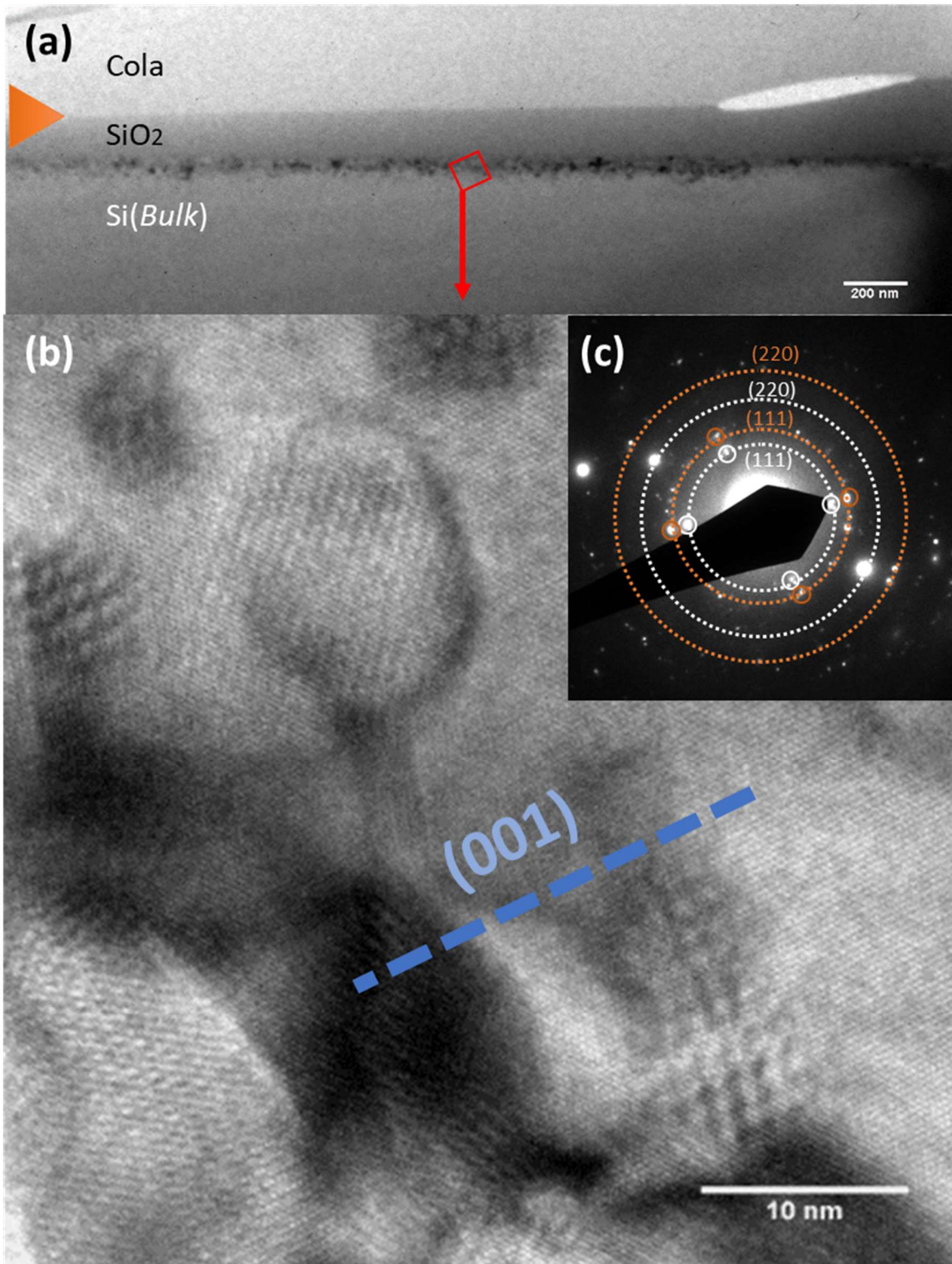


Figura 3.18 – (a) Imagem TEM e (b) HRTEM, ambas em vista transversal, da amostra de SiO₂/Si com padrão de litografia 240 nm/110 nm. Esta amostra foi implantada à 600 °C, com fluência de $3,0 \times 10^{17}$ C/cm², e recozida a 1250 °C, por 2 horas, em atmosfera de Ar com 1% de O₂. (a) é uma imagem BF (200), (b) é uma HRTEM do SiC sintetizado abaixo da região de dióxido de silício fino (110 nm); (c) é um SAD da região contendo precipitados de SiC formados abaixo da área fina do SiO₂ (110 nm).

Na Figura 3.19 temos uma amostra com litografia de 240 nm/110 nm de SiO₂ sobre Si, implantada à 600 °C com uma fluência ainda mais alta, de $4,4 \times 10^{17}$ C/cm², e recozida a 1250°C durante 2h. Em (a) temos uma BF (200) e em (b) uma DF (200) do substrato Si. Tanto pelas imagens em (a) como em (b) desta figura, temos que a síntese de SiC ocorreu ao longo de toda a região de interface SiO₂/Si. Na região abaixo do SiO₂ menos espesso, a síntese aconteceu de forma mais intensa até uma região mais profunda do que na região que havia um dióxido mais espesso. Em (c) e (d), desta mesma figura, temos uma HRTEM do SiC sintetizado na região abaixo dos 240 nm de SiO₂ e da região de 110 nm de SiO₂, respectivamente. Analisando estas HRTEM observamos que em nenhuma dessas regiões ocorre a síntese de uma camada, mas sim a síntese de precipitados de SiC de uma maneira desorientada, em nada se assemelhando as sínteses prévias realizadas em uma camada contínua de 110 nm de SiO₂, onde se obteve uma camada epitaxial de SiC sobre Si [33,34,36,37].

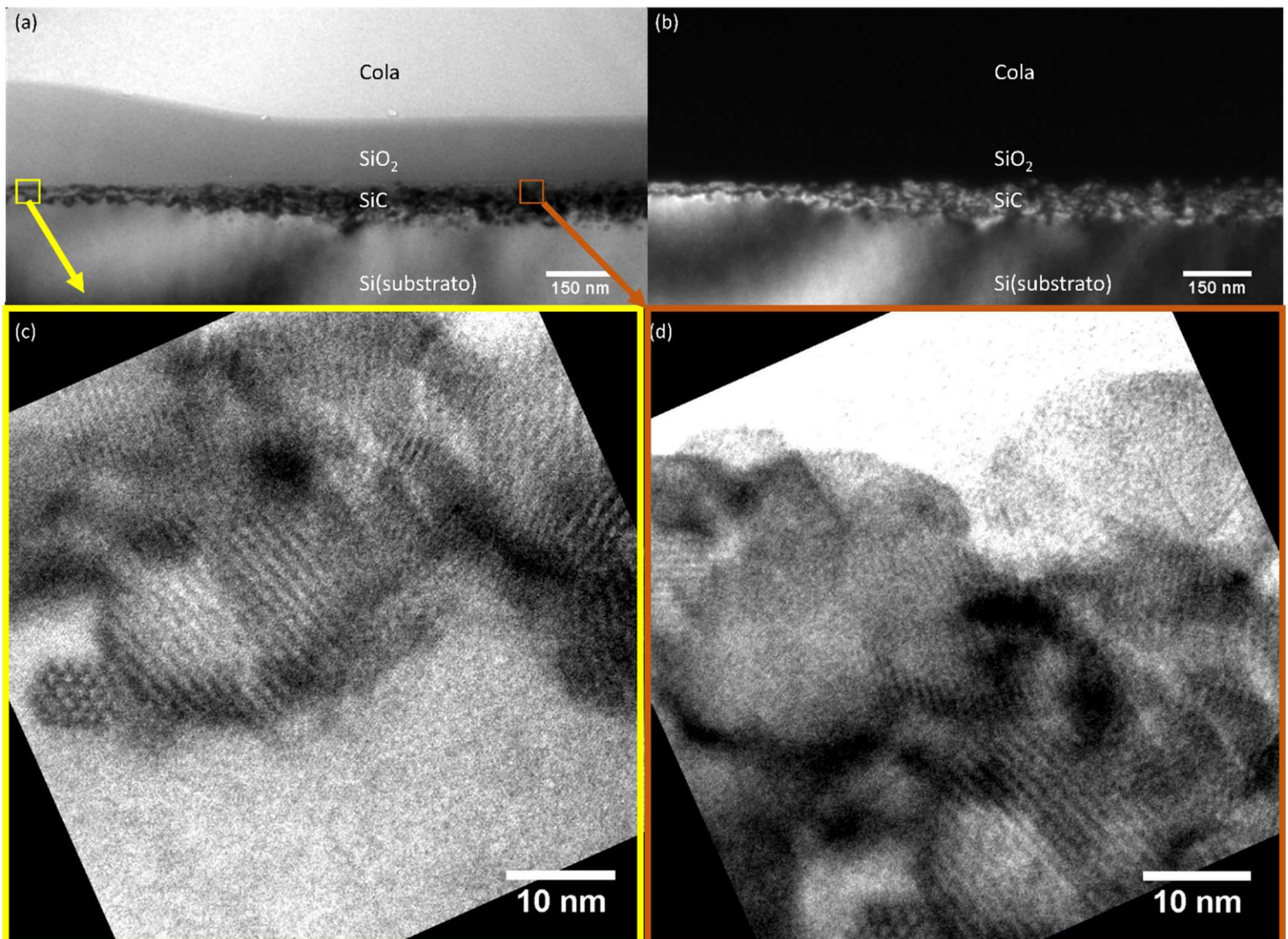


Figura 3.19 – Imagens, em vista transversal, de uma amostra de SiO₂/Si, com padrão de litografia 240 nm/110 nm. Esta amostra foi implantada à 600 °C, com fluência de $4,4 \times 10^{17}$ C/cm², e recozida a 1250 °C, por 2 horas, em atmosfera de Ar com 1% de O₂. (a) mostra imagem BF (200), e (b) uma DF (200) da mesma região. Podemos observar os efeitos da síntese de SiC tanto abaixo da região de SiO₂ fino como abaixo da grossa; tanto (c) HRTEM mostra o SiC sintetizado abaixo da região de SiO₂ fino, e (d) HRTEM mostra o SiC sintetizado abaixo do SiO₂ grosso (240 nm).

Comparando-se a amostra da Figura 3.16 (fluência de $0,8 \times 10^{17}$ C/cm²) com a amostra da Figura 3.19 (fluência de $4,4 \times 10^{17}$ C/cm²), não conseguimos observar em nenhum dos casos, a síntese de camada de SiC abaixo do SiO₂ de 110 nm, apenas regiões com precipitados de SiC. Também não conseguimos encontrar um SAD que demonstrasse uma epitaxia dos grãos sintetizados de SiC com o substrato Si. Observamos que agora no caso dessa fluência mais alta

(5,5 vezes superior a mais baixa fluência), temos um aumento substancial de grãos de SiC sintetizados, e aleatoriamente orientados.

Também é de se salientar que, em nenhum momento observou-se precipitados de SiC dentro do dióxido de silício em todas as amostras em que foram feitas imagens TEM de vista transversal, mesmo para fluências mais elevadas de C, como o caso de $4,4 \times 10^{17}$ C/cm².

