

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Versatilidade da técnica MEIS na
caracterização de nanomateriais e
dispositivos avançados**

Henrique Trombini

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luis Grande

Porto Alegre
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Versatilidade da técnica MEIS na caracterização de nanomateriais e dispositivos avançados*

Henrique Trombini

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luis Grande

Porto Alegre
2019

*Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho. Em especial, meu muito obrigado para:

O professor Pedro, que foi muito mais do que um orientador. Muito obrigado pela amizade, dedicação e por estar sempre disposto a ajudar. Mais do que um orientador, considero um exemplo de profissional que pretendo seguir por toda minha carreira;

O professor Maarten Vos pelo acolhimento e atenção durante minha estadia na ANU;

Aos professores Henri e Jonder, que sempre estiveram dispostos a ajudar;

Aos servidores técnicos do Laboratório de Implantação Iônica que tornam possível meu trabalho. Agradeço em especial pela amizade, o Eng. Agostinho o qual considero um exemplo de profissionalismo, o Eng. Leandro e os técnicos Miro, Paulo, Edison e Paulo Borba (*in memoriam*). Não posso deixar de agradecer o tempo estendido;

Meus amigos Gabriel e Igor por toda a ajuda, parceria e cerveja repartida. Também gostaria de agradecer aos meus amigos e colegas de grupo Felipe, Raquel, Milena, Raul, Lucas, Henrique, Onzi e Masahiro (*in memoriam*);

Aos membros da banca, pela revisão cuidadosa e avaliação da tese;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutorado (165047/2015-1);

Por último, mas não menos importante, agradeço a minha companheira de vida Letícia, meus pais Roberto e Cinára, meu padrasto Fabrício, meu irmão Bernardo, meus avós Getúlio, Rosália, Armando (*in memoriam*), Maria e aos meus sogros Irio e Rosane. Vocês são os pilares da minha vida.

Henrique Trombini

2019

Resumo

A nanotecnologia está presente em diversos setores industriais como cosmético, automotivo, telecomunicação, saúde, alimentação, entre outros. O número de publicações e patentes associadas à nanotecnologia cresce a cada ano e seu faturamento impacta cada vez mais o mercado mundial. A caracterização de materiais e dispositivos em escala nanométrica é um enorme desafio, o qual afeta diretamente o avanço científico e tecnológico dessas estruturas.

O uso da técnica de espalhamento de íons a energias intermediárias (MEIS) na caracterização de nanoestruturas vem crescendo, devido sua capacidade de determinar com resolução subnanométrica composições elementares e perfil de concentrações. Essa técnica pode ser utilizada como ferramenta adicional para caracterização da forma, da composição, da distribuição de tamanho e da estequiometria de nanopartículas (NPs). Além disso, técnicas de espalhamento de íons e elétrons fornecem o perfil elementar em profundidade em termos do produto entre a espessura e a densidade. Através do uso de feixes moleculares, a técnica MEIS é única para quantificar espessuras e densidades independentemente.

Neste trabalho, aplicamos a técnica MEIS na caracterização de dispositivos e materiais avançados. Para isso, utilizamos a técnica MEIS de três maneiras distintas: cartografia MEIS, MEIS convencional e explosão Coulombiana. A cartografia MEIS foi utilizada para analisar a ausência de um centro de simetria no cristal de fosfeto de gálio (GaP) e determinar sua completa orientação cristalográfica. Através do MEIS convencional determinamos a distribuição de dopantes e as principais dimensões de um transistor tridimensional. Por último, utilizamos a explosão Coulombiana para quantificar a espessura e a densidade absoluta de uma camada de dióxido de silício (SiO_2) crescida devido a um processo de limpeza realizado após uma implantação de arsênio (As) via plasma. Além disso, foi obtido o perfil em profundidade do As.

Assim, utilizamos cada potencialidade da técnica MEIS para mostrar sua abrangência. Esses resultados mostram que a versatilidade da técnica MEIS permite caracterizar materiais e dispositivos avançados abrindo novas perspectivas para o uso de feixe de íons e moléculas na caracterização nanométrica.

Palavras-Chave: *MEIS; Cartografia MEIS; Explosão Coulombiana*

Abstract

Nanotechnology is present in several industrial sectors such as cosmetics, automotive, telecommunication, health, food, and others. The number of publications and patents associated with nanotechnology grows exponentially and its billing increasingly impacts the world market. The characterization of nanoscale nanomaterials and devices is a huge challenge, which directly affects the scientific and technological advance of these structures.

The use of medium energy ion scattering technique (MEIS) in the characterization of nanostructures has been increasing due to its ability to determine, with subnanometric resolution, elemental compositions and concentration profile in thin films. This technique can be used as an additional tool for the characterization of nanoparticle (NPs) shape, composition, size distribution, and stoichiometry. In addition, ion and electron scattering techniques provide the elemental depth profile in terms of the product between thickness and density. Through the use of molecular beams, the MEIS technique is unique for quantifying absolute thickness and densities.

In this work, we apply the MEIS technique to characterize advanced devices and materials. For this, we have used the MEIS technique in three different ways: MEIS cartography, conventional MEIS, and Coulombian explosion. MEIS cartography was used to analyze the absence of a center of symmetry in the gallium phosphide (GaP) crystal and to determine its complete crystallographic orientation. Through conventional MEIS we determine the distribution of dopants and the main dimensions of a tridimensional transistor. Finally, we use the Coulomb explosion to quantify the absolute thickness and density of a grown silicon dioxide (SiO_2) layer due to a cleaning process performed after a plasma arsenic (As) implantation. In addition, we obtain the depth profile of As.

Thus, we use each potentiality of the MEIS technique to show its scope. These results show that the versatility of the MEIS technique allows characterization of advanced materials and devices, opening new perspectives for the use of ion and molecule beams in nanometric characterization.

Keywords: *MEIS; MEIS cartography; Coulomb explosion*

Nota de imprensa

O avanço na tecnologia dos transistores é peça-chave na busca por aparelhos eletrônicos miniaturizados e com melhor desempenho. Este trabalho mostrou, pela primeira vez, que é possível desvendar, de forma completa e confiável, o formato e a composição dos transistores tipo FinFET (fin field effect transistors). Os FinFETs já contam com processos de fabricação adequados. Contudo, a sua estrutura tridimensional era um empecilho na hora de caracterizá-los, principalmente no que se refere à determinação da distribuição e quantificação de dopantes (elementos inseridos no silício em proporções muito pequenas para modular suas propriedades). Com o objetivo de solucionar esse problema, desenvolveu-se no Laboratório de Implantação Iônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul um método baseado no espalhamento de íons que possibilitou conhecer com precisão a morfologia do FinFET, suas dimensões e sua composição elementar, inclusive a quantificação e distribuição de dopantes. O método preserva a integridade das amostras e obtém resultados com resolução nanométrica. Essas informações foram obtidas através da detecção dos íons retroespalhados no transistor (ou seja, dos íons que percorrem um caminho de volta após colidirem contra a amostra). A figura abaixo ilustra um transistor FinFET e os dois caminhos de saída utilizados para esse experimento.

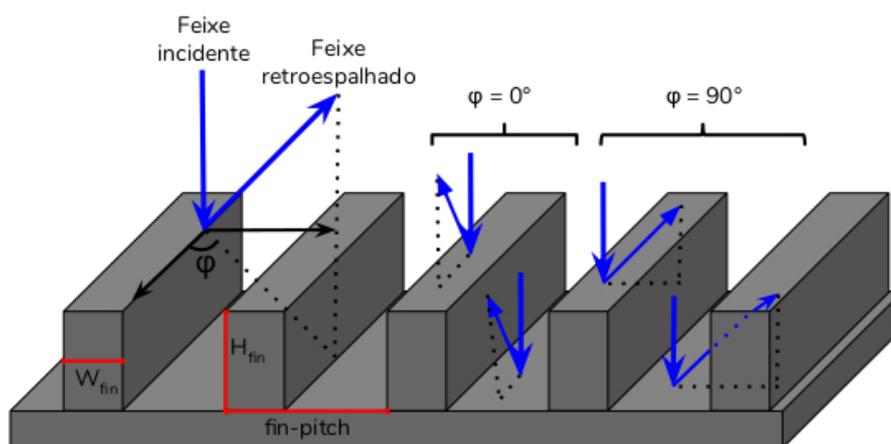


Ilustração do transistor FinFET incluindo suas dimensões e os caminhos de entrada e saída dos íons durante o experimento.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Motivação	14
1.2	Objetivos	16
2	Espalhamento de íons a energias intermediárias	18
2.1	Técnica MEIS aplicada à caracterização	18
2.2	Princípios físicos gerais	21
2.2.1	Fator cinemático	23
2.2.2	Seção de choque de espalhamento	23
2.2.3	Perda de energia	24
2.2.4	Straggling	28
2.2.5	Neutralização de carga	29
2.3	Princípios físicos associados à cartografia MEIS	30
2.3.1	Canalização, cone de sombra e bloqueio	31
2.3.2	Conceitos de cristalografia	34
2.4	Princípios físicos associados à explosão Coulombiana	36
2.4.1	Explosão Coulombiana	36
2.4.2	Efeito de vizinhança	38
2.5	Equipamento	39
2.5.1	Acelerador eletrostático	40
2.5.2	Câmara de análise	42
2.5.3	Goniômetro	42
2.5.4	Detector	43

3	Cartografia MEIS	50
3.1	Introdução	50
3.2	Materiais e métodos	52
3.2.1	Amostras	52
3.2.2	Experimentos	53
3.2.3	Análise de dados	57
3.3	Resultados e discussões	60
4	Método MEIS convencional aplicado à caracterização de dispositivos	69
4.1	Introdução	69
4.2	Materiais e métodos	76
4.2.1	Amostras	76
4.2.2	Experimentos	78
4.2.3	Análise de dados	81
4.3	Resultados e discussões	85
5	Explosão Coulombiana	99
5.1	Introdução	99
5.2	Materiais e métodos	100
5.2.1	Amostras	100
5.2.2	Experimentos	101
5.3	Resultados e discussões	102
6	Conclusões	112
A	Trabalhos apresentados em congressos e artigos publicados em periódicos	114
A.1	Apresentação de trabalho em congressos científicos	114
A.2	Artigos publicados em periódicos	115

Lista de Figuras

1.1	Número de publicações por ano que incluem as palavras nanotecnologia, nanomaterial(is), nanopartícula(s) ou nanoestrutura(s). . .	2
1.2	Número de publicações com relação às diversas técnicas de caracterização de materiais apresentadas neste trabalho considerando os últimos 35 anos. Os dados foram obtidos através da plataforma <i>Web of Science</i> utilizando as siglas e o nome da técnica em inglês.	15
2.1	Mapa 2D convencional de um filme de $\text{Si}[^{18}\text{O}_2]/\text{SiO}_2/\text{Si}$ irradiado por um feixe de H^+ obtido através da técnica MEIS [Adaptado de [73]].	21
2.2	Representação esquemática de uma colisão elástica entre um projétil de massa M_1 , velocidade v_0 e energia E_0 com um alvo de massa M_2 inicialmente em repouso. Devido à colisão elástica, o alvo adquire uma velocidade v_2 e energia E_2 e o projétil é retroespalhado com uma energia $E_1 < E_0$ [Adaptado de [64]].	22
2.3	Conceito básico de perda de energia.	25
2.4	Regimes da força de freamento devido à velocidade dos íons para alvos amorfos [Extraído de [78]].	26
2.5	Ilustração de dois eventos de retroespalhamento, um proveniente da superfície e outro de uma profundidade x do alvo. A direção de detecção e a direção normal estão no mesmo plano do feixe incidente [Adaptado de [64]].	27
2.6	Dados experimentais [62] e teóricos [62,81,82] da fração de carga que será detectada para íons de H^+ e He^+ retroespalhados em diversos materiais (Si, Ni, SiO_2 , Au).	30

2.7	Espectro obtido pela técnica de retroespalhamento Rutherford (RBS) para um feixe incidente de He^+ a 2 MeV incidindo sobre uma superfície limpa de $\text{W}(001)$, com o feixe alinhado na direção $[100]$ (círculos brancos) e para o feixe incidente alinhado em uma direção randômica do cristal (círculos pretos) [Extraído de [84]]. . . .	32
2.8	Ilustração da formação do cone de sombra [Extraído de [84]]. . . .	33
2.9	Estrutura cúbica do tipo blenda de zinco do cristal de GaP. . . .	34
2.10	Ilustração do sentido dos eixos ortogonais (x, y, z) que identificam a posição dos átomos na célula unitária (esquerda) e posições dos átomos numa rede cúbica de corpo centrado (direita).	35
2.11	Exemplos de direções em uma célula unitária cúbica [86]. . . .	36
2.12	Ilustração dos principais componentes do arranjo experimental utilizado pela técnica MEIS.	40
2.13	Fotos do sistema MEIS utilizado neste trabalho indicando seus principais componentes.	41
2.14	Ilustração do detector e alvo com suas respectivas dimensões. . . .	43
2.15	Ilustração dos eixos de rotação e translação disponíveis no goniômetro.	44
2.16	Imagem da placa de microcanais (fornecida pela fabricante PHOTONIS).	46
2.17	Curva de tensão de saturação do par de microcanais do sistema MEIS utilizado.	46
2.18	Ilustração do detector sensível à posição [Adaptado de [95]]. . . .	47
2.19	Espectro sem correções de uma medida MEIS utilizando feixe de H^+ a 100 keV e uma amostra amorfa de Au. A variação nas cores da janela representa uma variação no número de contagens obtidas.	48
2.20	Espectro após correções de uma medida MEIS utilizando feixe de H^+ a 100 keV e uma amostra amorfa de Au.	49

3.1	Projeção estereográfica do cristal de GaP na direção [100]. A área hachurada corresponde à região experimental na qual a cartografia foi realizada. As flechas vermelha e azul mostram a região polar analisada para um feixe incidente normal à superfície da amostra e para a amostra 25° inclinada, respectivamente [108].	54
3.2	Espectro MEIS convencional (topo e meio) e simulação através do software PowerMEIS (baixo) obtido com feixe incidente de H ⁺ a 99 keV incidindo no monocristal de GaP. Podemos visualizar as regiões correspondentes ao sinal do Ga (região 1) e ao sinal do Ga e P (região 2). Também, podemos visualizar efeitos de bloqueio e canalização.	56
3.3	Montagem experimental utilizada na obtenção da cartografia MEIS.	58
3.4	Ilustração de como o programa VEGAS constrói uma estrutura tipo blenda de zinco (100). (A) Uma célula unitária é dividida em diferentes camadas. (B) Célula unitária tridimensional após aplicação das condições de contorno periódico. (C) Duas projeções do cristal ao longo da direção [211]. Os planos (111) são verticais, mas as projeções não são equivalentes, pois a posição dos átomos de P em relação ao Ga está invertida.	59
3.5	Cartografia MEIS do monocristal de GaP para incidência normal à superfície da amostra.	61
3.6	Cartografia MEIS do monocristal de GaP sem correção (A) e com correção (B) para um feixe incidente de H ⁺ retroespalhado nos átomos de Ga. (C) Cartografia do monocristal de GaP obtida através do programa de simulação VEGAS. As caixas amarelas demarcam as regiões da cartografia utilizadas para o cálculo do coeficiente de correlação. As setas vermelhas e amarelas indicam a região da cartografia onde a assimetria é mais evidente.	63

3.7	Simulação, realizada pelo código VEGAS, da probabilidade de detecção d somada sobre diferentes camadas da célula unitária como função do ângulo polar para os ângulos azimutais de 28° (esquerda) e 128° (direita). As curvas para as diferentes camadas de células unitárias foram deslocadas verticalmente para melhor visualização. A intersecção com o plano (111) está localizado em $\theta = 36^\circ$	64
3.8	Cartografias MEIS simuladas com o código VEGAS considerando apenas os íons retroespalhados pelos átomos de Ga (esquerda) e P (direita).	65
3.9	Comparação entre as intensidades para prótons a 100 keV, anti-prótons a 100 keV e elétrons a 38 keV (topo) e suas assimetrias para uma rotação de 90° (baixo).	68
4.1	Esquema estrutural de um MOSFET, mostrando as dimensões características W e L ; os contatos S, G e D; e as regiões constituídas por metal, óxido de porta (filme dielétrico) e silício (substrato) [Adaptado de Cedra et al. [118]].	70
4.2	Imagens de microscopia eletrônica mostrando a evolução do transistor MOSFET produzido pela Intel [®] . Primeira (a) e segunda (b) geração de transistores de Si tensionado sobre SiGe, respectivamente. Primeira (c) e segunda (d) geração de transistores com dielétrico de porta de alta permissividade (<i>high-k</i>), respectivamente. (e) Primeira implementação de transistores 3D. O comprimento L do canal está mostrado no topo de cada imagem com o respectivo ano de fabricação [Extraído de [122]].	72
4.3	Desenho esquemático para vários MuGFETs. (a) FinFET, (b) MOSFET Tri-gate, (c) MOSFET Π -gate, (d) MOSFET Ω -gate, (e) MOSFET gate-all-around e (f) MOSFET tri-gate bulk [Extraído de [124]].	73
4.4	Ilustração da amostra utilizada.	77

4.5	Ilustração das aletas com suas respectivas dimensões (altura (H_{fin}), largura (W_{fin}) e período (<i>fin-pitch</i>)) e geometria experimental utilizada nas medidas. A amostra foi fixada em duas posições diferentes permitindo medidas em que os íons retroespalhados estão saindo ao longo ($\varphi = 0^\circ$) e cruzando ($\varphi = 90^\circ$) as aletas.	78
4.6	Ilustração de um espectro de espalhamento obtido através da técnica MEIS convencional para um feixe de energia E_0 incidindo sobre uma amostra. A linha contínua e pontilhada exemplificam um espectro experimental, considerando uma amostra amorfa e cristalina (feixe incidente paralelo a uma direção cristalina), respectivamente [Extraído de [139]].	80
4.7	(i) Vista superior do arranjo de aletas obtida via SEM (ii) e perfil da estrutura indicando a largura (cima) e o período (baixo) das aletas.	86
4.8	Espectros de MEIS (mapas 2D) experimentais e simulados mostrando o número de íons retroespalhados em função da energia e do ângulo para um feixe incidente de H^+ a 200 keV nas duas geometrias experimentais: ao longo ($\varphi = 0^\circ$) e cruzando ($\varphi = 90^\circ$) as aletas. As cores no espectro representam a intensidade de íons retroespalhados.	87
4.9	a Ilustração do FinFET e perfil dos dopantes que melhor descrevem os dados experimentais apresentados na Figura 4.8. b Distribuição em profundidade do As, Si e O de um corte vertical no topo e na base do FinFET e um corte horizontal no centro da aleta.	88
4.10	Espectro MEIS experimental e simulado para três ângulos de espalhamento somados em um intervalo de $\pm 2^\circ$. Os espectros simulados com o modelo descrito na Figura 4.9 (a) são mostrados para as geometrias com $\varphi = 0^\circ$ (a , c e e) e $\varphi = 90^\circ$ (b , d e f) e regiões angulares: $108^\circ - 112^\circ$ (a e b); $118^\circ - 122^\circ$ (c e d); e $128^\circ - 132^\circ$ (e e f). As linhas vermelhas correspondem à soma de todas as contribuições. A inserção mostra a região do As ampliada.	89
4.11	Análise por χ^2 da a H_{fin} , b <i>fin-pitch</i> e, c W_{fin} do arranjo de aletas.	91

4.12	Efeito da variação de ± 3 nm nas dimensões (a) <i>fin-pitch</i> e (b) W_{fin} no espectro em energia para o ângulo de espalhamento 120° e $\varphi = 90^\circ$	92
4.13	Variações no espectro em energia para o ângulo de espalhamento 120° e $\varphi = 90^\circ$ considerando um FinFET composto de Si com dimensões: (a) $H_{fin} = 60$ nm, $W_{fin} = 20$ nm e <i>fin-pitch</i> = 60 nm; (b) $H_{fin} = 60$ nm, $W_{fin} = 40$ nm e <i>fin-pitch</i> = 90 nm e (c) $H_{fin} = 80$ nm, $W_{fin} = 140$ nm e <i>fin-pitch</i> = 300 nm.	92
4.14	a Imagem obtida via HAADF-STEM de uma única aleta. b Mapa EDS para distribuição de Si e O. c Mapa EDS para distribuição de Si e As.	94
4.15	Perfil elementar de As, Si e O nas regiões a , b e c indicadas na imagem de STEM/EDS.	95
4.16	Distância percorrida pelo íon no material como função da profundidade e da posição horizontal para as geometrias experimentais com (a) $\varphi = 0^\circ$ e (b) $\varphi = 90^\circ$	96
5.1	Imagens de TEM das amostras para cada etapa de fabricação: (a) vários dias após a implantação; (b) após limpeza por SPM; (c) após recozimento e (d) após a remoção da camada de óxido por DHF. Todas as imagens são mostradas na mesma escala [Adaptado de [157]].	101
5.2	Mapas 2D obtidos por MEIS das amostras S1 (esquerda) e S2 (direita) medidas com um feixe incidente de H^+ e H_2^+ com energia de 200 keV/u. Os sinais provenientes do As e Si estão indicados, assim como as reduções de contagem devido aos efeitos de canalização e bloqueio. O alargamento no sinal de As devido à explosão Coulombiana é claramente observado.	103

5.3	Alargamento devido à explosão Coulombiana em função da profundidade para um feixe molecular de H_2^+ com energia de 200 keV/u em um filme fino de SiO_2 . As linhas tracejadas representam os cálculos do alargamento assumindo um potencial repulsivo tipo Coulomb puro (verde) e Yukawa (azul). Os pontos pretos representam os cálculos do alargamento assumindo um potencial de <i>wake</i> . A linha vermelha corresponde a um ajuste dos dados com potencial de <i>wake</i> através da equação $\sigma_c = (\gamma x)/(1 + ax)$, onde γ e a representam os fatores lineares e não lineares da explosão Coulombiana, respectivamente, e x a profundidade. Esses parâmetros são utilizados nas simulações. r_0 é a separação interatômica da molécula de H_2^+ e ω_p a energia do plasmon.	106
5.4	Ilustração do modelo obtido para a amostra S1 (a) e S2 (e). Projeção do mapa 2D no eixo de energia para a abertura angular de 118° – 122° (b e c) e 117° – 119° (f e g) e para o feixe de H^+ (b e f) e H_2^+ (c e g). Os círculos pretos representam os dados experimentais e a linha azul as simulações. Análise do χ^2_γ reduzido em função da profundidade para as medidas obtidas via feixe de H_2^+ das amostras S1 (d) e S2 (h).	107
5.5	Perfis em profundidade obtidos por MEIS (linhas) em termos da concentração atômica e por STEM/EDS (pontos) em termos da fração atômica para a amostra S1 (a) e S2 (b). Ao fundo estão as imagens em escala obtidas por TEM.	109
5.6	Espectros obtidos através do espalhamento de elétrons com energia de 40 keV e ângulo de espalhamento de 135° . (a) Espectros de referência para Si puro (pontos) e SiO_2 puro (linha). Espectro da amostra S1 para um feixe de elétrons incidindo (b) normal à superfície da amostra, <i>i.e.</i> na geometria sensível ao bulk, e (c) com a amostra rotacionada 34° , <i>i.e.</i> na geometria sensível à superfície. Os pontos representam o espectro experimental e as linhas representam os espectros simulados através do código PowerMEIS com o modelo apresentado na Tabela 5.1.	110

Lista de Tabelas

1.1	Pontos fortes e limitações das técnicas de caracterização mais utilizadas na análise de sistemas nanométricos.	8
3.1	Coefficientes de correlação entre os resultados experimentais e simulados para as regiões angulares (1) e (2) indicadas na Figura 3.6.	62
4.1	Resultados obtidos para composição, espessura, densidade e dose de As na estrutura fin apresentada na Figura 4.9 (a).	90
4.2	Comparação entre as dimensões do arranjo de aletas obtidas pelas técnicas MEIS (I), SEM (II) e STEM (III) e a diferença relativa entre elas.	94
5.1	Descrição dos modelos que melhor descrevem os dados experimentais obtidos para as amostras S1 e S2. Estequiometria, espessura, densidade e dose de As presente em cada camada dos modelos apresentados na Figura 5.4 (a e e).	108

Lista de abreviaturas e siglas

- MEIS** *Espalhamento de íons a energias intermediárias*
- LEIS** *Espalhamento de íons a baixas energias*
- ERDA** *Análise por detecção de recuo elástico*
- XPS** *Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X*
- AES** *Espectroscopia de elétrons Auger*
- GISAXS** *Espalhamento de raios-X a baixo ângulo com incidência rasante*
- STM** *Microscópio de tunelamento com varredura*
- AFM** *Microscopia de força atômica*
- SIMS** *Espectrometria de massa por íons secundários*
- PIXE** *Emissão de raios-X induzida por partículas*
- NRA** *Análise por reação nuclear*
- LEXES** *Espectroscopia de emissão de raios-X para elétrons de baixa energia*
- STEM** *Microscopia eletrônica de transmissão e varredura*
- EDX ou EDS** *Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia*
- ERBS** *Retroespalhamento Rutherford de elétrons*
- TEA** *Analizador toroidal eletrostático*
- MCP** *Placa de microcanais*
- PSD** *Detector de carga sensível à posição*
- RBS** *Retroespalhamento Rutherford*
- TEM** *Microscopia eletrônica de transmissão*
- MEV** *Microscopia eletrônica de varredura*
- EBSD** *Difração de elétrons retroespalhados*
- IF-UFRGS** *Instituto de física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul*
- UHV** *Ultra-alto vácuo*
- PIII** *Implantação de íons por imersão em plasma*
- EMG** *Função Gaussiana exponencialmente modificada*
- CMM** *Centro de Microscopia e Microanálise*