Como podemos ver, todas as amostras em que utilizamos o padrão de litografia de regiões de SiO₂ fino (~110 nm), em uma extensão de ~3 μm, separadas de regiões de dióxido grosso (~240 nm) de ~1 μm não apresentaram uma formação de camada de SiC. Este resultado é realmente surpreendente, visto que quando REIS utilizou uma camada contínua de 110 nm de SiO₂ foi sintetizada uma camada de SiC contínua e epitaxial ao substrato, usando uma fluência de $4,4 \times 10^{17}$ C/cm². Aqui, ao utilizarmos um padrão de litografia, com regiões de menor espessura e maior espessura de SiO₂, não conseguimos obter uma camada contínua, apenas grãos de SiC sem epitaxia com o substrato. Este resultado foi obtido mesmo quando aumentamos a fluência para $4,4 \times 10^{17}$ C/cm², uma fluência ~1,5 vezes maior que o necessário para a síntese de uma camada de SiC, para o caso de camada superficial contínua. Logo, podemos observar que existe uma alteração no processo de síntese devido ao padrão de litografia.

Para buscarmos entender as mudanças observadas, produzimos uma amostra com um padrão de litografia de janelas de SiO₂ menos espessas, agora o óxido fino possui ~60 nm de espessura, frente a espessura anterior de 110 nm. Além de mudar a espessura, tivemos que modificar a largura das janelas: regiões de ~3 μm dióxido grosso (~240 nm), separada por uma região de ~3 μm de dióxido fino (~60 nm). Esta amostra foi implantada até uma fluência de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm² à 600 °C, e recozida a 1250 °C durante 2 horas em um fluxo de Ar com 1% de O₂.

As imagens TEM dessa amostra são mostradas na Figura 3.20. Em (a) temos uma imagem BF, e em (b) temos uma DF na mesma região da primeira. Inicialmente, podemos observar uma camada de SiO_2 mais espessa do que o esperado na região onde era para ter ~ 60 nm de SiO_2 . Esse comportamento é explicado devido ao 1% de O_2 utilizado durante o recozimento da amostra por 2 horas, o que acabou oxidando a amostra. Mesmo sendo uma quantidade muito pequena de oxigênio, o longo tempo e a alta temperatura que a amostra é exposta são suficientes para gerar um aumento de ~ 60 nm na espessura da camada utilizada para frear os íons implantados. Isso ocorre porque agora o carbono é implantado dentro do Si, uma vez que o dióxido de silício tem somente ~ 60 nm de espessura durante a implantação. Logo, existe uma camada de Si com pouco carbono, próxima a interface SiO_2/Si do dióxido fino implantado. Este Si próximo a interface acaba por se tornar SiO_2 durante o recozimento a 1250°C , por 2 horas em um fluxo de Ar com 1% de O_2 . Na imagem BF em (b) podemos observar uma região branca referente ao SiC, mostrando que agora temos uma tendência para formar uma camada de SiC muito similar àquela encontrada por REIS ao utilizar uma camada contínua de SiO_2 para síntese. Agora, porém, enterrada no substrato, ~ 25 nm da região interfacial SiO_2/Si . Esse resultado similar também é encontrado ao analisarmos o SAD em (d). Esta medida foi feita na região abaixo do óxido fino, e demonstra que foi sintetizado o SiC epitaxial ao substrato, ou seja, um resultado similar ao encontrado por REIS em seu trabalho utilizando a camada contínua em toda superfície da amostra.

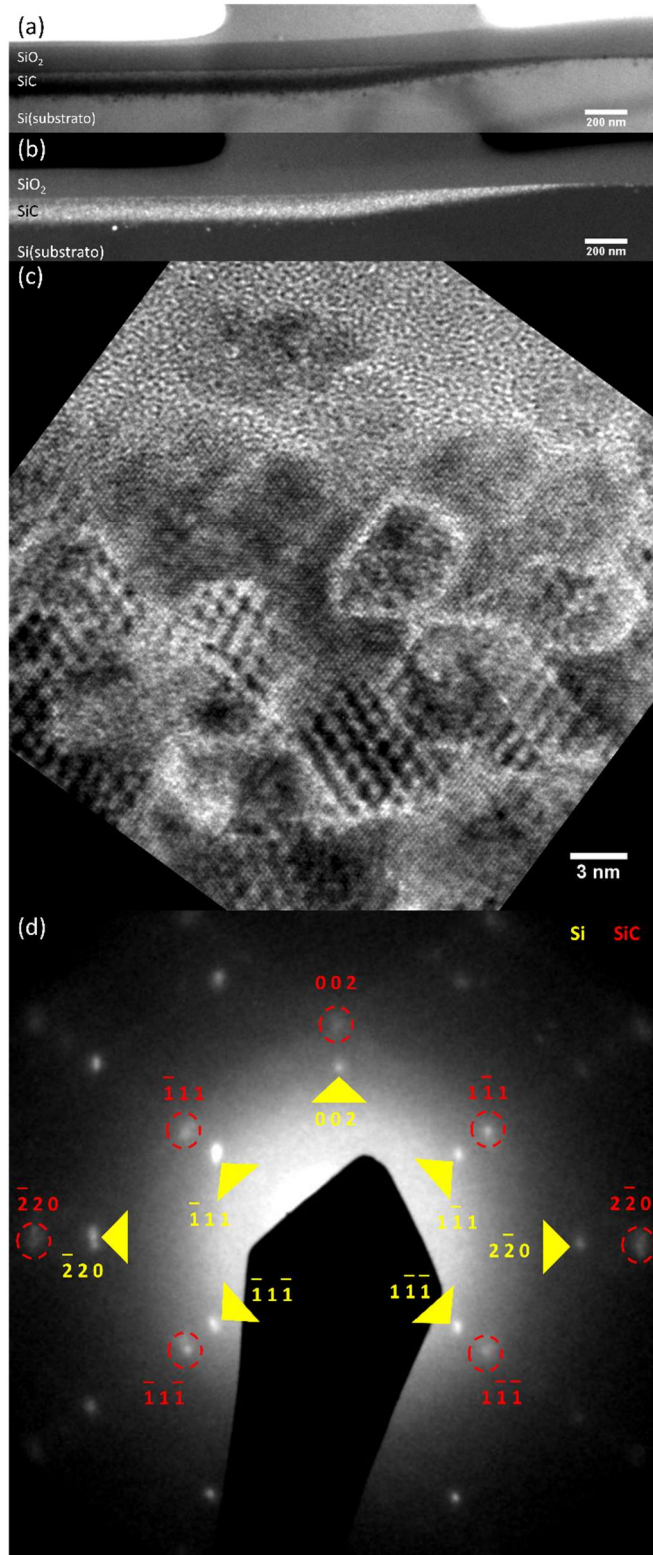


Figura 3.20 – Imagens TEM (a) BF (200) e (b) DF (200), em vista transversal, de uma amostra de SiO₂/Si, com padrão de litografia 240 nm/60 nm. Esta amostra foi implantada à 600 °C, com fluência de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm², e recozida a 1250 °C, por 2 horas, em atmosfera de Ar com 1% de O₂. Em (c) uma HRTEM logo acima do SiC sintetizado, junto a interface SiO₂/Si das regiões de SiO₂ fino; e (d) o SAD das áreas brancas (SiC) em (b), obtida abaixo dos “vales”.

Portanto, de todas as amostras que utilizamos um padrão de litografia, para produzir, alternadamente, regiões de SiO₂ finos e espessos na implantação de C, é possível observar que a formação do padrão de “morros” na camada de SiO₂ muda completamente o mecanismo de síntese de SiC. Nas regiões de dióxido de silício fino (110 nm), esperávamos uma camada contínua de SiC, semelhante a obtida por REIS [34]. Porém, o resultado obtido foi a síntese de precipitados aleatoriamente ordenados.

Ao implantarmos em uma amostra com um mesmo padrão de litografia, porém utilizando uma fluência maior ($4,4 \times 10^{17}$ C/cm²), ainda sintetizamos precipitados de SiC aleatoriamente orientados, e não uma camada contínua e epitaxial. Ou seja, mesmo exagerando a fluência, não conseguimos chegar num resultado similar ao obtido por REIS. Todavia, ao diminuirmos a espessura da camada de SiO₂ das regiões finas para ~60 nm, acabamos implantando C enterrado no substrato Si abaixo destas regiões e, após o recozimento, conseguimos um resultado semelhante ao do caso com a camada contínua de 110 nm de SiO₂.

Abaixo das regiões de dióxido mais grosso (“morros”), encontramos uma menor densidade de precipitados de SiC junto à região interfacial SiO₂/Si. Essa densidade aumenta gradativamente na região de transição para a espessura de dióxido mais fino, até encontrarmos uma densidade máxima de precipitados na região de SiO₂ mais fino, sem formar uma camada contínua de SiC próximo a interface.

Como uma explicação para a síntese de SiC em amostras com o padrão de litografia, acreditamos que a camada de SiC não foi formada devido a uma redistribuição de C dentro do SiO₂, por causa das regiões de SiO₂ espessas, e devido ao SiC sintetizado sobre a interface SiO₂ na região de dióxido fino (110 nm). Na Figura 3.21 esquematizamos um possível modelo.

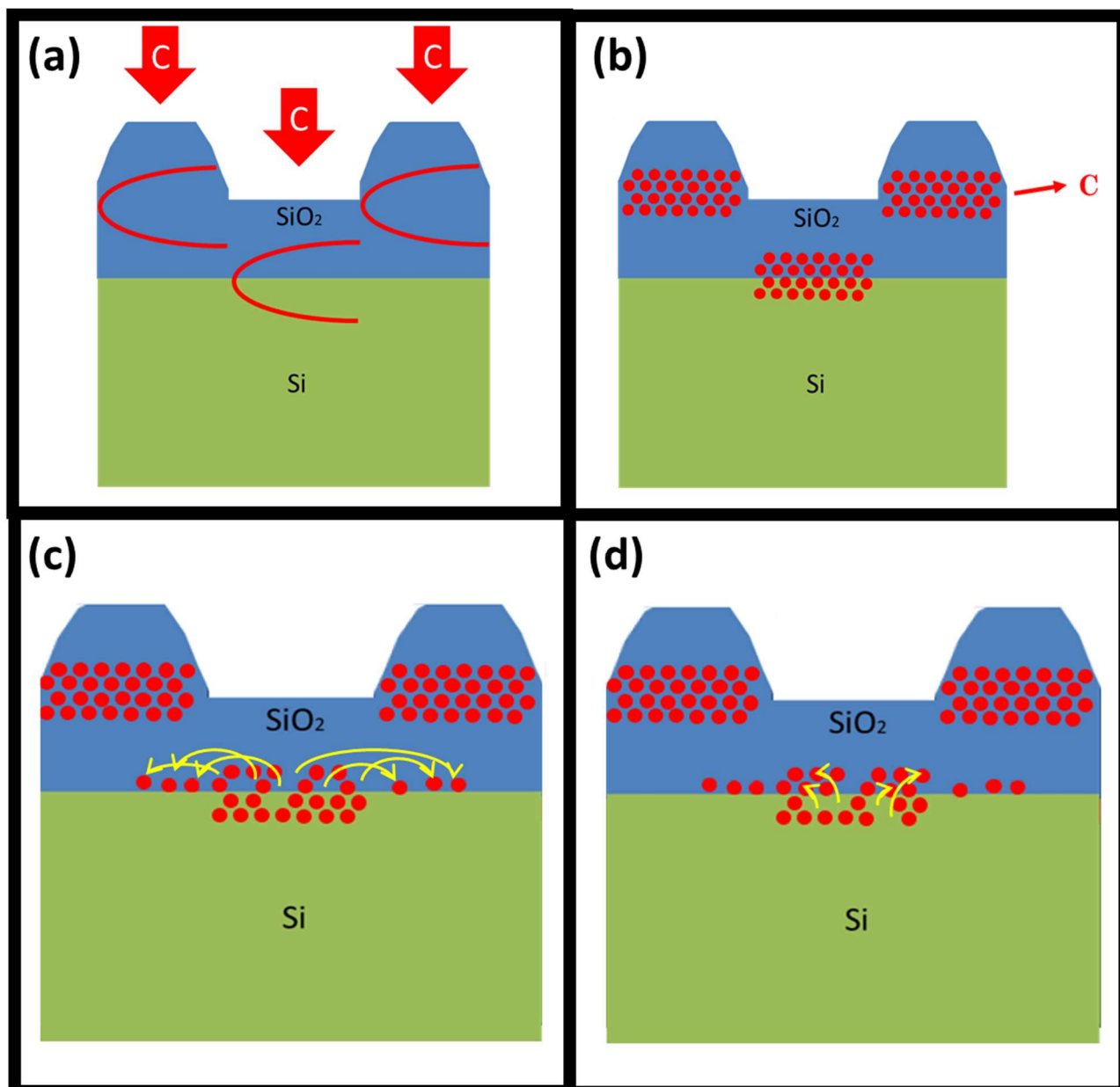


Figura 3.21 – Esquema ilustrativo da explicação da mobilidade do C no SiO₂. Quando (a) utilizamos uma janela 110 nm, separada por óxido espesso de 240 nm de espessura, e implantamos C a 40 KeV, (b) temos a seguinte distribuição de C na capa (bolas vermelhas). Devido a temperatura de implantação e o recozimento, (c) o C no SiO₂ próximo a interface da região da janela acaba se distribuindo para interface SiO₂/Si abaixo do óxido espesso. Por conta da diminuição de C do lado do SiO₂ da interface da janela, (d) o C implantado no Si próximo a esta interface acaba migrando para o óxido, tomando o lugar do C que migrou para região de interface abaixo do SiO₂ espesso. O C implantado no Si danificado pela implantação acaba ficando preso, formando precipitados de SiC no Si.