Lista Símbolos

M_1 *Massa do projétil*

$M_2 \equiv M_i$ *Massa do alvo*

v'_0 *Velocidade inicial do projétil*

$E_0 \equiv E$ *Energia inicial do projétil*

v'_2 *Velocidade do alvo após colisão*

E_1 *Energia do projétil após colisão*

E_2 *Energia do alvo após colisão*

E_f *Energia do íon detectado*

Z_1 *Número atômico do projétil*

Z_2 *Número atômico do alvo*

Θ *Ângulo de espalhamento*

K *Fator cinemático*

$d\Omega$ *Ângulo sólido diferencial*

$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_1, \Theta)$ *Seção de choque diferencial de espalhamento*

$\frac{dE}{dx}$ *Taxa média de perda de energia*

$\frac{dw^2}{dx}$ *Straggling médio por distância unitária*

P_{ion} *Probabilidade de neutralização de carga*

e *carga do elétron*

S *Força de freamento*

dx *Unidade de comprimento*

v_0 *Velocidade de Bohr*

v_e *Velocidade do elétron*

v_i *Velocidade do íon*

l_1 *Comprimento da trajetória de entrada*

l_2 *Comprimento da trajetória de saída*

Ψ_c *Ângulo crítico (condição de canalização)*

$U_{r_{min}}$ *Potencial associado à estrutura cristalina*

$r(l)$ *Raio da geometria parabólica formada pelo cone de sombra*

l Distância do átomo espalhador
 σ_c Stragglings devido à explosão Coulombiana
 $t(r)$ Tempo de trânsito
 $v_0(r)$ Incremento de velocidade devido à explosão Coulombiana
 v_{cm} Velocidade do centro de massa
 r_0 Distância internuclear dos fragmentos moleculares
 R_n Razão de poder de freamento
 V_p Tensão aplicada a cada eletrodo toroidal do TEA, para seleccionar a energia de passagem (E_p) para o detector do MEIS
 κ Constante de proporcionalidade do TEA que relaciona E_p e V_p
 V_{th} Tensão de limiar
 W_{fin} Largura da aleta ou 'fin'
 H_{fin} Altura da aleta ou 'fin'
 fin-pitch Período do FinFET
 Q Número total de íons incidentes
 t Espessura da amostra
 ρ_M densidade volumétrica de massa
 A Número de íons detectados
 $dH_{ij}(E)$ probabilidade de detectar um íon com energia E , retroespalhado no elemento i , em uma posição j (x,y,z)
 E_1 Energia antes do espalhamento
 ΔE_{in} Perda de energia do íon na trajetória de entrada
 ΔE_f Perda de energia do íon na trajetória de saída
 N_{ij} fração do elemento i no composto situado na posição j (x,y,z)
 χ^2 Qui-quadrado
 N Número total de pontos comparados
 I_{exp} Intensidade de íons no espectro experimental
 I_{sim} Intensidade de íons no espectro simulado
 φ Ângulo de saída dos íons retroespalhados com relação à aleta ('fin')
 A_{Stopo} Arsênio implantado no topo das aletas
 $A_{Spareda}$ Arsênio implantado na parede das aletas
 A_{Sbase} Arsênio implantado na base das aletas
 θ Ângulo polar

ϕ *Ângulo azimutal*
h *Probabilidade de colisão*
d *Probabilidade de detecção*
r *Coefficiente de correlação*
f(i,j) e w(i,j) *Intensidade no pixel (i, j) da cartografia experimental e simulada*
 \bar{f} e \bar{w} *Valor médio de todas as intensidades da cartografia experimental e simulada*
 θ_{in} *Ângulo de incidência do feixe com relação à superfície normal da amostra*
A(θ, ϕ) *Assimetria normalizada relativa*

Capítulo 1

Introdução

A origem da nanotecnologia está associada à palestra ministrada por Richard Feynman em 1959, na qual ele descreve a construção de máquinas moleculares com precisão atômica [1]. Atualmente, o termo é utilizado quando manipulamos a matéria em escala atômica, molecular e supramolecular. Assim, considera-se nanomateriais quando estes apresentam pelo menos uma dimensão na escala nanométrica (1 a 100 nm) e nanopartículas quando possui as três dimensões nessa escala [2]. Nanomateriais e nanopartículas podem apresentar propriedades ópticas, magnéticas e elétricas diferentes do seu estado massivo, uma vez que suas dimensões são da ordem do comprimento de onda das excitações coletivas. Além disso, as nanopartículas podem ser muito mais reativas quimicamente devido à alta razão área/superfície. Um exemplo de material que altera suas propriedades catalíticas em nanoescala é o ouro (Au). No seu estado massivo se comporta como um material inerte, e na forma de nanopartículas se comporta como um catalisador [3].

Em 2010, o Centro Mundial de Avaliação de Tecnologia (WTEC, do inglês *world technology evaluation center*) e a Fundação Nacional de Ciências (NSF, do inglês *national science foundation*), publicaram um relatório intitulado *Nanotechnology Research Directions for Societal Needs in 2020* avaliando os impactos da nanotecnologia entre os anos 2000 e 2010 [4]. O relatório destacou que o número de pedidos de patente envolvendo nanotecnologia aumentou de 224 em 1991 para 13 mil em 2008. Além disso, mostrou que o mercado de produtos que en-

volvem nanotecnologia faturou aproximadamente \$91 bilhões de dólares no ano de 2009 [5]. Esse faturamento é consequência da presença da nanotecnologia na maioria dos setores industriais como, por exemplo, produtos químicos, cosméticos, têxteis, revestimentos, dispositivos de armazenamento magnético, circuitos integrados, dispositivos eletrônicos, comunicação, automotiva, entre outros. O relatório indica como conclusão que os impactos da nanotecnologia no futuro serão ainda maiores e mais revolucionários do que os observados até o momento [4]. A Figura 1.1 apresenta o número de publicações por ano, entre os anos de 1990 e 2018, que combinam os termos nanotecnologia, nanomaterial(ais), nanopartícula(s) e nanoestrutura(s). Essa pesquisa foi realizada através da plataforma *Web of Science*. Como esperado, o número de publicações relacionados a nanotecnologia aumentou drasticamente nas últimas décadas sendo menos de 50 publicações em 1990 para quase 94000 mil em 2018 corroborando com os dados apresentados no relatório.

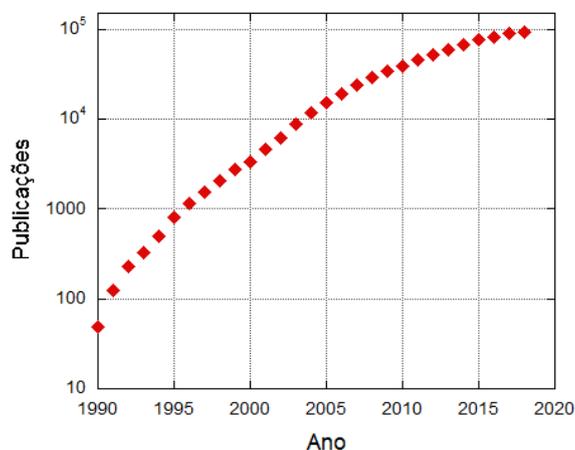


Figura 1.1: Número de publicações por ano que incluem as palavras nanotecnologia, nanomaterial(is), nanopartícula(s) ou nanoestrutura(s).

Nanopartículas com dimensões na ordem de 1 a 100 nm podem apresentar variações em suas propriedades como ponto de fusão, fluorescência, condutividade elétrica, permeabilidade magnética e mudança de reatividade química, importan-

tes em termos de aplicação. Podemos destacar seu uso em armazenamento óptico de dados, sensores e conversão de energia solar [6]. Esses materiais podem assumir uma grande variedade de formas, incluindo nano-objetos independentes (como nanopartículas e nanotubos de carbono) [6, 7], materiais com furos de tamanho nanométrico (incluindo filmes porosos) [8] e outros tipos de materiais com diferentes estruturas em camadas que apresentam espessuras nanométricas [9].

As propriedades das nanoestruturas dependem fortemente do seu tamanho e dispersão, forma geométrica, ordenamento espacial, estequiometria e densidade areal. Além disso, a forma com que estão distribuídas em profundidade é importante para garantir sua aplicabilidade [10–12]. Assim, caracterizar as propriedades físicas das nanopartículas é fundamental para obter seu máximo aproveitamento. A estrutura cristalina de um sistema nanométrico também é importante uma vez que, as propriedades de diversos materiais avançados, tais como, piezoeletricidade, polarização espontânea e plasticidade são diretamente relacionadas com a estrutura cristalina e podem ser alteradas significativamente por defeitos no cristal e interfaces [13]. Frequentemente, defeitos estendidos são eletricamente ativos [14] afetando dispositivos avançados como, células solares de arsenieto de gálio (GaAs), diodos emissores de luz ultravioleta baseados em nitreto de alumínio e gálio (AlGaN), transistores e dispositivos de potência de carbeto de silício (SiC), bem como dispositivos spintrônicos baseados em manganito de lantânio dopado com estrôncio (LaSrMnO) [15]. A otimização do desempenho desses dispositivos avançados exigirá que seus processos de fabricação sejam assistidos por técnicas de caracterização que possibilitem quantificar com detalhes esses defeitos [16].

Entretanto, caracterizar nanomateriais é um enorme desafio e impacta diretamente no avanço científico e tecnológico da nanotecnologia [5]. Observa-se na literatura diversos trabalhos apresentando resultados incompletos de caracterização em muitos materiais, sendo visto por alguns como um "fracasso" significativo por parte da comunidade científica [17–20]. Isso ocorre porque as nanopartículas podem apresentar características físicas próximas as das moléculas biológicas, ou seja, podem mudar sua estrutura e propriedades de acordo com o meio em que se encontram [21]. Dessa forma, nanopartículas podem sofrer transformações estruturais, dissolver, aglomerar ou retirar revestimentos de acordo com o ambiente em que se inserem. Esses comportamentos dificultam a capacidade de identificar

e prever as possíveis propriedades desses materiais e conseqüentemente, diminui nossa capacidade de avaliar seu impacto sobre o meio ambiente, saúde e segurança [22].

Neste sentido, o desenvolvimento ou aprimoramento das técnicas de caracterização utilizadas em nanotecnologia é muito importante. Normalmente, essas técnicas são utilizadas em conjunto devido às limitações de cada uma delas e, além disso, para verificar a autoconsistência dos resultados obtidos. Por esse motivo, uma breve descrição das principais técnicas utilizadas na caracterização de nanomateriais e dispositivos avançados é apresentada a seguir. A Tabela 1.1 fornece pontos fortes e limitações das técnicas de caracterização mais utilizadas na análise de sistemas nanométricos.

Começamos por uma das técnicas mais utilizadas na análise de nanomateriais, denominada espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*). Essa técnica é geralmente de fácil acesso e permite obter informações qualitativas úteis sobre regiões próximas à superfície de filmes ou partículas. XPS é sensível ao ambiente químico e permite identificar elementos e estados de oxidação. Outras informações quantitativas podem ser obtidas através de uma análise detalhada e modelagem computacional, como propriedades elétricas de nanopartículas e revestimentos, funcionalidade da superfície e presença de defeitos, entre outros [23,24].

Temos também a espectroscopia de elétrons Auger (AES, do inglês *Auger electron spectroscopy*). Com ela podemos obter informações sobre a composição da superfície de nanopartículas individuais grandes ou da distribuição de nanopartículas menores (dependendo da resolução espacial do instrumento utilizado). Também, podemos quantificar aumentos e diminuições dos elementos da superfície e a presença de revestimentos e contaminantes. Com relação às limitações, essa técnica necessita de preparação e manuseio específico das amostras. Além disso, o feixe de elétrons pode danificar a amostra, afetando principalmente a análise de isolantes, partículas orgânicas e revestimentos [25].

Técnicas de espalhamento de raios-X também são fortemente utilizadas, como por exemplo, a técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo com incidência rasante (GISAXS, do inglês *grazing-incidence small-angle scattering*) que por ser sensível às flutuações eletrônicas das nanoestruturas tem a capacidade de determi-

nar a forma geométrica, dimensão, dispersão e distribuição espacial. Entretanto, em sistemas nanoestruturados densos, ou seja, fortemente correlacionados, os resultados obtidos por GISAXS são de difícil interpretação [11, 26]. No entanto, a técnica de espalhamento de raios-X mais popular é a difração de raios-X, que fornece informações sobre a estrutura cristalina das nanoestruturas. No caso de nanopartículas, sua aplicação mais comum está associada à caracterização do tamanho médio, obtido através da largura dos picos de difração [27].

Com relação as microscopias de varredura por sonda temos o microscópio de corrente de tunelamento (STM, do inglês *scanning tunneling microscopy*) que fornece as características elétricas de nanopartículas individuais e informações sobre a formação e distribuição de tamanho das nanopartículas depositadas ou crescidas sobre a amostra [28]. No entanto, essa técnica não fornece nenhuma informação estrutural ou química e necessita de amostras com certo grau de condutividade elétrica [29]. Temos também a microscopia de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*) que possibilita obter informações sobre a forma, textura e rugosidade de nanopartículas individuais e sua distribuição sobre a amostra. Para nanopartículas com estruturas conhecidas, pode fornecer informações sobre a orientação cristalográfica. A técnica AFM depende fortemente da ponteira utilizada durante a medida, o que inviabiliza sua aplicação em algumas práticas. Entretanto, técnicas de convolução são aplicadas para minimizar os efeitos indesejáveis da ponteira [30, 31].

Uma técnica amplamente utilizada na análise de nanomateriais e nanopartículas é a microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês *transmission electron microscopy*). Nessa técnica, um feixe de elétrons com alta energia atravessa uma região fina da amostra em estudo, normalmente inferior a 100 nm. Os elétrons transmitidos são focalizados e detectados através de uma tela fluorescente, por exemplo. A imagem obtida através da técnica TEM possui resolução subnanométrica e permite obter informações estruturais, como por exemplo, tamanho, forma e distribuição das nanopartículas. Além disso, possibilita estudar as estruturas cristalinas, entre outras aplicações [32]. Entretanto, a técnica TEM necessita, em alguns casos, de uma complexa preparação de amostra e, por ser uma técnica pontual, requer um longo período de tempo para realizar análises estatísticas [33].

A utilização de feixes de íons na análise de materiais também é uma alter-

nativa. Para isso, diversas técnicas podem ser utilizadas, como por exemplo, a espectrometria de massa por íons secundários (SIMS, do inglês *secondary ion mass spectrometry*), a técnica de análise por detecção de recuo elástico (ERDA, do inglês *Elastic Recoil Detection Analysis*), a análise por reação nuclear (NRA, do inglês *nuclear reaction analysis*), a técnica de emissão de raios-X induzida por partículas (PIXE, do inglês *particle induced X-ray emission*) e as técnicas de espalhamento de íons a baixas (LEIS, do inglês *low energy ion scattering*), médias (MEIS, do inglês *medium energy ion scattering*) e altas (HEIS ou RBS, do inglês *high-energy ion scattering ou Rutherford backscattering spectrometry*) energias.

A técnica SIMS opera com um feixe de íons incidente com energia entre 3 e 20 keV (podendo variar), o qual ejeta material do alvo (pelo processo de desbastamento). A análise é realizada através da detecção desse material removido. Podemos dividir a técnica SIMS em dois modos de operação: (i) SIMS estático, utilizado para caracterização molecular na primeira monocamada atômica e (ii) SIMS dinâmico, utilizado para análise da composição de camadas não superficiais e da distribuição elementar em profundidade com resolução subnanométrica. Existem limitações quanto a caracterização de partículas individuais e nanopartículas uma vez que a técnica apresenta uma alta taxa de desbastamento sendo capaz de destruí-las ou transformá-las (mudanças de tamanho, forma e composição) principalmente no modo dinâmico [34, 35].

Na técnica PIXE, utiliza-se um feixe de íons (geralmente H^+ ou He^+) para induzir a emissão de raios-X da amostra em estudo. Esses raios-X são detectados por um detector de estado sólido e permitem identificar e quantificar os elementos que constituem a amostra. Em geral, a técnica está limitada a elementos com números atômicos maiores do que 10 e não é sensível à profundidade da amostra [36]. Para determinar a quantidade de elementos em função da profundidade pode-se utilizar a técnica NRA. Essa técnica utiliza um feixe de íons para induzir reações nucleares com energias específicas. Dessa forma, conhecendo a perda de energia do íon incidente na amostra podemos quantificar a concentração de um determinado elemento em função da profundidade [37, 38]. Para análise de elementos em profundidade com números atômicos menores do que 10, pode-se utilizar a técnica ERDA. Nessa técnica, um feixe de íons com elevado número atômico e energia entre 2 MeV e 200 MeV incide sobre a amostra. Os átomos da

amostra são então espalhados devido a interação nuclear elástica entre os íons do feixe e os átomos da amostra.

As técnicas de retroespalhamento LEIS, MEIS e RBS, por sua vez, utilizam feixes de íons (geralmente H^+ ou He^+) que ao incidir sobre a amostra podem ser retroespalhados. A detecção desses íons retroespalhados fornece informações importantes sobre a amostra. Por exemplo, possibilita conhecer a estrutura e a composição em escala de profundidade da ordem subnanométrica a uma dezena de nanômetros [39], dependendo da energia do feixe incidente. A técnica LEIS (energia do feixe incidente entre 500 eV e 20 keV) pode ser considerada como a técnica de caracterização mais sensível à superfície, sendo utilizada para caracterizar composição elementar e estrutural de materiais. Como a técnica LEIS utiliza um feixe de íons de baixa energia, efeitos de espalhamento múltiplo devem ser considerados na análise dos dados. Na técnica MEIS (energia do feixe incidente entre 30 keV e 400 keV), efeitos de espalhamento múltiplo afetam menos os dados experimentais (no caso de energias superiores a 100 keV). Nessa técnica, podemos analisar a intensidade dos íons retroespalhados em função da energia com resolução na ordem de 10^2 eV e em função do ângulo de espalhamento. A técnica MEIS é a única técnica de retroespalhamento capaz de quantificar espessuras e densidades absolutas através de feixes moleculares. Também, é possível obter informação estrutural e elementar em profundidade. A versatilidade da técnica MEIS na caracterização de materiais e dispositivos avançados será explorada ao longo deste trabalho assim como sua descrição detalhada. A técnica RBS utiliza geralmente feixes de He^+ com energia de 2 MeV. A resolução em energia do RBS é da ordem de 10^4 eV e a análise ocorre em apenas um ângulo de retroespalhamento. Devido a faixa de energia empregada no RBS, os parâmetros físicos utilizados na análise dos dados (perda de energia, por exemplo) são bem estabelecidos, tornando a técnica altamente acurada.

Mais recentemente, observou-se que a análise de retroespalhamento pode ser realizada através de um feixe incidente de elétrons. Nesse caso, a técnica é denominada de retroespalhamento Rutherford de elétrons (ERBS, do inglês *Electron Rutherford backscattering*). Essa técnica utiliza os mesmos princípios do retroespalhamento de íons e embora a perda de energia no processo de colisão elástica entre o elétron e os átomos da amostra seja muito pequena (por exemplo, a perda

de energia máxima de um elétron com 40 keV de energia retroespalhado num átomo de silício (Si) é de 3,2 eV) a resolução em energia desses sistemas é da ordem de 0,1 eV. A técnica ERBS permite determinar a composição da superfície de camadas relativamente espessas (até 100 nm). Além de determinar o perfil de centros espalhadores em profundidade, a técnica possibilita a análise de estruturas eletrônicas através da perda de energia inelástica dos elétrons no meio [40].

Existe um grande número de técnicas que não estão sendo incluídas nesta revisão como por exemplo, a espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES, do inglês *glow discharge optical emission spectroscopy*) [41] e a tomografia por sonda atômica (ATM, do inglês *atom probe tomography*) [42] ambas amplamente utilizadas na caracterização de nanomateriais e nanoestruturas.

Tabela 1.1: Pontos fortes e limitações das técnicas de caracterização mais utilizadas na análise de sistemas nanométricos.

Técnica	Pontos fortes	Limitações
XPS	<ul style="list-style-type: none"> • Não destrutiva; • Fornece informações qualitativas e quantitativas sobre a região próxima da superfície de filmes ou partículas; • Sensível ao ambiente químico; • Identifica elementos inesperados e estados de oxidação; • Fornece mapas elementares; • Capacidade de estimar espessuras inferiores à 10 nm. 	<ul style="list-style-type: none"> • Requer alto vácuo; • Requer uma ampla área de análise; • Processamento lento (1/2 à 8 horas por amostra); • Não quantifica hidrogênio (H) e hélio (He); • Precisa de preparação e manipulação adequada das amostras para minimizar perdas de informação.
AES	<ul style="list-style-type: none"> • Identifica elementos inesperados; 	<ul style="list-style-type: none"> • Requer alto vácuo;

Continuação da Tabela 1.1

Técnica	Pontos fortes	Limitações
	<ul style="list-style-type: none"> • Capacidade de estimar espessuras inferiores à 10 nm; • Apesar das limitações, pode caracterizar nanopartículas individuais. 	<ul style="list-style-type: none"> • Precisa de preparação e manipulação adequada das amostras para minimizar perdas de informação; • Pode ocorrer danos na amostra devido ao feixe, principalmente em isoladores e partículas orgânicas; • Não quantifica H e He.
GISAXS	<ul style="list-style-type: none"> • Não destrutiva; • Permite análise de amostras com pequenas dimensões; • Possibilita experimentos <i>in-situ</i>; • Rápida aquisição de dados; • Sensível às flutuações eletrônicas das nanoestruturas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Instrumentação complexa e cara; • Análise de dados complexa; • Possibilita equívocos durante a análise de dados.
STM	<ul style="list-style-type: none"> • Permite análise elétrica; • Permite análise dimensional; • Opera em alto vácuo, líquidos e gases; • Pode ser usada em baixas temperaturas (próximas a 0 K). 	<ul style="list-style-type: none"> • Precisa de amostras condutoras; • Análise de nanopartículas isoladas; • De difícil realização; • Necessita de superfícies estáveis e limpas; • Necessita de um ambiente completamente livre de vibrações.
AFM	<ul style="list-style-type: none"> • Opera em alto vácuo, líquidos e gases; • Fácil preparação de amostras; • Informação precisa de alturas; 	<ul style="list-style-type: none"> • Dependente da ponteira utilizada; • Precisa de informações prévias para análise; • Alcance vertical limitado;

Continuação da Tabela 1.1

Técnica	Pontos fortes	Limitações
	<ul style="list-style-type: none"> • Permite análise em sistemas vivos; • Fornece informações sobre forma e textura de nanopartículas isoladas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Faixa de magnificação limitada.
TEM	<ul style="list-style-type: none"> • Fornece informações sobre elementos e compostos; • Resolução subnanométrica; • Fornece informações estruturais; • Possibilita estudo de estruturas cristalinas; • Imagens com alta qualidade. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pode apresentar dificuldades na preparação das amostras; • Análise de partículas isoladas; • Requer longo intervalo de tempo para análises estatísticas; • Artefato nas imagens devido à preparação de amostras; • Técnica destrutiva.
SIMS	<ul style="list-style-type: none"> • Fornece informações moleculares sobre a superfície de filmes e partículas; • Determina a presença de elementos traços; • Requer feixes de baixa energia; • Rápida aquisição de dados; • Permite obter perfis em profundidade. 	<ul style="list-style-type: none"> • Processo de desbastamento pouco conhecido; • Técnica destrutiva, principalmente no modo SIMS dinâmico; • Precisa de preparação e manipulação adequada das amostras para minimizar perdas de informação; • Requer vácuo.
ERDA	<ul style="list-style-type: none"> • Não destrutiva; • Quantifica elementos com número atômico menores do que 10 incluindo H; • Permite obter perfis em profundidade. 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa resolução em profundidade; • Requer vácuo.