Como indicado no esquema da Figura 3.21 (a)-(d), acreditamos que o C implantado diretamente no substrato Si abaixo do SiO₂ mais fino (110 nm) migra

deste para a região onde existe SiO₂ espesso (240 nm). Como consequência dessa drenagem de carbono das regiões de SiO₂ mais finos, consegue-se sintetizar apenas precipitados de SiC, e sem uma orientação preferencial. Ou seja, o padrão litográfico promove uma intensa migração de C das regiões cristalinas de Si para as de SiO₂ amorfo. É possível que a força motriz dessa migração de carbono seja a tentativa do sistema de homogenizar a concentração de carbono diluída junto ao lado SiO₂ da interface SiO₂/Si, pois, como no estudo da primeira parte da presente tese (síntese de SiC em função da espessura da capa de SiO₂), o C é muito móvel no dióxido de silício e, não tivemos evidência de sua precipitação no mesmo. Ao que tudo indica, a esperada difusão lateral de C aconteceu pelo SiO₂, e não pelo cristal Si.

Porém, nem todo carbono acaba por migrar para o SiO₂, ficando uma parcela aprisionada principalmente nas áreas de Si mais danificadas pela implantação. Acreditamos que o aprisionamento de C no substrato está diretamente relacionado com os danos balísticos gerados no substrato pelo método de síntese (IBS). Logo, quanto maior a fluência, maior a quantidade de danos balísticos que, por sua vez, aprisiona uma maior quantidade de C (caso de utilizarmos uma camada de 110 nm para o SiO₂ mais fino). Como consequência, a síntese de SiC estaria ocorrendo preferencialmente nas áreas mais danificadas, pois são as que contém uma maior concentração de carbono. O resultado dessa síntese feita a partir das áreas mais danificadas é a perda da epitaxia dos precipitados com a matriz Si.

Quando utilizamos uma camada de SiO₂ mais fina que as demais (~60 nm iniciais), o pico de implantação de C acaba ficando mais dentro do substrato que nos casos de 110 nm de SiO₂ fino. Com isso, após a implantação à 600°C e recozimento a 1250°C, forma-se uma camada enterrada de SiC epitaxial ao substrato de Si. Então, como esse SiC não está em contato direto com SiO₂, o C não consegue migrar intensamente para dentro do dióxido de silício, e,

consequentemente, é utilizado para sintetizar uma camada de SiC similar a observada por REIS.

Como visto ao longo deste capítulo, propomos uma separação do estudo da síntese de SiC por implantação de C, em duas frentes de investigação, chamadas de “Estudo (a)” e “Estudo (b)”. Gostaríamos agora, de finalizar este capítulo de resultados, fazendo uma breve correlação entre os dois estudos apresentados. Essa correlação se aprofunda no capítulo de conclusões.

Ambos estudos são coerentes com uma alta mobilidade do C na capa de SiO₂. No “Estudo (a)”, baseado em capas de espessura uniforme de SiO₂, fomos capazes de avaliar experimentalmente esta mobilidade, pois como vimos, a partir das medidas ERDA, existe uma grande atração do C para próximo da interface, no lado do SiO₂. Já no “Estudo (b)”, onde se obteria uma modulação da concentração de C ao longo da interface SiO₂/Si, consequente dos padrões de áreas finas de SiO₂ produzidos no mesmo por litografia, foi necessário assumirmos que existe uma forte tendência de uniformização da concentração de C no SiO₂ próximo a interface SiO₂/Si. Somente a partir dessa hipótese, fomos capazes de explicar os resultados observados. Por sua vez, esta tendência foi usada para também justificar que o C no Si cristalino, próximo a região de interface, acaba por migrar para o SiO₂, conforme modelo apresentado na Figura 3.21. Então, de forma geral, podemos concluir que os dois estudos acabam por se complementar, onde a alta mobilidade do C observada nas medidas experimentais também foi necessária como hipótese a ser lançada para conceitualmente justificar os resultados inesperados obtidos no “Estudo (b)”.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho realizamos estudos sobre a síntese de SiC, através de implantação de C em SiO₂/Si *bulk*. Este estudo foi dividido em duas frentes de investigação, que são:

- (a) Os efeitos das espessuras da camada de sacrifício de SiO₂ na síntese de SiC. Nesta frente, variamos as espessuras de SiO₂, investigando os efeitos do SiC sintetizado. As espessuras foram de 110, 190 e 240 nm. Para esta parte do estudo, fixamos algumas configurações de síntese, entre elas uma energia de 40KeV para implantação, fluência de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm², temperatura de implantação de 600 °C, e recozimento à 1250 °C por 2 horas em atmosfera de Ar com 1% O₂. Para a análise, utilizamos as técnicas de TEM, RBS/Canalização e ERDA (tanto no substrato como uma perfilometria de C em toda camada de SiO₂).

- (b) Os efeitos de um padrão de litografia na camada de sacrifício de SiO₂, sobre a síntese de SiC na interface SiO₂/Si. O padrão litográfico investigado foi o de regiões mais espessas (240 nm de SiO₂), intercaladas por regiões de “janelas” mais finas (60 ou 110 nm, dependendo do caso investigado). As demais configurações de síntese foram as mesmas de (a) (energia do feixe, temperatura de implantação, e configuração de recozimento), exceto que também variamos a fluência de implantação, entre $0,8 \times 10^{17}$ C/cm² até $4,4 \times 10^{17}$ C/cm², para observar os efeitos na síntese. Para a análise

destas amostras, utilizamos apenas TEM, devido à grande complexidade na interpretação das medidas por feixe de íons nesses sistemas.

Para a primeira frente de investigação, chamada de (a), tivemos por objetivo analisar a qualidade cristalina de SiC sintetizada na região de interface SiO₂/Si, mudando a espessura da camada superficial de SiO₂ e, por consequência, distanciando-a do pico de carbono na implantação no SiO₂. Deste modo, estávamos tentando diminuir os danos balísticos causados ao substrato quando aumentamos a espessura de SiO₂, sem, no entanto, aumentarmos a energia de implantação de C. Assim, esperávamos melhorar a qualidade cristalina da estrutura SiC sintetizada, o que necessariamente não aconteceu.

Através das medidas de TEM e RBS/C, identificamos que a amostra que tinha 240 nm de SiO₂ apresentou um melhor resultado de síntese de SiC junto à interface SiO₂/Si. Para este caso, encontramos uma camada de ~5-7 nm de SiC, epitaxial ao substrato, com $\chi_{\min} \sim 60\%$ obtido por medidas de RBS/Canalização. Este resultado foi o melhor encontrado em relação a todos os trabalhos anteriores. Nos anteriores, foi empregada uma capa de 110 nm de SiO₂, para sintetizar uma camada de ~50 nm de SiC, epitaxial ao substrato de Si. Porém, para este mesmo sistema reavaliado aqui, encontramos um $\chi_{\min} \sim 90\%$.

O resultado encontrado para a capa de 240 nm de SiO₂ foi um tanto inesperado, tendo em vista que apenas 0,3% do carbono implantado atinge diretamente a região interfacial. Ou seja, sem uma migração de C pelo SiO₂, não é possível a formação de uma camada de SiC. Foi discutido e justificado por ERDA que a quase totalidade do carbono que constitui a camada de SiC foi proveniente da migração, para o caso da espessura de capa de 240 nm de SiO₂. Por outro lado, o carbono que constitui a camada de SiC obtida por uma capa de

110 nm de SiO₂, chegou pelo processo de implantação (em torno de 72% do C implantado). Logo, acreditamos que a melhoria na qualidade do SiC da amostra que tinha 240 nm de SiO₂ está ligado a ausência dos danos balísticos da implantação, o que não ocorre no caso da amostra que tinha 110 nm de capa de sacrifício.

Já para amostra que tinha 190 nm de SiO₂, encontramos um resultado aparentemente controverso. Nesta amostra, não encontramos nada parecido com uma camada de SiC formada ao longo da interface SiO₂/Si, mas sim grãos formados dentro de uma região de 20 nm do lado do dióxido de silício, junto à interface, estes sem epitaxia com o substrato. Este resultado foi inesperado, isto porque ~11% do C implantado chega diretamente no substrato, sendo que esperávamos uma qualidade cristalina intermediária do SiC entre aquelas com capa de 110 nm, e o caso ótimo da capa de 240 nm. Para esta amostra de 190 nm, acreditamos que, de maneira similar a amostra de 240 nm de SiO₂, também ocorreu uma grande migração do C para próximo a região interfacial e que, de fato, o principal mecanismo para formar SiC é ainda o de migração e síntese na interface. Porém, diferentemente do ocorrido na amostra com 240 nm de SiO₂, a amostra de 190 nm de SiO₂ sofreu danos balísticos em seu substrato, o que acabou prejudicando a formação de uma camada de SiC de uma maneira inesperada. Em relação aos resultados das medidas ERDA, feitas nas amostras sem sua capa de SiO₂, conseguimos obter a quantidade de C no substrato da amostra das amostras 110, 190 e 240 nm de SiO₂. A quantidade de C medida nas amostras de 190 e 240 nm de SiO₂ tinham, respectivamente, 52% e 40% de C, em relação a da amostra de 110 nm de SiO₂. Esse resultado claramente evidência que ocorreu uma intensa redistribuição de C pela capa de SiO₂ durante a implantação à quente e recozimento, tendo em vista a baixa quantidade de C implantado diretamente nas amostras de 190 nm de SiO₂ (apenas 11% no substrato) e de 240nm de SiO₂ (menos de 1%). Já para amostra de 110nm de

SiO₂, 72% de C é implantado diretamente no substrato. Logo, a explicação para encontrarmos uma quantidade de C substancialmente semelhante para as amostras com capa de 190 e 240 nm de SiO₂, é que a fonte principal de C para a síntese de SiC é baseada na migração de C para a interface SiO₂/Si, seguida de nucleação de SiC na mesma. Deste modo, para amostra de 240 nm de SiO₂, conseguimos obter um SiC de melhor qualidade devido a reconstrução interfacial da estrutura cristalina sem danos balísticos. Com isso, a qualidade cristalina do SiC sintetizado acaba por ser aprimorada. Porém, mesmo com menos danos que a de 110 nm e com parte do C já presente no substrato da amostra, a síntese a partir da capa de 190 nm de SiO₂ foi a pior qualidade entre as três espessuras de SiO₂. Acreditamos que, devido aos danos balísticos gerados pelo processo de síntese, a qualidade do SiC obtido foi inferior. Como o processo de migração de C para interface ainda o dominante, conclui-se que este mecanismo é muito mais sensível aos danos balísticos que a síntese por implantação direta de C.