Continuação da Tabela 1.1

Técnica	Pontos fortes	Limitações
NRA	<ul style="list-style-type: none"> • Não destrutiva; • Fornece perfil em profundidade; • Determina a presença de elementos traços com baixo número atômico. 	<ul style="list-style-type: none"> • Resolução em profundidade depende da reação nuclear utilizada; • Requer vácuo.
PIXE	<ul style="list-style-type: none"> • Não destrutiva; • Permite análise em sólidos, pós, líquidos e gases; • Determina a presença de elementos traços mesmo com números atômicos próximos; • Pode ser realizado em pressão ambiente. 	<ul style="list-style-type: none"> • Limitada a elementos com número atômico maior do que 10; • Não é sensível em profundidade.
LEIS	<ul style="list-style-type: none"> • Não destrutiva; • Pode ser considerada a técnica mais sensível à superfície; • Determina facilmente a presença de elementos na primeira camada atômica; • Fornece informações sobre a uniformidade e defeitos em revestimentos de superfícies planas e de nanopartículas; • Alta resolução em energia. 	<ul style="list-style-type: none"> • Requer alto vácuo; • Muito sensível a impurezas; • Precisa de preparação e manipulação adequada das amostras para minimizar perdas de informação; • Efeitos de espalhamento múltiplo.
MEIS	<ul style="list-style-type: none"> • Não destrutiva; • Permite obter perfil elementar em profundidade; 	<ul style="list-style-type: none"> • Requer alto vácuo; • Análise dependente de parâmetros físicos nem sempre estabelecidos;

Continuação da Tabela 1.1

Técnica	Pontos fortes	Limitações
	<ul style="list-style-type: none"> • Estudo de superfícies; • Informação absoluta da espessura e densidade; • Alta resolução em energia e ângulo; • Permite determinar forma e densidade areal de nanopartículas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa resolução em massa para elementos pesados.
RBS	<ul style="list-style-type: none"> • Não destrutiva; • Permite obter perfil elementar em profundidade; • Resultados acurados. 	<ul style="list-style-type: none"> • Requer vácuo; • Baixa resolução em energia.
ERBS	<ul style="list-style-type: none"> • Não destrutiva; • Permite obter perfil elementar em profundidade; • Fornece informações sobre a estrutura eletrônica; • Permite extrair a função dielétrica; • Feixe incidente pequeno em comparação com as técnicas de espalhamento de íons. 	<ul style="list-style-type: none"> • Requer alto vácuo; • Precisa de preparação e manipulação adequada das amostras para minimizar perdas de informação;

Neste trabalho denominamos a aplicação da técnica MEIS em função da energia de “MEIS convencional”, sua aplicação em função do ângulo de “cartografia MEIS” e quando utilizado feixes moleculares de “explosão Coulombiana”. Nessas três modalidades, o aparato experimental e os princípios físicos envolvidos na análise dos espectros obtidos são os mesmos. Dessa forma, o capítulo 2 deste trabalho apresenta os principais aspectos teóricos utilizados na obtenção e análise dos resultados apresentados. Além disso, descreve o aparato experimental

utilizado.

No capítulo 3 aplicamos a cartografia MEIS na análise de materiais avançados. Mais especificamente, determinamos a orientação de um monocristal com estrutura blenda de zinco e demonstramos a capacidade da cartografia MEIS de mensurar o efeito da ausência de um centro de simetria nessa estrutura. O GaP é um material importante para aplicações tecnológicas, uma vez que é um semicondutor tipo III-V e possui uma banda proibida de 2,26 eV. Essa característica o torna um excelente material para dispositivos óticos como LEDs (do inglês, *light-emitting diodes*), entre outras aplicações [43–46]. Técnicas como ERBS também são sensíveis a quebra de simetria em cristais com estrutura blenda de zinco. Por esse motivo, uma comparação entre a utilização de feixes de íons e feixes de elétrons é apresentada no final deste capítulo.

O capítulo 4 destina-se a aplicação do MEIS convencional em um dispositivo avançado tipo transistor FinFET (do inglês, *fin field effect transistor*). Esses transistores são, até o momento, os mais promissores para substituir a tecnologia planar atual [47]. A mudança do transistor planar para o tridimensional (como é o caso do FinFET) resulta em diversos desafios de fabricação e caracterização [48, 49]. Neste capítulo verificamos a capacidade da técnica MEIS convencional de caracterizar os transistores FinFET com relação a suas dimensões e também, de quantificar a dose de dopantes implantados ao longo de toda estrutura tridimensional. Essas informações são fundamentais para garantir o correto funcionamento da nova geração de transistores.

No capítulo 5 utilizamos a explosão Coulombiana para determinar a espessura e a densidade absoluta de uma camada de SiO₂ crescida devido a um processo de limpeza realizado após implantação de arsênio (As) via técnica de plasma. Essa técnica de implantação é a principal alternativa para contornar as dificuldades encontradas na implantação convencional por feixe de íons em estruturas tridimensionais [50–53]. Além disso, determinamos a distribuição em profundidade do As implantado através da técnica MEIS convencional e comparamos com resultados obtidos pelas técnicas STEM em conjunto com a técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS, do inglês *energy dispersive X-ray spectroscopy*) e ERBS.

1.1 Motivação

A medida que as dimensões das nanopartículas diminuem, suas superfícies e interfaces começam a controlar as propriedades dos materiais nanoestruturados [54, 55]. Dessa forma, devido à fração significativa de átomos ou moléculas nas superfícies e interfaces desses nanomateriais, impurezas e contaminações podem afetar fortemente, e em alguns casos, dominar suas propriedades [56]. Assim, técnicas de caracterização sensíveis à superfície, como é o caso da técnica MEIS tornam-se cada vez mais importantes.

Na técnica MEIS estamos analisando um conjunto de nanopartículas simultaneamente. Essa análise estatística permite obter o valor médio dos parâmetros mensurados, por exemplo, tamanho e distribuição das nanopartículas. Isso é importante porque nanopartículas fabricadas pelo mesmo processo podem apresentar formas e dimensões variáveis [11]. Além disso, geralmente a técnica MEIS não necessita de uma preparação prévia da amostra em estudo com exceção da análise da primeira monocamada atômica (onde processos de limpeza são realizados) e para amostras com pequenas dimensões (em geral, inferiores a 1 mm). Por exemplo, nanopartículas de sulfeto de zinco (ZnS) podem mudar sua natureza cristalina, com relação a morfologia ou transições de fase, quando mudam de um ambiente úmido para seco [57]. Assim, vemos que a necessidade de preparação prévia pode se tornar um limitante na análise de nanoestruturas.

A técnica MEIS é considerada em geral uma técnica não destrutiva. Para amostras mais sensíveis, como por exemplo, amostras orgânicas, podemos minimizar os danos utilizando um feixe de H^+ em vez de He^+ [58]. Além disso, podemos mudar a posição do feixe durante a medida. Nas amostras utilizadas neste trabalho, analisamos o primeiro e o último espectro adquirido e não foram observadas alterações.

A caracterização incompleta de nanomateriais e dispositivos avançados afeta diretamente a reprodutibilidade dos resultados experimentais, dificultando sua aplicabilidade. Também afetando a avaliação desses materiais com relação aos riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Os desafios de caracterização mais críticos na área de nanotecnologia são a determinação do tamanho, forma, área superficial e composição das nanopartículas. Além disso, temos o estado químico da

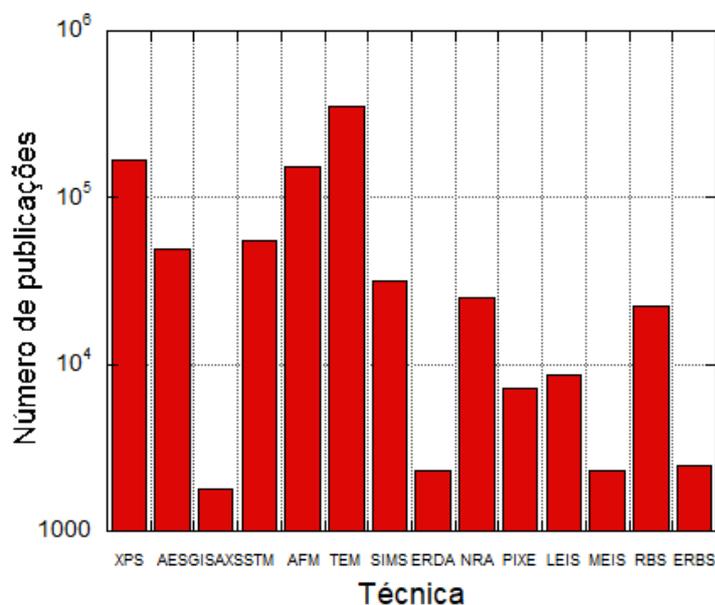


Figura 1.2: Número de publicações com relação às diversas técnicas de caracterização de materiais apresentadas neste trabalho considerando os últimos 35 anos. Os dados foram obtidos através da plataforma *Web of Science* utilizando as siglas e o nome da técnica em inglês.

superfície, agrupamento, carga superficial e reatividade das nanopartículas [59]. Podemos observar que a técnica MEIS pode auxiliar na determinação de diversos fatores críticos que contribuem para a completa caracterização das nanoestruturas. Entretanto, a Figura 1.2 que apresenta o número de publicações com relação às diversas técnicas de caracterização de materiais apresentadas neste trabalho considerando os últimos 35 anos, mostra que a técnica MEIS é pouco utilizada pela comunidade científica.

Podemos destacar alguns motivos que tornam a técnica MEIS menos popular. O sistema MEIS custa em torno de alguns milhões de dólares não sendo o motivo pela impopularidade, uma vez que esse custo não difere muito das demais técnicas de caracterização. Entretanto, a técnica MEIS demanda a utilização de

um acelerador de íons o que dificulta sua implementação. Com a iniciativa de empresas como a sul Coreana KMAC[®], que está desenvolvendo um MEIS de bancada, devemos observar um aumento no uso da técnica nos próximos anos. Comparando com as técnicas de caracterização apresentadas na introdução deste trabalho, a técnica MEIS pode ser considerada uma técnica recente, tendo aproximadamente 30 anos [39]. A menos de 15 anos foi possível utilizar as potencialidades da técnica MEIS para caracterização de filmes finos, por exemplo [60, 61], e ainda recentemente foi publicado um artigo com os principais aspectos teóricos associados à técnica [62]. Outra dificuldade está relacionada a análise dos espectros obtidos. Esse problema está sendo contornado através do desenvolvimento de novos programas de simulação, como por exemplo, o código de simulação PowerMEIS [63].

Essa trabalho demonstra a versatilidade da técnica MEIS na análise de nanomateriais e dispositivos avançados, apresentando novas perspectivas para o uso da técnica MEIS na área de nanotecnologia.

1.2 Objetivos

Esse trabalho tem como objetivo geral demonstrar a versatilidade da técnica MEIS na análise de materiais e dispositivos avançados. Para isso, aplicamos a técnica MEIS de três formas distintas. Para a análise de materiais avançados, utilizamos a técnica de cartografia MEIS que utiliza a intensidade de íons retroespalhados com relação ao ângulo de espalhamento. Nesse caso, tivemos como objetivo específico:

- (i) Determinar a orientação de um monocristal com estrutura blenda de zinco;
- (ii) Verificar a sensibilidade da cartografia MEIS quanto a ausência de um centro de simetria em um monocristal com estrutura blenda de zinco;
- (iii) Comparar as principais divergências e similaridades entre a técnica MEIS, que utiliza feixes de íons, e técnicas que utilizam feixes de elétrons.

A análise de dispositivos avançados foi realizada através da técnica MEIS convencional que utiliza a intensidade de íons retroespalhados com relação à energia.

Nesse caso, tivemos como objetivos específicos:

- (i) Desenvolver uma metodologia que permita caracterizar transistores tipo FinFET (ou 3D);
- (ii) Determinar as principais dimensões do transistor FinFET;
- (iii) Quantificar a dose e o perfil em profundidade dos dopantes implantados no FinFET;
- (iv) Comparar os resultados obtidos por MEIS com os resultados obtidos pela técnica STEM/EDS.

Para a análise de filmes finos utilizando feixes moleculares tivemos como objetivo específico:

- (i) Quantificar a espessura e a densidade absoluta de uma camada de SiO_2 crescida durante um processo de limpeza realizado após implantação de As via plasma;
- (ii) Determinar o perfil em profundidade do As implantado via técnica de plasma;
- (iii) Comparar os resultados obtidos por MEIS com os resultados obtidos pelas técnicas de STEM/EDS e ERBS.

Capítulo 2

Espalhamento de íons a energias intermediárias

Este capítulo apresenta os principais aspectos teóricos utilizados na obtenção e análise dos resultados apresentados nesse trabalho. Os princípios físicos associados à interação de íons com energia intermediária na matéria são descritos. Além disso, apresentamos os princípios físicos associados à cartografia MEIS e ao uso de um feixe de íons moleculares. Dessa forma, parâmetros como: fator cinemático, seção de choque de espalhamento, perda de energia, distribuição estatística da perda de energia (*straggling*), neutralização de carga, efeito de canalização, cone de sombra, efeito de bloqueio, conceitos básicos de cristalografia, explosão Coulombiana e efeitos de vizinhança são abordados. Por último, este capítulo apresenta o aparato experimental utilizado pela técnica MEIS.

2.1 Técnica MEIS aplicada à caracterização

A técnica MEIS é baseada nos mesmos princípios físicos da técnica RBS [64]. Assim, consiste na detecção dos íons retroespalhados provenientes da interação entre um feixe incidente e a amostra em estudo. A técnica RBS convencional utiliza, em geral, um feixe incidente de He^+ com alta energia (~ 2 MeV). Os íons retroespalhados são detectados através de um detector de estado sólido. Dessa forma, a técnica RBS fornece a energia dos íons retroespalhados em função do

ângulo de espalhamento na qual o detector foi instalado (em geral 165°). A resolução em energia típica de um equipamento de RBS é de aproximadamente 15 keV.

Na técnica MEIS, normalmente se emprega um feixe de íons incidente de H^+ ou He^+ no intervalo de energia entre 40 e 400 keV. A detecção dos íons retroespalhados nesse caso é realizada por um sistema de detecção constituído de um analisador eletrostático toroidal (TEA, do inglês *toroidal electrostatic analyzer*), um conjunto de placas de microcanais (MCP, do inglês *microchannel plate detector*) e um detector de carga sensível à posição (PSD, do inglês *position sensitive detector*), conforme será apresentado na seção 2.5. Esse sistema de detecção possui maior resolução em energia e ângulo, comparado aos detectores de estado sólido utilizados em RBS. A resolução em energia típica de um equipamento MEIS, para um feixe de H^+ à 100 keV, é de aproximadamente 350 eV e permite a obtenção de um espectro de energias em um grande intervalo de ângulos de espalhamento (24°). Detectores tipo tempo de voo (TOF, do inglês *time of flight*) e magnéticos também são utilizados em sistemas MEIS [65]. Os detectores por tempo de voo apresentam como vantagem, frente aos detectores eletrostáticos e magnéticos, a detecção de íons com carga nula e a maior velocidade de aquisição dos dados, uma vez que detecta todos os íons retroespalhados simultaneamente. Entretanto, a utilização desses detectores deteriora a resolução em energia (2 à 3 vezes pior do que os detectores eletrostáticos e magnéticos) e diminui a região angular analisada.

A técnica MEIS tem a capacidade de fornecer informações sobre a estrutura e composição na escala de profundidade subnanométrica a uma dezena de nanômetros, incluindo propriedades de interfaces ultra-rasas [39]. A primeira utilização desta técnica foi no estudo de superfícies e interfaces de materiais semicondutores [39]. Atualmente, as aplicações desta técnica vêm crescendo, como por exemplo: (i) estudo da reconstrução de superfícies devido à adsorção de espécies atômicas [66], (ii) aplicações envolvendo modelos de catalisadores e filmes metálicos de multicamadas [67], (iii) perfilometria de filmes nanométricos utilizados na construção de componentes de dispositivos de microeletrônica [60], (iv) análise de materiais nano-estruturados em aplicações catalíticas [68] e optoeletrônicos [69], (v) quantificação de deformações elásticas em nano-fios [7], (vi) obtenção da forma e distribuição areal de nanopartículas [11, 12] e (vii) deter-

minação da espessura e densidade absoluta de filmes finos [70]. Recentemente, a técnica MEIS foi empregada na obtenção de cartografias de amostras cristalinas [71] e através dessa metodologia foi possível determinar a deformação do parâmetro de rede do Si cristalino implantado com germânio (Ge) [72].

A Figura 2.1 apresenta um mapa 2D de contagens (escala de cores) por energia (eixo vertical) e ângulo de espalhamento (eixo horizontal) de um filme de $\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ irradiado com H^+ . Nesse espectro é possível identificar duas linhas que correspondem aos isótopos de oxigênio presentes na amostra. Também, observa-se que para um determinado ângulo de espalhamento, na qual a direção de saída dos íons retroespalhados coincide com uma direção cristalina do material em estudo, os íons são bloqueados antes de serem detectados. Esse processo é conhecido como efeito de bloqueio e será apresentado neste capítulo.

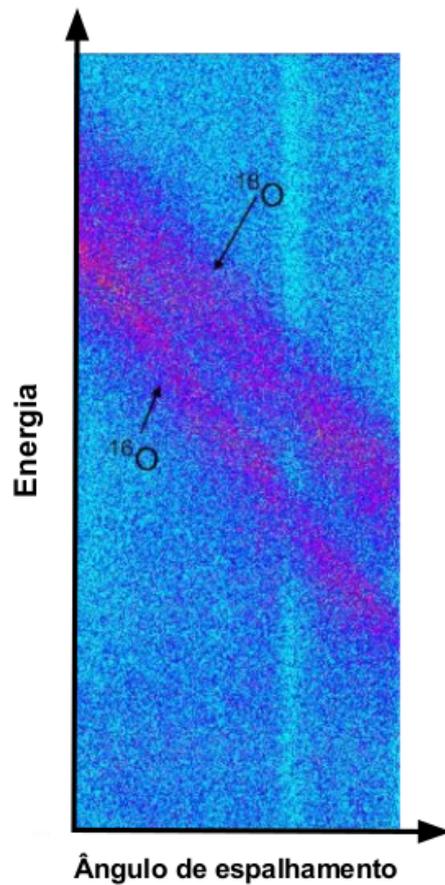


Figura 2.1: Mapa 2D convencional de um filme de Si[$^{18}\text{O}_2$]/SiO $_2$ /Si irradiado por um feixe de H $^+$ obtido através da técnica MEIS [Adaptado de [73]].

A análise quantitativa dos espectros obtidos através da técnica MEIS depende dos princípios físicos que regem a interação dos íons incidentes com o material em estudo, os quais são apresentados abaixo.

2.2 Princípios físicos gerais

Na espectrometria por espalhamento de íons, um feixe de íons incidente interage com os átomos que compõem a amostra sendo espalhado inelástica e/ou elasticamente. Os íons que foram espalhados na direção do detector são coletados e suas respectivas energias medidas. Dessa forma, o espectro de energia dos íons

retroespalhados é um histograma da energia final dos íons espalhados na amostra para um determinado ângulo de espalhamento. A energia final medida depende da perda de energia do íon no percurso de entrada e saída da amostra e também, da energia transferida no processo de colisão. A perda de energia no percurso de entrada e saída depende da interação do íon incidente com os elétrons (colisões inelásticas) e núcleos atômicos (colisão elástica) que compõem o material.

O processo de retroespalhamento pode ser descrito como a colisão de duas partículas isoladas, conforme ilustrado na Figura 2.2. A energia transferida durante essa colisão elástica, pelo íon de massa M_1 ao alvo de massa M_2 , é dada pelo fator cinemático. Outros fatores importantes associados a análise do espectro de energia obtido através da técnica MEIS são: (i) a probabilidade de ocorrer o espalhamento (seção de choque de espalhamento), (ii) a perda de energia na entrada e saída do íon e (iii) as flutuações estatísticas associadas a essa perda de energia, ambas devido às colisões inelásticas (*straggling*). Também, devemos levar em consideração a (iv) probabilidade de neutralização do íon, uma vez que utilizamos um detector eletrostático [64]. A estrutura cristalina da amostra influencia na trajetória dos íons incidentes através do (v) efeito de canalização e nos íons retroespalhados através do (vi) efeito de bloqueio, além do (vii) cone de sombra que ocorre na entrada e na saída. Para feixes moleculares (viii) efeitos de vizinhança e a (ix) explosão Coulombiana devem ser considerados. Esses parâmetros físicos são apresentados a seguir.

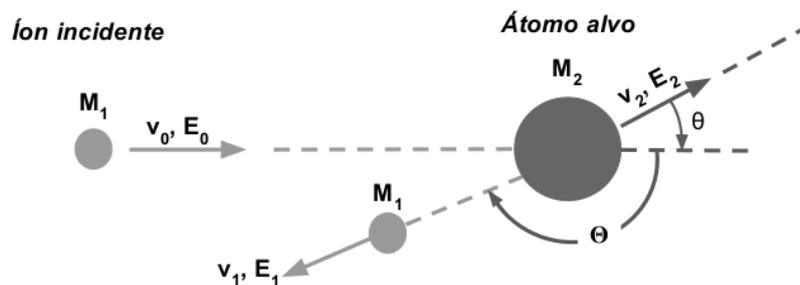


Figura 2.2: Representação esquemática de uma colisão elástica entre um projétil de massa M_1 , velocidade v_0 e energia E_0 com um alvo de massa M_2 inicialmente em repouso. Devido à colisão elástica, o alvo adquire uma velocidade v_2 e energia E_2 e o projétil é retroespalhado com uma energia $E_1 < E_0$ [Adaptado de [64]].

2.2.1 Fator cinemático

Quando um projétil de massa M_1 colide elasticamente com um alvo de massa M_2 , inicialmente em repouso, ocorre transferência de energia do projétil para o alvo, conforme ilustrado na Figura 2.2. A quantidade de energia transferida pelo projétil ao alvo no processo de espalhamento elástico é dada pelo fator cinemático (K).

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0} \quad (2.1)$$

Aplicando os princípios de conservação de energia e momento no processo de colisão elástica ilustrado na Figura 2.2, podemos obter uma relação entre a massa do projétil M_1 e a massa do alvo M_2 para um dado ângulo de espalhamento Θ do projétil retroespalhado, conforme Equação 2.2.

$$K_2(\Theta, M_2, M_1) = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{M_1 \cos \Theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta}}{M_2 + M_1} \right) \quad (2.2)$$

Dessa forma, em experimentos de RBS e MEIS, podemos determinar através do fator cinemático os elementos que compõem o material estudado. Isso é possível uma vez que conhecemos a massa do projétil M_1 e o ângulo de espalhamento Θ utilizados no experimento.

2.2.2 Seção de choque de espalhamento

A seção de choque de espalhamento está diretamente relacionada com a probabilidade de um projétil do feixe incidente sofrer espalhamento em um elemento i do alvo num dado ângulo sólido diferencial $d\Omega$ do detector localizado a um ângulo de espalhamento Θ . Dessa forma, podemos definir uma seção de choque diferencial para um dado ângulo de espalhamento como a razão entre o número de projéteis espalhados em um dado elemento i em um ângulo sólido diferencial $d\Omega$ pela fluência de projéteis incidentes. Considerando a técnica RBS que utiliza feixes de alta energia, podemos supor que os íons sofrem o espalhamento apenas devido a interação Coulombiana entre a carga do projétil e do núcleo atômico. Nesse caso, podemos utilizar a seção de choque de Rutherford, que no referencial

do laboratório é dado pela Equação 2.3 [74],

$$\left(\frac{d\sigma_i}{d\Omega}\right)_R = \left(\frac{Z_1 Z_i e^2}{16\pi\epsilon_0 E}\right)^2 \frac{1}{\sin^4\Theta} \frac{\left[M_i \cos\Theta + \sqrt{M_i^2 - M_1^2 \sin^2\Theta}\right]}{M_i \sqrt{M_i^2 - M_1^2 \sin^2\Theta}} \quad (2.3)$$

onde E é a energia do íon antes da colisão.

Entretanto, no caso de feixes incidentes com energias intermediárias, como na técnica MEIS, devemos levar em consideração o efeito de blindagem do núcleo devido seus elétrons. Os potenciais de Molière ou Lenz-Jensen são exemplos de potenciais que levam em consideração a blindagem dos elétrons do átomo sobre o potencial nuclear [75] e serão utilizados neste trabalho. As técnicas de RBS e MEIS são mais sensíveis para elementos com número atômico elevado e para feixes incidentes de menor energia. Assim, a seção de choque fornece uma análise quantitativa da concentração de elementos na amostra.

2.2.3 Perda de energia

Na Figura 2.3 vemos um feixe monoenergético de partículas com número atômico Z_1 , massa M_1 e energia inicial E_0 , cruzando um filme fino de espessura Δx e densidade areal Nt , composto por um elemento de número atômico Z_2 e massa M_2 . O feixe transmitido possui energia $E_f = E_0 - \Delta E$, onde ΔE é a perda de energia do feixe ao cruzar o filme.

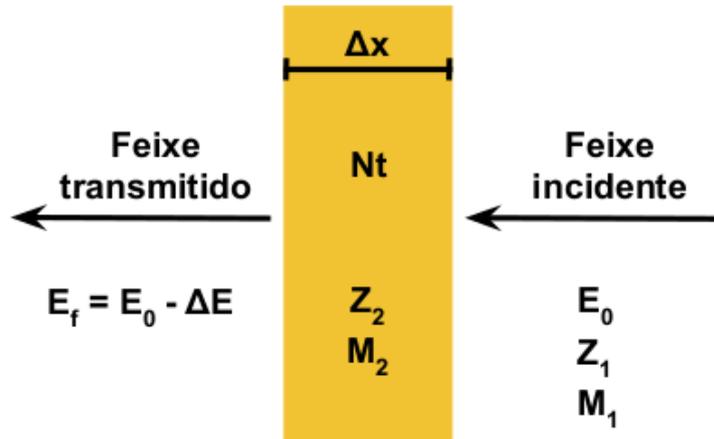


Figura 2.3: Conceito básico de perda de energia.

Podemos definir a força de freamento (S) como a perda de energia por unidade de comprimento dado pela Equação 2.4 [76]:

$$S \equiv -\frac{dE}{dx} = -\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \quad (2.4)$$

A força de freamento é uma propriedade do meio e a perda de energia é uma propriedade do feixe, essa última ocorre devido às interações eletrostáticas dos íons em movimento com o núcleo e os elétrons do alvo. A força de freamento pode ser escrita como a soma de duas contribuições independentes: (i) freamento eletrônico devido a colisões inelásticas que geram, por exemplo, excitações e ionizações do alvo e (ii) freamento nuclear devido às colisões inelásticas entre dois núcleos blindados. Nesse tratamento não é levado em consideração a correlação entre os dois fenômenos, importante apenas para o caso de haver uma única colisão, porque em geral ocorrem múltiplas colisões.