Já os resultados de perfilometria de C, obtido de medidas ERDA ao longo da capa superficial de SiO₂ de cada amostra, também comprovam a migração de C no SiO₂. Analisando os resultados da amostra de 190 nm de SiO₂, vimos que existe um deslocamento da concentração de C para próximo da interface. Esta migração é mais evidente para a amostra de 240 nm de SiO₂, onde detectamos uma segregação de C próximo ao pico de implantação, e seu acúmulo junto a região interfacial. Logo, diante de todos estes resultados para o método de síntese (a), chegamos à conclusão que basicamente o processo de síntese ocorre por dois mecanismos. O primeiro está relacionado com a implantação direta de C, onde a síntese de SiC ocorre em centros de nucleação paralelos ao longo da região implantada de Si. O segundo mecanismo de síntese é devido a migração de C para interface, seguida de uma nucleação de SiC sobre a mesma, se assemelhando em parte a uma frente de recristalização que avança para o SiO₂ à medida que carbono suficiente se agrega a interface. Pelos

resultados da síntese de SiC na amostra de 190 nm de SiO₂, onde os dois mecanismos de síntese atuam na interface, porém o de migração é o dominante, percebe-se que o segundo mecanismo é muito sensível aos danos balísticos, pois grãos de SiC foram aleatoriamente formados, mesmo com uma danificação em torno de 10 vezes menor do que àquela da implantação no substrato 110 nm de SiO₂. Já na amostra que tinha 240 nm de SiO₂, onde ocorreu praticamente apenas o processo de migração de C para interface, não temos os danos balísticos na amostra com 240 nm de SiO₂, e a qualidade cristalina do SiC obtido foi a melhor das 3 espessuras utilizadas.

Para a segunda frente de investigação, chamada de (b), implantamos C em regiões localizadas da amostra, onde tínhamos as “janelas” de óxido fino, enquanto nas outras regiões mais grossas de SiO₂, a implantação de C direta foi muito reduzida. Acreditávamos que, ao fazer o processo de implantação a quente e, recozendo a amostra usando altas temperaturas, uma parte do C implantado no Si iria migrar para o Si abaixo do dióxido de silício grosso. Deste modo, nessas regiões onde o C chegaria apenas por difusão lateral, teríamos um SiC de melhor qualidade do que o SiC obtido por implantação direta de C. Porém, como relatado, os resultados obtidos foram totalmente diferentes dos esperados inicialmente, e não conseguimos observar esta difusão lateral de C, como esperávamos, por regiões cristalinas de Si *bulk*.

Nas amostras com espessuras de dióxido de 240 e 110 nm, abaixo das regiões com espessura de 110 nm de SiO₂, onde o C foi implantado diretamente no substrato (próximo da região interfacial SiO₂/Si), esperávamos obter uma camada de SiC epitaxial ao substrato, como nos trabalhos anteriores. Porém, para nossa surpresa, ao invés de encontrarmos uma camada, obtivemos precipitados de SiC, aleatoriamente orientados. Este resultado foi encontrado para as três fluências utilizadas ($0,8 \times 10^{17}$ C/cm², 3×10^{17} C/cm² e $4,4 \times 10^{17}$ C/cm²), onde a diferença entre estas foi apenas a quantidade de precipitados de SiC,

proporcionais a fluência utilizada. Para este caso, acreditamos que devido o padrão de litografia, o C tenha migrado dessas regiões em direção as regiões onde se tinha uma espessura maior de SiO₂. Acreditamos que a força motriz para a retirada de C das áreas cristalinas de Si, em direção ao SiO₂, é a busca do sistema pela uniformização da concentração de C no SiO₂. Logo, como percebemos, o C acaba por ser muito móvel no SiO₂.

Porém, ao utilizarmos uma camada de SiO₂ menos espessa na área fina do padrão de litografia, no caso 60 nm de SiO₂ e, mantendo os 240 nm de SiO₂ na área grossa, retornamos à síntese de uma camada epitaxial de SiC. Neste caso, acabamos implantando quase todo C enterrado no substrato de Si. Para esta amostra, bastou usarmos a fluência de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm² para voltarmos a observar a síntese de uma camada de SiC, epitaxial e enterrada no substrato. Logo, devido o aumentarmos a distância entre o SiC e a região interfacial, acreditamos que o C não conseguiu difundir apreciavelmente para o SiO₂, como visto anteriormente ao usarmos 110 nm de SiO₂ na região de óxido fino. Com isso, a camada de SiC é formada com as elevadas temperaturas de implantação e recozimento.

Analisado o motivo da migração de C implantado no Si próximo a interface, ainda restou a dúvida sobre o motivo dos precipitados terem sido formados no Si próximo a interface. Pensamos que, devido aos danos balísticos no substrato, característicos deste método de síntese, uma parte do C acaba não migrando por conta das regiões danificadas, formando assim SiC não epitaxial em relação ao substrato. E quanto maior a quantidade de C implantado, maior a quantidade de danos gerados ao substrato, o que possibilita uma maior quantidade de C que está sendo implantado ficar preso nessa região, produzindo mais grãos de SiC desalinhado com a matriz Si.

De maneira geral, mesmo os resultados da frente de investigação (b) (amostras com padrão de litografia) sendo muito inesperados e não mostrando

a migração lateral de C para regiões sem implantação direta de C no cristal Si, eles acabam por fortalecer nossa teoria de mobilidade do C dentro do SiO₂. Isso porque esperávamos que, pelo menos, formasse uma camada de SiC similar ao encontrado no trabalho onde utilizou-se uma camada de 110 nm de SiO₂ sem padrão de litografia. O conjunto dos resultados está mais coerente para que uma difusão lateral de C tenha ocorrido pelo SiO₂ junto a interface.

Apêndice 1 – Artigo relacionado a tese

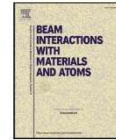
Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B 445 (2019) 34–40



Contents lists available at ScienceDirect

Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/nimb



Ion beam synthesis of SiC on Si toward the radiation damage free limit

E. Ribas^{a,b}, H. Boudinov^a, R.L. Maltez^{a,*}



^aInstituto de Física, Laboratórios de Microeletrônica e Implantação Iônica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre 91501-970 RS, Brazil

^bInstituto Federal Sul-rio-grandense (IFSul), Charqueadas 96745-000 RS, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Silicon Carbide synthesis
Carbon ion implantation into silicon
Transmission Electron Microscopy
Rutherford Backscattering Spectrometry
Channeling
ERDA

ABSTRACT

Transmission Electron Microscopy (TEM), Rutherford Backscattering Spectrometry in random and aligned to Si 001-channel direction, and Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) techniques were employed to characterize SiC structures obtained by Ion Beam Synthesis. C⁺ ions at 40 keV were implanted up to a fluence of $2.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ into a (001) Si substrate capped by a SiO₂ layer. Samples with SiO₂-cap thicknesses of 110, 190 and 240 nm were compared. For the first two of them, 72% and 11% of C⁺ ions, respectively, are directly implanted into the Si substrate, however, for the later, no carbon directly reaches the substrate. C⁺ implantation was performed with samples held at 600 °C and, afterwards, they were annealed at 1250 °C for 2 h under a flux consisting of a mixture of 99% Ar and 1% O₂. ERDA demonstrates that C redistribution occurs in the 240 nm SiO₂-cap and TEM, Selected Area Diffraction and Channeling revealed an almost continuous cubic and epitaxial SiC layer of about 5–7 nm on the Si surface. This SiC nanolayer presented the optimum crystalline quality, from the standpoint of HRTEM imaging and Channeling results. This synthesis was exclusively based on C migration to the SiO₂/Si interface, followed by SiC nucleation during interfacial reconstruction of the crystal structure. The improved quality is justified because the interface is not affected by any implantation damage. On the other end, the synthesis by using the 110 nm SiO₂-cap is obtained by direct C inclusion into the Si structure, but also results in epitaxial SiC. The 190 nm SiO₂-cap showed, however, a strong regression in the quality: it revealed misaligned grains of SiC immerse in an amorphous narrow layer. Two distinct mechanisms are responsible for SiC synthesis, depending on the cap-layer thickness, and the influence of the radiation damage for each is discussed.

1. Introduction

Silicon Carbide (SiC) is an indirect wide band-gap (2.2–3.3 eV) semiconductor able to operate in extreme conditions, which is attractive for applications in high power and high frequency electronics and under radiation exposure environments [1]. It could be also used for the manufacture of blue light-emitting diodes if its low light-emitting efficiency (0.02–0.03%) [2] is compensated by its capability to work at higher current levels.

In addition, SiC basal lattice parameter ($a_{\text{SiC}} = 0.3076 \text{ nm}$) is close to the GaN one ($a_{\text{GaN}} = 0.3189 \text{ nm}$), and it can be employed as substrate for GaN heteroepitaxial growth [3,4]. GaN is also a thermally and chemically stable semiconductor with the advantage of being a direct wide band-gap. However, GaN is usually grown on sapphire which presents a larger misfit (16% compared to 3.5% of the SiC one) and special growing techniques have to be employed [5–11]. SiC also presents a thermal conductivity of about $5 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [1], which is higher than the GaN ($1.3 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$), and much higher than the sapphire one ($0.5 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$), thus is an adequate substrate regarding power devices.

An additional technological challenge would be to obtain GaN devices integrated in a same chip made with the well-established Si technology. One possible way to achieve this is to grow GaN directly on Si(111) [12], where the major difficulties are large difference in thermal expansion coefficients [13] and lattice mismatch (17%) between these two materials. However, another route is to employ a SiC intermediate layer obtained on Si [4,14,15] aiming a subsequent GaN hetero-epitaxial growth on it. This second route would be more addressed to the present work.

In previous reports [16–19] we presented results about synthesis of SiC carried out by $2.3\text{--}4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ carbon implantation into SiO₂/Si and SiO₂/SIMOX structures kept at 600 °C temperature. This is a fluence range lower than the ones (about $3 \times 10^{18} \text{ C/cm}^2$) [20] typically employed in Ion Beam Synthesis (IBS). After a post-implantation annealing at 1250 °C in a flow furnace using a gas mixture of 1% O₂ and 99% Ar, we have obtained ~50 nm of SiC synthesized on Si [16,19] (and also on SIMOX [17,18] structures). In addition, the synthesized SiC layer is on the Si surface after removing the ~110 nm SiO₂ sacrifice cap.

* Corresponding author.

E-mail address: maltez@ifufrgs.br (R.L. Maltez).

<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.02.026>

Received 11 February 2019; Received in revised form 25 February 2019; Accepted 26 February 2019
0168-583X/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

In this work we address to the influence of the SiO₂ sacrifice-cap thickness on the SiC synthesis by using basically the same implantation parameters [16–19] and fixing the C fluence to $2.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. In order to perform this, we have now implanted C into SiO₂/Si systems also with thicker SiO₂-cap layers, namely, 190 nm and 240 nm, in addition to the 110 nm one, standardized previously. Characterization of the resulting structures was done by Transmission Electron Microscopy (TEM), Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), in random and aligned to the Si 001-channel (RBS/C) direction, and Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA). ERDA was employed to obtain the dependence of the C profile on the Si surface after changing the cap thickness.

2. Experimental details

C⁺ ions at 40 keV were implanted up to fluences of $2.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ using the 500-kV ion implanter from High Voltage Engineering Europa (HVEE) of the Ion Implantation Laboratory at the Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). The implanted samples were SiO₂/Si(001) structures with SiO₂ thicknesses of 110, 190 and 240 nm obtained by dry oxidation under O₂ flux at 1100 °C. They were kept at 600 °C during the ion implantation. The carbon low-fluence depth-distribution simulated by SRIM [21] program is a Gaussian like profile with an average projected range of about 135 nm and a FWHM of about 105 nm. Afterwards, the samples were subjected to furnace annealing at 1250 °C for 2 h under a flux consisting of a mixture of 99% Ar and 1% O₂. This is the same procedure employed in previous works [16–19], where it was only used a SiO₂ thickness of 110 nm and which was able to produce a SiC synthesized layer of ~50 nm of [16,19] (and also on SIMOX [17,18] structures).

The structural information was obtained using the JEOL JEM 2010 transmission electron microscope of the Center for Electron Microscopy – UFRGS, operated at 200 kV of acceleration voltage. Cross-sectional specimens were prepared by mechanical polishing and dimpling, followed by ion polishing at shallow angles (~6°). We also performed RBS measurements, under random incidence and also aligned to the [001] sample direction (normal to the surface). These ion beam measurements were carried out with a 1.2 MeV He⁺ beam produced by a 3 MV Tandem accelerator and with samples mounted on a three-axis tilt goniometer which has a precision better than 0.01°. For ERDA measurements it was used a 9.5 MeV silicon beam (Si⁴⁺) which impinges the sample at low incidence angle (73° to the sample normal). The C atoms, recoiled from the sample, were collected by a Si detector at an angle of 32° from the beam direction. A polyester film (mylar) of 5 μm thickness is placed in front of the Si detector to stop the heavier Si⁴⁺ projectiles and recoiled O atoms.

3. Results and discussions

In the following, Figs. 1(a)–(c) and 2(a)–(c) present TEM results measured from samples implanted with 190 and 240 nm SiO₂-cap thicknesses, after annealed at 1250 °C for 2 h. As previously mentioned, the TEM results concerning the thickness of 110 nm are already well documented in previous works [16–19] and will not be presented here but a summary. For the 110 nm case it was obtained a cubic-SiC layer of about 55 nm thick, which contains a high density of extended defects (twins and stacking faults) and also narrow inclusions of amorphous between the crystalline regions. The amorphous inclusions were mainly observed when the implantation fluence was $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ [16], which is much over the minimum required for the SiC synthesis by this procedure. The minimum fluences were estimated as being $2.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ and $2.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, when performed on Si substrate [19] and on the Si overlayer of a SIMOX structure [17,18], respectively. RAMAN characterization [22] demonstrated that the effect of exaggerated C fluencies in our synthesis is to increase the occurrence of the highly stable C–C bonds. These bounds, if formed in excess, are correlated to the formation of amorphous regions [22], thus decreasing crystal quality.

Fig. 1(a)–(b) are cross-sectional TEM micrographs from the sample with 190 nm SiO₂-cap after annealed at 1250 °C, where the surface is at their top (indicated by the arrow heads). Fig. 1(a) and (b) demonstrate grains formed at the SiO₂/Si interface, which was delimited by dashed lines. Fig. 1(c) shows a Selected Area Diffraction (SAD) pattern corresponding to this sample, where the spots of the Si substrate are indicated through the arrow heads (in yellow in the web version) and the additional spots are from the grains. SAD demonstrates that the formed grains do not keep an epitaxial relationship with the substrate, differently to the observed in all our previous works [16–19] where the synthesized SiC structures were completely epitaxial to the Si matrix. In this SAD, however, we can observe a tendency of the extra spots to form rings, where we drew a dashed line on the more evident one (i.e., SiC (111)-ring) to aid its identification (in red in the web version). The measured lattice parameter obtained from this SiC (111)-ring is of about 0.432 nm, which is in good agreement with the cubic phase of SiC [23] ($a_{\text{SiC}} = 0.436 \text{ nm}$).

The micrographs in Fig. 1(a) and (b) were taken close to a two beam condition for the (220) planes of the Si structure, but also trying to enhance the particular SiC 111 ring sector (i.e., the diffraction noted by the red dashed lines). They are bright field (BF) and dark field (DF) taken from a same area. The DF one was obtained using a larger objective aperture to select diffracted spots from the (111) ring sector as much as possible. In this DF configuration SiC grains that are diffracting in that sector will be white on the DF image as shown in Fig. 1 (b).

Fig. 2(a)–(b) are cross-sectional TEM micrographs from the thicker SiO₂-cap (240 nm) after annealed at 1250 °C, where the surface is at their top (indicated by the arrow heads). They are, respectively, bright field (BF) and dark field (DF) images taken from a same sample area. These figures demonstrate a different structure formed at the interface (delimited by dashed lines): some grains can still be seen in the BF image [Fig. 2(a)] but strongly decreased in size; the DF image [Fig. 2(b)] demonstrates an almost continuous and narrow layer formed at the SiO₂/Si interface. Fig. 2(c) shows a SAD pattern corresponding to this sample, where the spots of the Si substrate are indicated through the arrow heads (in yellow in the web version) and the additional spots are from the synthesized SiC (circled by red dashed lines). SAD has now approached back to the aspect observed in our previous works [16–18]: the synthesized SiC structure is epitaxial to the Si matrix (as demonstrated by the spots in the dashed circles). The measured lattice parameter obtained from the circled spots is consistent to the cubic SiC structure with a lattice parameter of about 0.437 nm. The images in Fig. 2(a) and (b), were now taken close to a two beam condition for the (111) planes of the SiC structure.

The full circles spectra in Fig. 3(a)–(c) are RBS measurements from samples synthesized through a 110 nm SiO₂-cap, 190 nm SiO₂-cap and the 240 nm one, respectively, after annealed at 1250 °C for 2 h. The RBS and RBS/C spectrum for each sample was obtained after removing its SiO₂-cap. In Fig. 3(a), it is also presented a RBS simulation performed by the RUMP code [24] as the continuous line (red in the on-line version). This simulation is for a 55 nm stoichiometric SiC-layer formed on the sample surface. The fact that the simulation is slightly below the experimental data in Fig. 3(a) indicates a synthesized layer for the implanted sample through the 110 nm SiO₂-cap almost stoichiometric (slightly rich in Si). In the RBS spectra in Fig. 3(b) and (c), it is possible to recognize a very minor step on each of them, as compared to the one on Fig. 3(a) (they were signalled with arrows). The minor extension of these steps is coherent with narrow structures formed at the interface as observed by TEM (see Figs. 1(a)–(b) and 2(a)–(b)). A horizontal dashed line was inserted at the beginning-height of the step in the RBS spectrum of Fig. 3(a). This trespass to the adjacent Fig. 3(b) and (c) and shows that, if the minor steps in each was considered due to continuous layers, they would be, respectively, deficient in Si (for the 190 nm SiO₂ case) and almost stoichiometric (for the 240 nm one).

At this point we have to understand the Si lower content observed in the RBS signal for the 190 nm SiO₂-cap. Fig. 1(a) and (b) discard

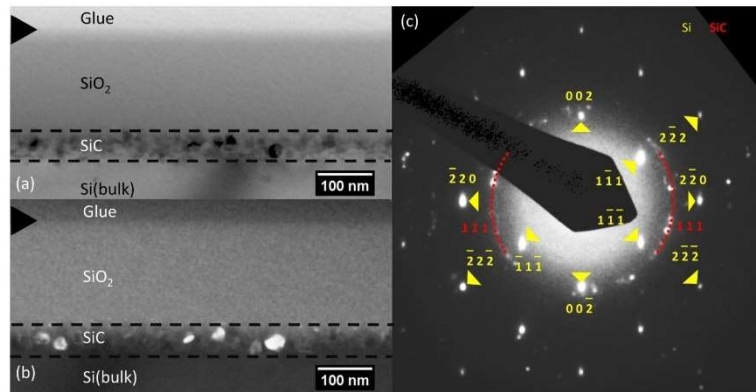


Fig. 1. (a) and (b) are cross-sectional TEM micrographs from the sample with 190 nm SiO_2 -cap after annealed at 1250 °C. They were obtained close to a two beam condition for the (220) planes of the Si structure, i.e., transmitted beam and the Si 220 diffracted-beam, but also trying to enhance the particular SiC 111 ring sector as the one noted by the red dashed line. (a) is the BF 220 image and (b) DF using the SiC-diffracted ring-sector. The arrow head at their left corner indicates the sample surface. (c) SAD pattern of the synthesized SiC structure obtained under the [110] zone axis for the Si substrate. The yellow arrow-heads indicate the Si diffraction-spots, with their respective Miller indices. The dashed circle in red shows the tendency of the diffraction-spots from the SiC grains to form rings. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

formation of a SiC layer but, misaligned grains formed at about the interface. At a rough analysis, formation of SiC grains into Si would result in an RBS spectrum rich in Si, but it was not the feature observed here. To clarify this virtual contradiction we present in Fig. 4(a)–(d) a sequence of TEM cross-section images taken from the 190 nm SiO_2 -cap case: (a) is a low-magnification BF image of this sample (similar to Fig. 1(a)), while (b) to (d) are high-resolution micrographs (HRTEM) taken at different locations along the SiO_2 /Si interface. Fig. 4(a) clearly shows a 170 nm SiO_2 layer (the black arrow-head at its top indicates the

sample surface) followed by about 20 nm narrow layer at about the interface with the Si substrate (indicated by red arrow-heads in the figures (b)–(d); color in the web version only). The majority of the misaligned grains are inside this amorphous narrow layer, which shows a contrast almost identical to the SiO_2 layer. It can be promptly verified in the HRTEM images in Fig. 4(b) to (d) that the interfacial layer is formed by grains of SiC at the SiO_2 side of the SiO_2 /Si interface. This narrow SiO_2 -like layer, with SiC grains inside, artificially appears in the RBS spectrum as a $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ with a deficit in Si content (or $x > 0.5$).