O freamento nuclear se torna importante para íons com baixas velocidades em comparação com a velocidade típica dos elétrons no átomo do alvo ($v_i \ll v_e = v_0 Z_2^{2/3}$), onde v_0 é a velocidade de Bohr, v_i e v_e as velocidades do íon e do elétron respectivamente. O freamento eletrônico por sua vez é dominante quando $v_i > v_e$. A Figure 2.4 indica as contribuições do freamento nuclear e eletrônico com relação a velocidade do íon incidente para alvos amorfos. Esse comportamento

independe da combinação íon/alvo. Apesar disso, o valor máximo da força de freamento depende dessa combinação. Em geral, as energias utilizadas pela técnica MEIS estão no ponto de máximo da força de freamento. Mesmo considerando os mais sofisticados modelos e teorias, a força de freamento não pode ser calculada por primeiros princípios para qualquer combinação alvo/velocidade do íon com a mesma acurácia. Dessa forma, geralmente utilizamos modelos semi-empíricos como por exemplo o SRIM (do inglês, *stopping and range of ions in matter*) [77], utilizado neste trabalho.

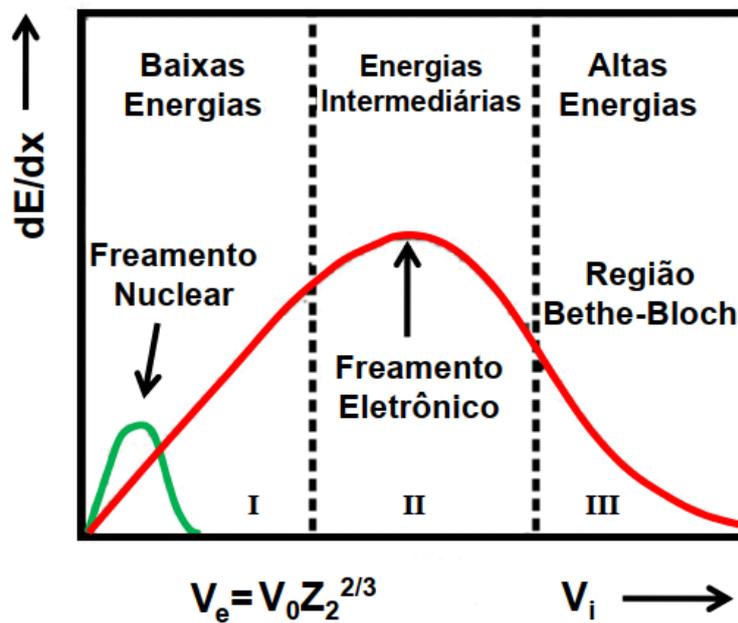


Figura 2.4: Regimes da força de freamento devido à velocidade dos íons para alvos amorfos [Extraído de [78]].

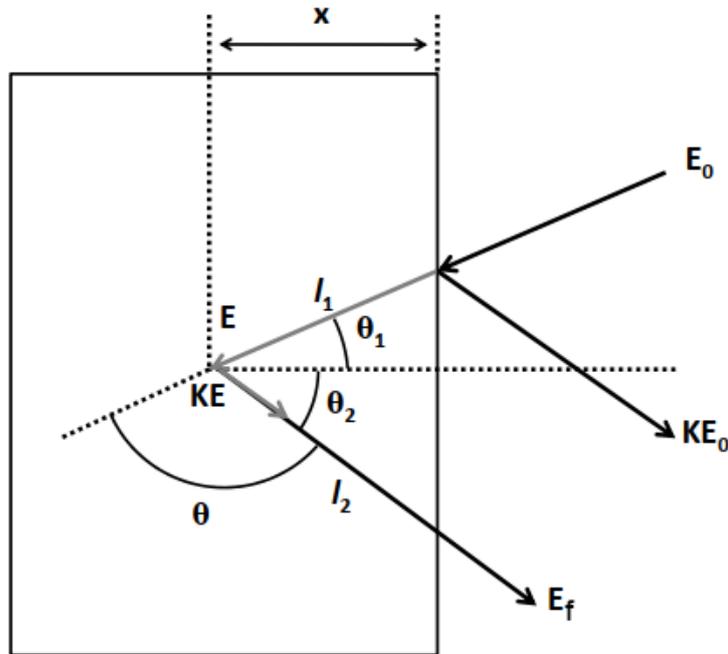


Figura 2.5: Ilustração de dois eventos de retrospalhamento, um proveniente da superfície e outro de uma profundidade x do alvo. A direção de detecção e a direção normal estão no mesmo plano do feixe incidente [Adaptado de [64]].

A perda de energia é o parâmetro físico que permite obter informação em profundidade da amostra em estudo. Para entender melhor o processo, considere um feixe de massa M_1 e energia E_0 incidindo sobre um alvo de massa M_2 , conforme ilustrado na Figura 2.5. Podemos determinar a energia E da partícula antes da colisão através do comprimento da trajetória de entrada $l_1 = x/\cos\theta_1$ conforme Equação 2.5.

$$l_1 = \frac{x}{\cos\theta_1} = - \int_{E_0}^E \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (2.5)$$

Devido a perda de energia durante o processo de colisão, o íon incidente terá energia KE imediatamente após a colisão. Dessa forma, para a trajetória de saída

temos:

$$l_2 = \frac{x}{\cos\theta_2} = - \int_{KE}^{E_f} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (2.6)$$

Como somente E_0 e E_f podem ser determinados experimentalmente, podemos utilizar a aproximação de superfície que consiste em considerar dE/dx constante ao longo das trajetórias de entrada e saída. Com isso, podemos reescrever as equações 2.5 e 2.6 na forma:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{entrada} \quad (2.7)$$

$$E_f = KE - \frac{x}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{saída} \quad (2.8)$$

Eliminando E nas equações 2.7 e 2.8, obtemos:

$$KE_0 - E_f = \left[\frac{K}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{entrada} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{saída} \right] x \quad (2.9)$$

Na qual podemos definir um fator perda de energia $[S]$, dado por:

$$KE_0 - E_f = [S]x \quad (2.10)$$

É através dessa relação que podemos relacionar perda de energia e profundidade.

2.2.4 Straggling

Os processos responsáveis pela perda de energia do íon ao atravessar a amostra estão sujeitos a flutuações estatísticas. Portanto, a perda de energia para duas partículas idênticas com a mesma energia percorrendo a mesma distância Δx , não será necessariamente a mesma, havendo no entanto, uma distribuição para esta perda de energia. O alargamento da distribuição de perda de energia ($\frac{dw^2}{dx}$) após o íon incidente percorrer uma distância Δx é chamada de *straggling*. O *straggling* impõe restrições na resolução em massa e profundidade para as técnicas de espectrometria por espalhamento de íons. Para a técnica MEIS, estamos restritos a profundidades inferiores a poucas dezenas de nanômetros.

Para energias maiores que 1 MeV pode-se utilizar a aproximação de Bohr na descrição do *stragglings*, conforme Equação 2.11.

$$\left(\frac{dw^2}{dx}\right)_B = 4\pi(Z_1e^2)^2NZ_i \quad (2.11)$$

Entretanto, para energias intermediárias, a aproximação de Bohr não oferece bons resultados, sendo necessário a utilização de modelos mais sofisticados como o *stragglings* de Chu, Yang ou Lindhard e Scharff [64, 79, 80].

2.2.5 Neutralização de carga

Detectores eletrostáticos e magnéticos empregados na técnica MEIS dependem da carga do íon retroespalhado. A probabilidade de neutralização do íon depende de sua energia e do seu número atômico e geralmente independe da composição do alvo. Recentemente, foi proposto uma forma geral para probabilidade de sobrevivência (probabilidade do íon não neutralizar) no caso de H^+ e He^+ com base em dados experimentais conforme Equação 2.12 [62],

$$P_{ion} = 1 - e^{-\alpha E}. \quad (2.12)$$

onde E é a energia do projétil na saída da amostra e α é uma constante que depende do projétil. Também, podemos determinar os estados de carga de íons na interação com um meio material através do código CasP (do inglês *convolution approximation for swift particles*) [81] e da expressão de Marion e Young [82], simular a expressão proposta por Zalm e colaboradores, com exceção da dependência em velocidade no termo exponencial.

A Figura 2.6 apresenta dados experimentais e teóricos da fração de carga que será detectada (probabilidade de sobrevivência) para íons de H^+ e He^+ retroespalhados em diversos materiais (Si, Ni, SiO_2 e Au). Esses dados mostram a dependência da probabilidade de sobrevivência com relação a energia e o número atômico do íon retroespalhado. Os valores de probabilidade de sobrevivência experimental e teórico para energias entre 100 e 200 keV estão em boa concordância com os resultados teóricos. Entretanto, para energias inferiores a 100 keV observa-se mais discrepâncias principalmente entre os resultados experimentais

e o código CasP. Outros tratamentos teóricos podem ser empregados como por exemplo, o modelo de Bohr-Lindhard [83]. Para entender essa discrepância realizamos medidas experimentais com feixes de H^+ e He^+ com energias entre 60 e 250 keV (intervalos de 20 keV) em uma amostra de Au. Esses dados experimentais estão sendo analisados. Esse trabalho utilizou como neutralização os dados obtidos através da equação de Marion e Young.

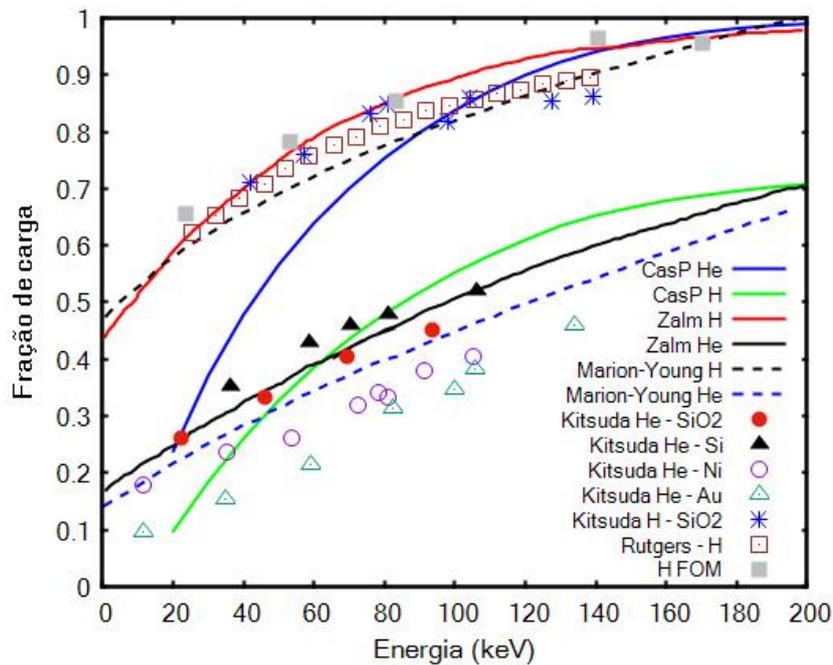


Figura 2.6: Dados experimentais [62] e teóricos [62, 81, 82] da fração de carga que será detectada para íons de H^+ e He^+ retroespalhados em diversos materiais (Si, Ni, SiO_2 , Au).

2.3 Princípios físicos associados à cartografia MEIS

Quando trabalhamos com alvos cristalinos devemos levar em consideração fenômenos associados à periodicidade do cristal. Esses fenômenos podem ocorrer quando o feixe incide na rede cristalina (canalização) e também, após o íon ser retroespalhado por algum átomo da rede (bloqueio). Tais fenômenos serão melhor descritos nas subseções a seguir. Além disso, será realizada a revisão de concei-

tos de cristalografia necessários para o entendimento dos resultados obtidos, tais como, planos e direções cristalinas.

2.3.1 Canalização, cone de sombra e bloqueio

Quando um íon incidente interage com um alvo cristalino ele pode entrar em regiões que apresentam planos paralelos de átomos (canais planares). Esses planos exercem forças transversais sobre o íon e podem guiá-lo por entre os planos cristalinos. O fenômeno de condução por dentro desses canais cristalinos é denominado de canalização planar [39]. O mesmo processo pode ocorrer em um eixo cristalino e nesse caso denominamos o fenômeno de canalização axial.