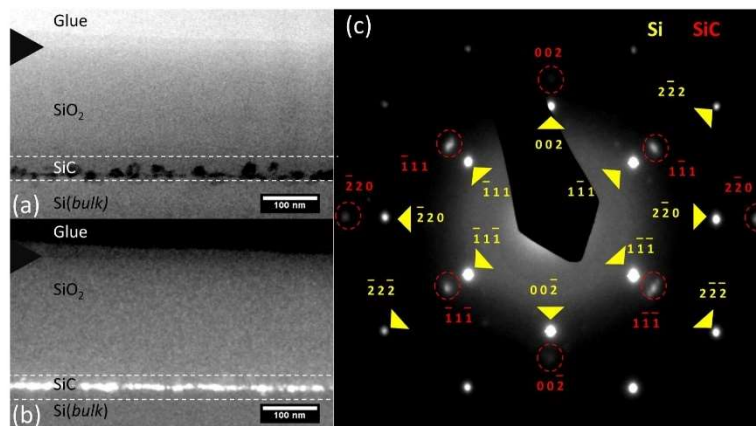


Fig. 2. (a) and (b) are cross-sectional TEM micrographs from the sample with 240 nm SiO_2 -cap after annealed at 1250 °C. They were obtained close to a two beam condition for the (111) planes of the SiC structure, i.e., the transmitted beam and the SiC 111 diffracted-beam. (a) is the BF image and (b) the DF taken from the same area. The arrow head at their left corner indicates the sample surface. (c) SAD pattern of the synthesized SiC structure obtained under the [110] zone axis for the Si substrate. The yellow arrow-heads indicate the Si diffraction-spots, with their respective Miller indices, and spots inside the red dashed-circles are from the synthesized SiC structure. Note that SAD pattern returned back to the aspect observed in our previous works [16–19]: the synthesized SiC structure is epitaxial to the Si matrix – the spots in the dashed circles replicate and are aligned to the Si spots. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

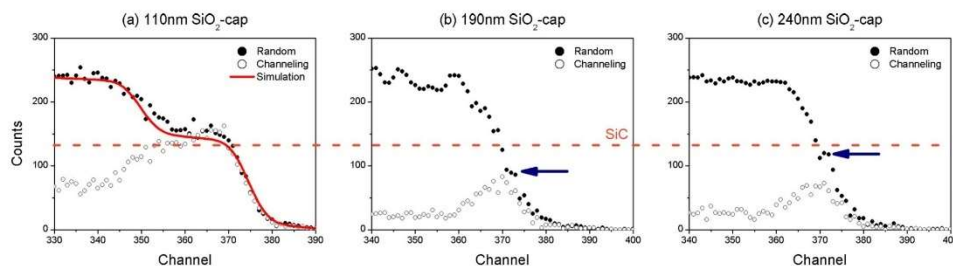


Fig. 3. RBS (solid circles spectra) and RBS/C (open circles spectra) measurements of samples implanted with 2.8×10^{17} C/cm² at 600 °C through: (a) 110 nm SiO₂-cap; (b) 190 nm SiO₂-cap; and (c) 240 nm SiO₂-cap. In (a), it is also presented a RBS simulation for a 55 nm-thick stoichiometric-SiC performed by the RUMP code [24] as the continuous red-line. It was inserted a continuous horizontal dashed-line in red, which trespasses to all figures, to reference the spectrum height associated to the stoichiometric SiC. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

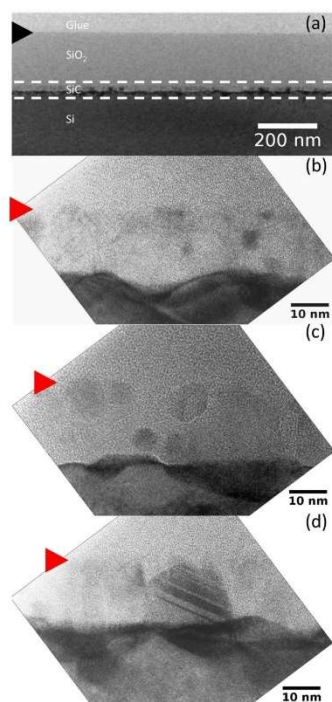


Fig. 4. (a) Lower magnification cross-sectional TEM micrograph taken under BF 220 from the sample with 190 nm SiO₂-cap after annealed at 1250 °C. The arrow head at the left corner indicates the sample surface and the region in between the dashed lines is the SiO₂/Si interface one where SiC grains were formed. (b)–(d) HRTEM cross-sectional micrographs taken at different locations along the SiO₂/Si interface of this sample. The misaligned grains are within of a narrow amorphous layer (~20 nm), which shows a contrast almost identical to the SiO₂ layer (red arrow-heads indicated the beginning of this narrow layer). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

On the other hand, RBS spectrum in Fig. 3(c) reveals an almost stoichiometric SiC layer. This is coherent with the DF image of this sample presented in Fig. 2(b), which shows almost continuous and narrow SiC layer formed at the SiO₂/Si interface, and with its SAD [Fig. 2(c)], showing epitaxial relation of the layer to the Si bulk. This abrupt change in the formed structure, as increasing the SiO₂-cap thickness from 190 to 240 nm, is also confirmed by analyzing the following HRTEM images. Fig. 5 (a) and (b) were taken from the 240 nm SiO₂-cap case: (a) is a HRTEM showing a 5–7 nm SiC layer on the Si surface (region in between yellow dashed-lines, where the sample surface is on the up side), and (b) is a higher magnification HRTEM from the square draw in Fig. 5(a). In Fig. 5(b) we have measured and identified the lattice parameters for the (220), (200), and (111) cubic-SiC planes as, respectively, 0.155, 0.205, and 0.237 nm, in good agreement with the expected ones [23]: 0.154, 0.218, 0.252 nm. Fig. 5(b) also demonstrates the epitaxial relationship with the Si substrate as already revealed by the SAD pattern [Fig. 2(c)]. In Fig. 5(a) we can observe the occurrence of stacking faults in the layer (as the ones indicated by the white arrow-heads) and also SiC inclusions in the Si substrate as clearly revealed by the presence of Fresnel patterns in the Si side of the interface (penetrating until the depth of about 8 nm). The observed fringes are the ones perpendicular to the 022 Δg vector, thus, from their spacing, we can obtain the 022 lattice parameter of the crystal inclusion [25] as 0.770 nm (0.778 nm expected). This again confirms the SiC structure.

It is remarkable the improvement in the SiC structural quality when using the 240 nm SiO₂-cap [Fig. 5(a) and (b)], as compared to that using the 190 nm one [Fig. 4(b)–(d)]. The structural quality was improved also regarding to those verified in our previous works [16–19], where we had the concomitant formation of a much higher density of stacking faults and also amorphous inclusions in between the SiC crystalline regions. This improvement is also confirmed by Channeling measurements through the χ_{\min} parameter (ratio between channelled to the random spectra heights). Fig. 3(a)–(c) also present Channelled spectra (RBS/C) (open circles curves) obtained with the beam aligned to the 001-Si direction. As can be observed, when using SiO₂-cap thickness of 110, 190 and 240 nm, the measured χ_{\min} values are, respectively, 90%, 80% and 60%. However, we have to observe that the χ_{\min} parameter is accurate for layers only (or for SiC precipitates in amorphous as observed for the 190 nm SiO₂-cap), but not for SiC precipitates into Si crystal. Since the structure obtained using the 240 nm SiO₂-cap is at the limit of a layer formation, it has to be considered just as a good indicative of the quality improvement of this synthesis, in accordance to what it was observed on the TEM analysis.

In a first view, the observed structural differences seem contradictory: the synthesized SiC shows better quality, and it is epitaxial to the substrate, as using the SiO₂-caps thicknesses of 110 nm and 240 nm,

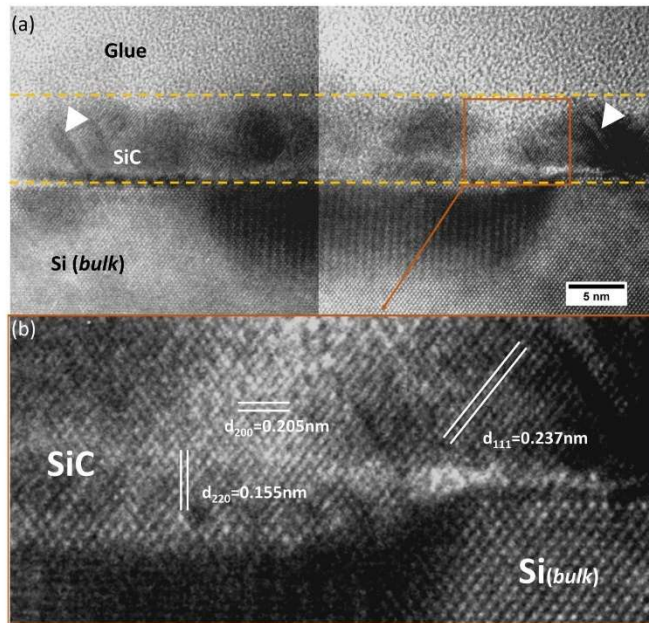


Fig. 5. HRTEM cross-sectional micrographs taken from the 240 nm SiO₂-cap sample after annealed at 1250 °C. (a) In between the yellow dashed-lines is observed a 5–7 nm SiC layer epitaxial to the Si substrate (the sample surface is on the up side). (b) is a higher magnification from the square draw in Fig. 5(a) which reveals the lattice contrast of the (220), (200), and (111) cubic-SiC planes. In (a) some stacking faults in the SiC layer were indicated by white arrow heads. Fresnel patterns in the Si side of (a) can also be observed, which demonstrates SiC regions penetrating about 8 nm into the Si substrate. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

but the structure is severely degraded and randomized for the intermediate thickness of 190 nm. It demonstrates that the resulting system is very susceptible to the thickness of the SiO₂-cap, or location of the SiO₂/Si interface.

The carbon low-fluence depth-distribution simulated by SRIM [21] program is a Gaussian like profile with an average projected range of about 135 nm and a FWHM of about 105 nm, as schematically displayed in Fig. 6 (full inverted-triangles, in blue at on-line version). The vertical dashed lines in the Fig. 6 (from left to right) locate the SiO₂/Si interface positions for SiO₂-cap thicknesses of 110, 190 and 240 nm. As illustrated in the figure, if this low-fluence depth-profile was valid for high-fluence C ion-implantation, we would have: for the 110 nm SiO₂-cap – about 72% of the carbon atoms implanted in the Si side (interface slightly ahead of the carbon distribution peak); for the 190 nm SiO₂-cap – about 11% of carbon ions would reach the Si substrate; and, for the 240 nm SiO₂-cap, less than 0.3% of the implanted carbon ions would reach the Si substrate.

An approach for the present synthesis would be to consider three nucleation fronts: i) at the peak of the implanted carbon distribution; ii) at the SiO₂/Si interface and, iii) parallel nucleation centers in the Si side. Although iii) is not a front strictly speaking, our previous works [16–19] has demonstrated that it is the dominant process for the case of the 110 nm SiO₂-cap. We have documented [22] that the process iii) is very susceptible to the implantation damage and also to the excess of the carbon. In the present work, however, process iii) is supposed to be less important since the fraction of C atoms directly implanted into the Si for the 190 nm and 240 nm SiO₂-cap cases are substantially lower, 11% and 0.3%, respectively. Thus, processes i) and ii) play a more important role in the present situation. However, the fact that, by TEM, we have not observed SiC nanoparticles being formed in about the peak of the implanted-C distribution, i.e., about the middle of the 240 nm SiO₂-cap (and neither for 190 nm one), allow us to conclude we need to

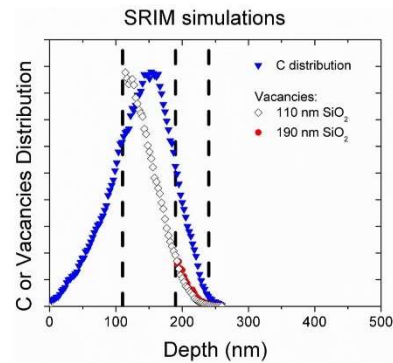


Fig. 6. SRIM simulation for the 40 KeV C implantation into a 26 nm SiO₂ layer. Vertical dashed lines locate (from left to right) the SiO₂/Si interface positions for SiO₂-cap thicknesses of 110 (previous works), 190 and 240 nm. The gaussian-like profile (blue inverted triangles) is the theoretical C distribution for a low fluence implantation. The curves drawn by open-diamonds and red full-circles symbols are the distributions of vacancies generated in the Si substrate for the 110 nm SiO₂-cap and for the 190 nm one, respectively. Both estimated by SRIM full cascade simulations. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

consider here only the process ii), i.e., the SiC nucleation at the SiO₂/Si interface.

Fig. 7 presents C profiles obtained by ERDA measurements which quantify C atoms recoiled from the sample. The ERDA spectrum for

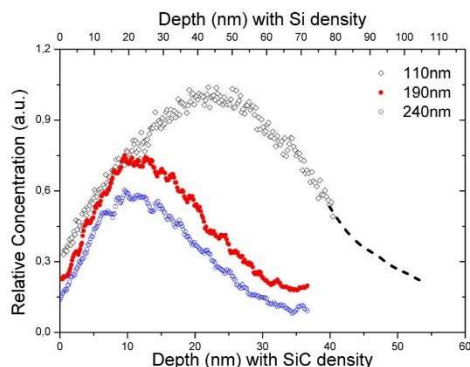


Fig. 7. ERDA results for the C depth profile in the surface region of the samples. Spectra are after synthesis performed with SiO_2 -cap thicknesses of 110 nm (open diamonds), 190 nm (full circles – in red in the web version) and 240 nm (open circles – in blue in the web version). A tendency line was drawn for the 110 nm spectrum case on the depth region beyond our depth detection. All samples were etched in HF solution prior the measurements. The scale in the bottom axis is the depth into a pure SiC material while the up-scale would be the depth into a pure Si material. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

each sample was obtained after removing its SiO_2 -cap. The raw-spectra were converted to the depth profiles shown in Fig. 7 by numeric calculations with a self-written code [26]. ERDA measurements were performed on samples implanted with SiO_2 -cap thicknesses of 110, 190 and 240 nm, after their annealing at 1250 °C and etching in HF solution. They correspond, respectively, to the curves with symbols: open diamonds, full circles (in red in the web version), and open circles (in blue in the web version). Since etching was performed, the zero depth in Fig. 7 is about where it was located the previous SiO_2/Si interface.

C redistribution is expected to occur in the SiO_2 at the implantation procedure, due to the sample temperature (600 °C) and high-fluence C implantation, and also at the 1250 °C post-implantation annealing for 2 h (under a flux consisting of a mixture of 99% Ar and 1% O_2). The fact that we have observed a narrow SiC layer on the Si surface when using a SiO_2 -cap as thick as 240 nm indicates that C redistribution indeed occurred and C migrated to the interface SiO_2/Si . This is also evident from the C profiles shown in Fig. 7: it was detected a significant amount of C on the etched sample which used the 240 nm SiO_2 -cap (open circles in Fig. 7), but practically no C was directly implanted to that depth. For this oxide thickness, the ERDA result shows a C amount in the final structure which is about 40% of that measured for the synthesis using the 110 nm SiO_2 -cap (open diamonds).

Another point to consider here is the amount of C in the structure formed by using the 190 nm SiO_2 -cap (full circles), which is 52% of the one using the 110 nm SiO_2 -cap (open diamonds). Thus, from the point of view of migration of C through the SiO_2 , we can conclude that C is very mobile in the SiO_2 oxide: the 50 nm depth-difference between the two cases interfaces (i.e., 190 nm compared to 240 nm cap thicknesses) did not result in a huge difference in the final amount of C accumulated at the interface. Regarding the thickness of the formed structures, these ERDA measurements are not accurate since its depth resolution is about 20 nm, which is higher than the about 15 nm structure thickness observed for the 240 nm SiO_2 -cap (7 nm of the SiC layer combined to about 8 nm of SiC precipitates which penetrates into the Si bulk – see Fig. 5(a)) and about the same order of the structure formed for 190 nm SiO_2 -cap (see Fig. 4(b)–(c)). Also note the huge dependency of the depth scale with calculations considering a SiC material (bottom axis in Fig. 7), which is more accurate, or a Si material with carbon (upper axis in Fig. 7).

Once demonstrated that C can reach the interface in substantial amount even for thicker SiO_2 caps, as 240 nm one, it is then reasonable that this case would result in an improved crystal quality of the synthesized SiC. This because: a) the synthesis is mainly occurring from migration of carbon to the interface, and thus, practically there would not be parallel nucleation fronts in the Si side of the interface; b) SiC nucleation at the SiO_2/Si interface mechanism is the dominant one; and, c) the interface is almost not affected by implantation damage.

The main issue here is, however, to explain why the use of a 190 nm SiO_2 -cap has promoted a regression in the crystal quality, to the point of being even worse than the severely damaged case, i.e., the one using the 110 nm SiO_2 -cap. This seems to be associated to the presence of the implantation damage acting directly on the SiO_2/Si interface. Since now just 11% of the C atoms are directly being implanted into the Si side of the interface, it is reasonable to consider that the SiC nucleation at the SiO_2/Si interface is still much more important than the parallel nucleation centers in the Si side. Also remember ERDA showed little difference between the 240 and 190 nm SiO_2 -cap profiles, which corroborates that, for the 190 nm SiO_2 -cap, a substantial part of C also reached the interface by migration instead of being directly implanted into the formed structure.

The present results seems to indicate that the effect of radiation damage is more critical over the mechanism based on SiC nucleation at the SiO_2/Si interface followed by an interfacial reconstruction of the crystal structure. The implantation damage accumulated in the SiO_2 side of the 190 nm SiO_2 -cap is about 10 times lower than the one accumulated in the SiO_2 side of the 110 nm SiO_2 -cap. It can be seen in Fig. 6 by comparing the integrated areas of the generated-vacancies distributions, as obtained by SRIM full cascade simulations (open-diamonds versus red full-circle area ones). Even with such a lower damage, the final structure was randomized for the 190 nm cap thickness. This because, as going from the 110 nm SiO_2 -cap case to the 190 nm one, the base mechanism for the SiC synthesis has changed. On the former it is parallel nucleation centers of SiC in the Si side, by direct inclusion of the C into the Si structure. On the later, for the 190 nm SiO_2 -cap, it is the nucleation at the SiO_2/Si interface followed by an interfacial reconstruction of the crystal structure.

4. Conclusions

Aiming SiC synthesis, we performed $2.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ carbon implantations into SiO_2/Si structures kept at 600 °C temperature. It was followed by post-implantation annealing at 1250 °C in a flow furnace using a gas mixture of 1% O_2 and 99% Ar. We employed three distinct thicknesses of the SiO_2 sacrifice-cap, namely, 110, 190 and 240 nm, and compared and discussed the final structures with that obtained for the 110 nm one (our previous standard procedure [16–19]). TEM, SAD and Channeling, performed on the structure obtained with the 240 nm SiO_2 -cap, revealed an improved crystalline quality: an almost continuous and epitaxial SiC layer of about 5–7 nm on the Si surface. This nanometric SiC layer demonstrates a much better SiC lattice image and also the lowest χ_{min} parameter (60%), even compared to the ones observed in our previous works where we had employed a 110 nm SiO_2 -cap. However, very few C was directly implanted to that depth. ERDA measurements confirm comparable C amounts in the structures obtained with 240 nm and the 190 nm SiO_2 -caps and corroborates that an intense C redistribution occurred in the SiO_2 side. The SiC synthesis for the 240 nm SiO_2 -cap was exclusively based on C migration to the SiO_2/Si interface, followed by SiC nucleation and interfacial reconstruction of the crystal structure. The improved quality is justified because the interface is almost not affected by implantation damage.

However, for the 190 nm SiO_2 -cap, same set of techniques revealed SiC grains formed within 30 nm of an amorphous region with no epitaxial relation to the Si substrate. It was very different to the observed in all our previous works [16–19] where the synthesized SiC structures were completely epitaxial to the Si matrix. For this case about 11% of

carbon ions reached the Si substrate and the observed regression in the crystal quality, to the point of being even worse than the severely damaged 110 nm SiO₂-cap case, cannot be justified only by implantation damage (which is a factor of 10 lower). We have concluded that the main mechanism of the synthesis for the 190 nm case is the same than the one for the 240 nm SiO₂-cap: nucleation at the SiO₂/Si interface followed by an interfacial reconstruction. However, the main mechanism on our previous works, i.e., 110 nm SiO₂-cap, is the formation of SiC parallel nucleation centers in the Si side due to direct inclusion of the C into the Si structure. Our results demonstrate that the effect of radiation damage is much more critical over the interfacial reconstruction mechanism than the direct C inclusion one.

Acknowledgments

This work was partially supported by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Proc. 303.250/2017-8 e Proc. 140.819/2016-9), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES – Finance Code 001) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

References

- [1] H. Morkoç, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies, *J. Appl. Phys.* 76 (3) (1994) 1363–1398.
- [2] S. Kamiyama, et al., Extremely high quantum efficiency of donor-acceptor-pair emission in N-and-B-doped 6H-SiC, *J. Appl. Phys.* 99 (9) (2006).
- [3] J. Komiya, et al., Stress reduction in epitaxial GaN films on Si using cubic SiC as intermediate layers, *J. Appl. Phys.* 033519 (2006).
- [4] A. Yamamoto, T. Yamauchi, T. Tanikawa, M. Sasase, B.K. Ghosh, Organometallic vapor phase epitaxial growth of GaN on a 3c-SiC/Si(1 1 1) template formed by C + ion implantation, vol. 261, 2004, pp. 266–270.
- [5] K.M. Yu, et al., Formation of diluted III-V nitride thin films by N ion implantation, *J. Appl. Phys.* 90 (5) (2001) 2227–2234.
- [6] S. Nakamura, et al., InGaN/GaN/AlGaN-based laser diodes with modulation-doped strained-layer superlattices grown on an epitaxially laterally overgrown GaN substrate, *Appl. Phys. Lett.* 72 (2) (1998) 211–213.
- [7] A. Sakai, H. Sunakawa, A. Usui, Defect structure in selectively grown GaN films with low threading dislocation density, *Appl. Phys. Lett.* 71 (16) (1997) 2259–2261.
- [8] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, A.A. Yamaguchi, Thick GaN epitaxial growth with low dislocation density by hydride vapor phase epitaxy, *Japanese J. Appl. Phys.*, Part 2 Lett. 36 (7B) (1997).
- [9] K. Motoki, et al., Preparation of large GaN substrates, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 93 (1–3) (2002) 123–130.
- [10] K. Motoki, T. Okahisa, R. Hirota, S. Nakahata, K. Uematsu, N. Matsumoto, Dislocation reduction in GaN crystal by advanced-DEEP, *J. Cryst. Growth* 305 (2) (2007) 377–383 SPEC. ISS..
- [11] K. Motoki, Development of gallium nitride substrates, *SEI Tech. Rev.* 70 (2010) 28–35.
- [12] C.L. Hsiao, L.W. Tu, T.W. Chi, H.W. Seo, Q.Y. Chen, W.K. Chu, Buffer controlled GaN nanorods growth on Si(111) substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 24 (2) (2006) 845.
- [13] C.A. Tran, et al., Growth of InGaN/GaN multiple-quantum-well blue light-emitting diodes on silicon by metalorganic vapor phase epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 1494 (1999) (1999) 1494–1496.
- [14] M. Haberlen, J.W. Gerlach, B. Murphy, J.K.N. Lindner, B. Stritzker, Structural characterization of cubic and hexagonal GaN thin films grown by IBA-MBE on SiC/Si, *J. Cryst. Growth* 312 (6) (2010) 762–769.
- [15] Y. Ito, et al., Ion beam synthesis of 3C-SiC layers in Si and its application in buffer layer for GaN epitaxial growth, *Appl. Surf. Sci.* 238 (1–4) (2004) 159–164 SPEC. ISS.
- [16] R.L. Maltez, R.M. de Oliveira, R.M.S. dos Reis, H. Boudinov, Ion beam synthesis of cubic-SiC layer on Si(111) substrate, *J. Appl. Phys.* 100 (6) (2006).
- [17] R.M.S. dos Reis, R.L. Maltez, H. Boudinov, Ion beam synthesis of SiC by C implantation into SIMOX(1 1 1), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 267 (8–9) (2009) 1281–1284.
- [18] R.M.S. dos Reis, R.L. Maltez, H. Boudinov, Carbon redistribution in nanometric Si_{1-x}C_x layers upon ion beam synthesis of SiC by C implantation into SIMOX(111), *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (39) (2010).
- [19] R.M.S. dos Reis, R.L. Maltez, H.L. Boudinov, Structural characterization of Si_{1-x}C_x nanolayers synthesized by C implantation into SiO₂/Si, *ECS Trans.* 39 (1) (2011) 95–101.
- [20] J. Ristić, et al., Growth of GaN layers on SiC/Si(111) substrate by molecular beam epitaxy, *Mater. Sci. Eng. B* 93 (1–3) (2002) 172–176.
- [21] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM – The stopping and range of ions in matter, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 268 (11–12) (2010) 1818–1823.
- [22] R.M.S. dos Reis, R.L. Maltez, E.C. Moreira, Y.P. Dias, H. Boudinov, Raman and TEM characterization of high fluence C implanted nanometric Si on insulator, *Appl. Surf. Sci.* 258 (19) (2012) 7395–7400.
- [23] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd, Interscience Publishers, New York, 1963.
- [24] L.R. Doolittle, Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* 9 (3) (1985) 344–351 RUMP: Rutherford backscattering spectroscopy analysis package. <http://www.genplot.com>.
- [25] J. W. Edington, *Practical Electron Microscopy in Materials Science*. Combined volume published in the USA in 1976 by Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY. Originally published in the United Kingdom as four separated monographs in 1974 to 1976 by The Macmillan Press Ltd, London and Basingstoke.
- [26] J.C. Barbour, B.L. Doyle, Elastic recoil detection: ERD, in: J.R. Tesmer, M. Nastasi (Eds.), *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, Materials Research Society, Pittsburg, PA, 1995, pp. 83–138.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. Morkoç, S. Strite, G. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, e M. Burns, “Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies”, *J. Appl. Phys.*, vol. 76, nº 3, p. 1363–1398, 1994.
- [2] S. Nakamura, T. Mukai, e M. Senoh, “Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, p. 1687–1689, 1994.
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Matsushita, e T. Mukai, “Blue InGaN-based laser diodes with an emission wavelength of 450 nm”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, nº 1, p. 22–24, 2000.
- [4] J. Sheu *et al.*, “White-Light Emission From Near UV InGaN – GaN”, vol. 15, nº 1, p. 18–20, 2003.
- [5] S. Golmohammadi e S. J. Rabbani-shabestari, “Design of white LED using GaN / In_xGa (1-x)N multiquantum well”, *Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 126, nº 24, p. 5820–5824, 2015.
- [6] J. Edmond, H. Kong, e C. Carter Jr., “Blue LEDs, UV photodiodes and high-temperature rectifiers in 6H-SiC”, *Phys. B Phys. Condens. Matter*, vol. 185, p. 453–460, 1993.
- [7] S. Kamiyama *et al.*, “Extremely high quantum efficiency of donor-acceptor-pair emission in N-and-B-doped 6H-SiC”, *J. Appl. Phys.*, vol. 99, 2006.
- [8] K. M. Yu *et al.*, “Formation of diluted III-V nitride thin films by N ion implantation”, *J. Appl. Phys.*, vol. 90, nº 5, p. 2227–2234, 2001.
- [9] S. Nakamura *et al.*, “InGaN/GaN/AlGaN-based laser diodes with modulation-doped strained-layer superlattices grown on an epitaxially laterally overgrown GaN substrate”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, nº 2, p. 211–213, 1998.
- [10] A. Sakai, H. Sunakawa, e A. Usui, “Defect structure in selectively grown GaN films with low threading dislocation density”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, nº 16, p. 2259–2261, 1997.
- [11] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, e A. Yamaguchi, “Thick GaN epitaxial growth with low dislocation density by hydride vapor phase epitaxy”,

- Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*, vol. 36, 1997.
- [12] K. Motoki *et al.*, “Preparation of large GaN substrates”, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. B93, p. 123–130, 2002.
- [13] K. Motoki, T. Okahisa, R. Hirota, S. Nakahata, K. Uematsu, e N. Matsumoto, “Dislocation reduction in GaN crystal by advanced-DEEP”, *J. Cryst. Growth*, vol. 305, p. 377–383, 2007.
- [14] K. Motoki, “Development of gallium nitride substrates”, *SEI Tech. Rev.*, n° 70, p. 28–35, 2010.
- [15] K. Motoki, “Development of gallium nitride substrates”, *SEI Tech. Rev.*, vol. 70, p. 28–35, 2010.
- [16] J. Komiyama *et al.*, “Stress reduction in epitaxial GaN films on Si using cubic SiC as intermediate layers Stress reduction in epitaxial GaN films on Si using cubic SiC”, *J. Appl. Phys.*, vol. 033519, 2006.
- [17] A. Yamamoto *et al.*, “Organometallic vapor phase epitaxial growth of GaN on a 3c-SiC/Si (111) template formed by C⁺ -ion implantation”, vol. 261, p. 266–270, 2004.
- [18] C. L. Hsiao, L. W. Tu, T. W. Chi, H. W. Seo, Q. Y. Chen, e W. K. Chu, “Buffer controlled GaN nanorods growth on Si(111) substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy”, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 24, n° 2, p. 845, 2006.
- [19] G. Chen, X. Li, Y. Wang, J. Fry, e H. Cheng., “Two-dimensional lateral GaN/SiC heterostructures: First-principles studies of electronic and magnetic properties”, *Phys. Rev. B*, vol. 95, p. 0453021–0453029, 2017.
- [20] M. Häberlen, J. W. Gerlach, B. Murphy, J. K. N. Lindner, e B. Stritzker, “Structural characterization of cubic and hexagonal GaN thin films grown by IBA-MBE on SiC/Si”, *J. Cryst. Growth*, vol. 312, p. 762–769, 2010.
- [21] Y. Ito *et al.*, “Ion beam synthesis of 3C-SiC layers in Si and its application in buffer layer for GaN epitaxial growth”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 238, p. 159–164, 2004.
- [22] J. Ristic *et al.*, “Growth of GaN layers on SiC/Si(111) substrate by molecular beam epitaxy”, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 93, p. 172–176, 2002.
- [23] R. Kemper *et al.*, “Growth of cubic GaN on 3C – SiC / Si (001) nanostructures”, vol. 378, p. 291–294, 2013.

- [24] M. A. Fraga, R. S. Pessoa, M. Massi, e H. S. Maciel, “Carbeto de silício como material base para sensores MEMS de uso aeroespacial: Uma visão geral”, *Rev. Mater.*, vol. 19, p. 274–290, 2014.
- [25] S. Sze, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, 2^o ed. 2006.
- [26] J. Lindner, A. Frohnwieser, B. Rauschenbach, e B. Stritzker, *keV- AND MeV- Ion Beam Synthesis of Buried SiC Layers in Silicon*, vol. 354. Pittsburgh: Material Research Society, 1995.
- [27] N. Frangis, A. Nejim, P. Hemment, J. Stoemenos, e J. Landuyt, “Ion beam synthesis of beta-SiC at 950°C and structural characterization”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B*, vol. 112, p. 325–329, 1996.
- [28] J. Lindner, W. Reiber, e B. Stritzker, *Mechanisms of SiC Formation in the Ion Beam Synthesis of 3C-SiC Layers in Silicon*, vol. 264–268. Switzerland: Trans Tech Publications, 1998.
- [29] J. Lindner e B. Stritzker, “Controlling the density distribution of SiC nanocrystals for the ion beam synthesis of buried SiC layers in silicon”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B*, vol. 147, p. 249–255, 1999.
- [30] J. Lindner, “Ion beam synthesis of buried SiC layers in silicon : Basic physical processes”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B*, vol. 178, p. 44–54, 2001.
- [31] J. Lindner, “High-dose carbon implantations into silicon : fundamental studies for new technological tricks”, *Appl. Phys. A*, vol. 77, p. 27–38, 2003.
- [32] S. Intarasiri *et al.*, “Crystalline quality of 3C-SiC formed by high-fluence C⁺-implanted Si”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, p. 4836–4842, 2007.
- [33] R. Maltez, R. M. De Oliveira, R. M. S. Dos Reis, e H. Boudinov, “Ion beam synthesis of cubic-SiC layer on Si(111) substrate”, *J. Appl. Phys.*, vol. 100, p. 100, 063504–1, 2006.
- [34] R. M. S. dos Reis, “Síntese de SiC por implantação iônica de carbono em SIMOX (111) e Si (111)”, *Diss. Mestrado, Física, UFRGS*, 2009.
- [35] R. Reis, R. Maltez, e H. Boudinov, “Carbon redistribution in nanometric Si_{1-x}C_x layers upon ion beam synthesis of SiC by C implantation into SIMOX(111)”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, 2010.
- [36] R. Reis, R. Maltez, e H. Boudinov, “Structural characterization of Si_{1-x}C_x

- nanolayers synthesized by C Implantation into SiO₂/Si”, in *ECS Transactions*, 2011, vol. 39, p. 95–101.
- [37] R. Reis, R. L. Maltez, E. C. Moreira, Y. P. Dias, e H. Boudinov, “Raman and TEM characterization of high fluence C implanted nanometric Si on insulator”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, p. 7395–7400, 2012.
- [38] R. Reis, R. Maltez, e H. Boudinov, “Ion beam synthesis of SiC by C implantation into SIMOX(111)”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 267, p. 1281–1284, 2009.
- [39] R. M. S. dos Reis, “Estudo de Camadas Superficiais de SiC e GaAsN Sintetizadas por Implantação Iônica em Si e GaAs .”, *Tese Doutorado, Física, UFRGS*, 2013.
- [40] S. Felch, M. Current, e M. Taylor, “Ion Implantation for Semiconductor Devices: The Largest Use of Industrial Accelerators”, in *Joint Accelerator Conferences*, 2013, p. 740–744.
- [41] W. Chu, J. Mayer, e M. Nicolet, “BACKSCATTERING SPECTROMETRY”, 1978.
- [42] J. Ziegler, M. Ziegler, e J. Biersack, “SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010)”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 268, p. 1818–1823, 2010.
- [43] J. Ziegler, J. Biersack, e M. Ziegler, *SRIM-The Stopping and Range of Ions in Matter*. Library of Congress - USA, 2008.
- [44] H. Bethe, “Zur Theorie des Durchgals schn eller Korpus- kularstrahlen durch Materie”, p. 325–400, 1930.
- [45] H. Bethe, “Moliere’s Theory of Multiple Scattering”, *Phys. Rev.*, vol. 89, p. 1256–1266, 1953.
- [46] S. Kreussler, C. Varelas, e W. Brandt, “Target dependence of effective projectile charge in stopping powers”, *Phys. Rev. B*, vol. 23, p. 82–84, 1981.
- [47] W. Brandt. e M. Kitagawa, “Effective stopping-power charges of swift ions in condensed matter”, *Phys. Rev. B*, vol. 25, p. 5631–5637, 1982.
- [48] B. Schimidt e K. Wetzig, *Ion Beams in Materials Processing and Analysis*, vol. 29, n° 23. Springer, 2013.
- [49] B. Schmidt e K. Wetzig, *Ion Beams in Materials Processing and Analysis*.

2013.

- [50] Horácio Coelho Júnior, “Síntese por feixe de íons de GaN-layer sobre GaAs”, *Tese Doutorado, Física, UFRGS*, 2018.
- [51] R. Doolittle, “Algorithms spectra”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B*, vol. 9, p. 344–351, 1985.
- [52] H. Verma, *Atomic and Nuclear Analytical Methods*. 2007.
- [53] J. Barbour e B. Doyle, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Pittsburgh: Material Research Society, 1995.
- [54] D. Williams e C. Carter, *Transmission Electron Microscopy - A textbook for materials science*. Springer, 2009.
- [55] M. Farina, *Uma Introdução à Microscopia Eletrônica de Transmissão*. Livraria da física, 2010.
- [56] J. W. Edington, *Practical Electron Microscopy in Materials Science*. Macmillan Education, 1976.
- [57] J.W. Edington, *The Operation and Calibration of the Electron Microscope*. Macmillan Education, 1974.
- [58] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2°. New York: Interscience Publishers, 1963.