Para que o efeito de canalização ocorra, duas condições devem ser satisfeitas: (i) o feixe de íons incidente deve estar alinhado com o plano ou eixo cristalino por um ângulo menor que o ângulo crítico (Ψ_c), dado pela Equação 2.13 e, (ii) a energia transversal do íon incidente deve ser tal que sua trajetória não se aproxime demasiadamente dos átomos do plano (energia potencial associada a estrutura cristalina deve ser maior ou igual a energia transversal). Com isso o íon incidente será espalhado suavemente dentro do canal devido ao potencial interatômico.

$$\Psi_c = \sqrt{\frac{U_{r_{min}}}{E}} \quad (2.13)$$

Na equação acima, $U_{r_{min}}$ é o potencial associado a estrutura cristalina na distância r_{min} com relação ao plano ou coluna de átomos e E a energia do íon incidente. Como os íons canalizados não tem energia transversal suficiente para se aproximar dos átomos do plano cristalino e conseqüentemente serem retroespalhados, a canalização resulta em uma diminuição no número de íons retroespalhados detectados. Nessa condição, é possível observar uma redução nos íons detectados de até 100 vezes com relação à condição de incidência em um alvo amorfo, conforme mostra a Figura 2.7. Nesta figura podemos observar, para a medida com canalização (pontos brancos), o surgimento de um pico de superfície. Esse pico ocorre devido a interação dos íons incidentes com as primeiras camadas do alvo (aproximadamente duas camadas atômicas). No espectro de MEIS convencional, o efeito de canalização aparece como linhas horizontais. Essas linhas correspon-

dem a baixa intensidade de íons retroespalhados em uma determinada energia e independem do ângulo de espalhamento.

Mesmo com uma incidência frontal, o efeito de canalização não é observado nas primeiras camadas do alvo cristalino, isso ocorre devido ao efeito conhecido como cone de sombra (sombreamento). Esse efeito decorre da interação do íon incidente com os átomos que constituem a primeira camada atômica do alvo, conforme ilustrado na Figura 2.8. Esse átomo atua como um escudo para os demais átomos localizados nas camadas subsequentes, diminuindo assim a probabilidade de retroespalhamento dos íons incidentes. Dessa forma, esse efeito é importante para as primeiras camadas atômicas (\sim até 5 Å) enquanto o efeito de canalização ocorre em regiões mais profundas do alvo (profundidades maiores que \sim 100 Å).

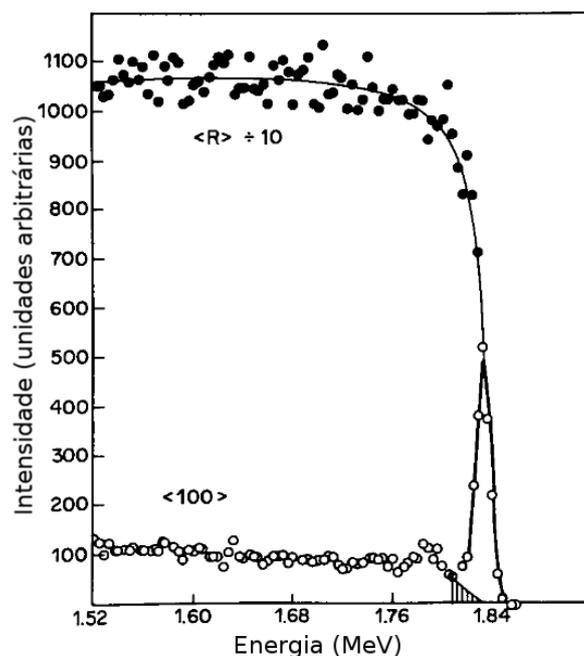


Figura 2.7: Espectro obtido pela técnica de retroespalhamento Rutherford (RBS) para um feixe incidente de He^+ a 2 MeV incidindo sobre uma superfície limpa de $\text{W}(001)$, com o feixe alinhado na direção $[100]$ (círculos brancos) e para o feixe incidente alinhado em uma direção randômica do cristal (círculos pretos) [Extraído de [84]].

O cone de sombra surge devido as deflexões de pequenos ângulos (em sua

grande maioria) resultantes da interação entre o íon e o átomo do alvo, conforme ilustrado na Figura 2.8.

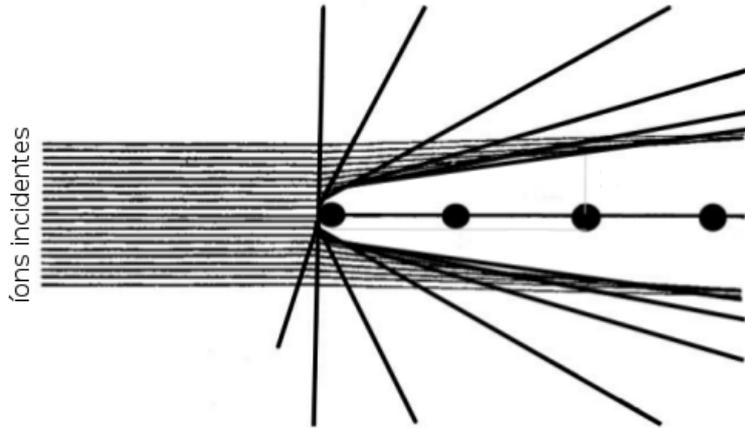


Figura 2.8: Ilustração da formação do cone de sombra [Extraído de [84]].

Considerando o modelo de repulsão Coulombiana, a região bloqueada¹ atrás do átomo espalhador tem geometria parabólica de raio r para uma distância l do centro de espalhamento, conforme Equação 2.14 [85].

$$r(l) = 2\sqrt{\frac{Z_1 Z_2 e^2 l}{E}} \quad (2.14)$$

Devido a região de bloqueio, a maioria dos íons incidentes se encontram ao longo da borda do cone de sombra, conforme ilustrado na Figura 2.8. Nas regiões mais afastadas do átomo espalhador, o potencial Coulombiano perturba pouco as trajetórias dos íons incidentes e conseqüentemente, o fluxo de íons nessas regiões se aproxima do fluxo de partículas incidente. O efeito de bloqueio é similar ao efeito de cone de sombra. Entretanto, ele ocorre nos íons que foram retroespalhados e interagem com uma coluna de átomos antes de serem detectados. A região de bloqueio depende do íon incidente e do átomo que compõem o alvo. Para um cristal ideal (ausência de defeitos) e estático (sem vibração térmica), apenas os átomos da primeira camada podem ser atingidos pelos íons incidentes e o fluxo de

¹Também denominada de zona escura na qual o fluxo de íons é praticamente nulo.

íons no cone de sombra ou na região de bloqueio é nulo. Na prática, a vibração térmica diminui a eficiência desses fenômenos e permite que os átomos do interior do cristal possam interagir com os íons incidentes.

Em um espectro de MEIS convencional, o efeito de bloqueio aparece como linhas verticais que representam a baixa intensidade de íons retroespalhados em um determinado ângulo de espalhamento.

2.3.2 Conceitos de cristalografia

A análise de uma cartografia MEIS requer o conhecimento prévio de alguns conceitos de cristalografia tais como posição atômica, direções e planos cristalográficos, projeção estereográfica e mais especificamente para este trabalho o que são domínios de anti-fase. Um material com átomos organizados de forma regular e periódica é denominado cristalino. Dessa forma, qualquer estrutura cristalina pode ser representada através de uma célula unitária e condições de periodicidade. A célula unitária que descreve o cristal de GaP possui geometria cúbica do tipo blenda de zinco, conforme apresenta na Figura 2.9.

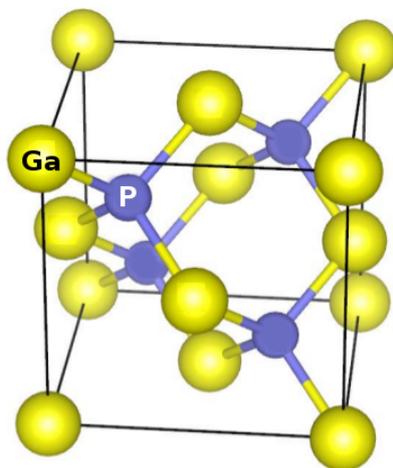


Figura 2.9: Estrutura cúbica do tipo blenda de zinco do cristal de GaP.

Essa estrutura apresenta duas orientações equivalentes, correspondentes a uma diferença na posição dos cátions (Ga) e ânions (P). Essa característica torna o

crystal de GaP não centro-simétrico. Quando um cristal não centro-simétrico é crescido sobre um cristal centro-simétrico (por exemplo, silício) observa-se a formação de domínios de anti-fase. Esses domínios são defeitos cristalográficos nos quais átomos de uma região do cristal estão dispostos em ordem oposta aqueles da rede principal.

No cristal de GaP, cada célula unitária possui um total de 4 unidades de fórmula química e possui parâmetro de rede de 5,45 Å. Para localizar a posição dos átomos de Ga e P na célula unitária utilizamos eixos ortogonais (x, y, z) (válidos para redes cúbicas, tetragonais e ortorrômbricas). O sentido desses eixos é normalmente definido de forma que o eixo x está saindo do papel, o eixo y aponta para a direita do papel e o eixo z aponta para cima, conforme ilustrado na Figura 2.10 para uma estrutura cúbica.

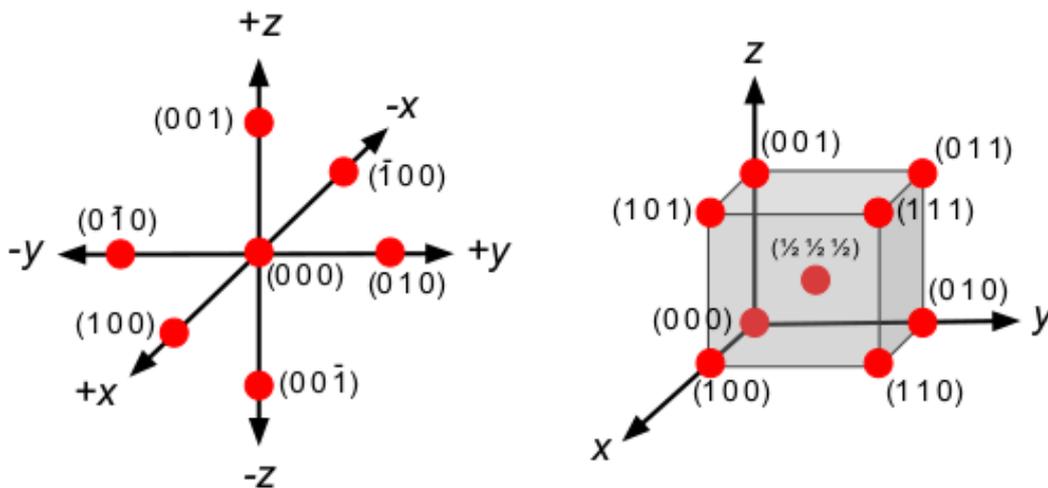


Figura 2.10: Ilustração do sentido dos eixos ortogonais (x, y, z) que identificam a posição dos átomos na célula unitária (esquerda) e posições dos átomos numa rede cúbica de corpo centrado (direita).

Os fenômenos de canalização e bloqueio abordados anteriormente dependem da direção cristalina em que ocorrem. Identificamos uma direção cristalina (no caso da célula unitária cúbica) desenhando um vetor a partir de uma origem, geralmente o vértice da célula cúbica, até sua saída na superfície do cubo, conforme exemplificado na Figura 2.11. As direções cristalinas são representadas por índi-

ces entre colchetes ou entre parênteses (quando nos referimos a uma família de direções). Podemos identificar também os planos cristalinos que compõem um cristal. Esses planos são definidos através dos índices de Miller [86]. Planos cristalinos são representados por índices entre parenteses ou chaves (no caso de uma família de planos).

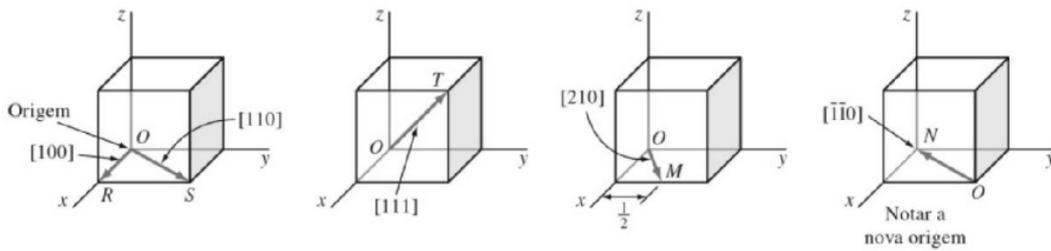


Figura 2.11: Exemplos de direções em uma célula unitária cúbica [86].

2.4 Princípios físicos associados à explosão Coulombiana

2.4.1 Explosão Coulombiana

Quando um íon molecular penetra no material ele se dissocia nas primeiras camadas atômicas². Nesse momento, os fragmentos de mesma carga se repelem mutuamente através de forças quasi-coulombianas (blindadas pelo meio eletrônico) que alteram o estado de movimento de cada fragmento. Esse fenômeno é denominado de explosão Coulombiana. O processo de interação das moléculas com o meio é governado por forças de *wake*, derivadas do potencial total provocado pelas cargas em movimento no meio eletrônico e pelo potencial Coulombiano da interação entre os fragmentos moleculares. A distância internuclear dos fragmentos moleculares aumenta conforme deslocam-se no meio e depende do tempo que os fragmentos permanecem nessa configuração de carga. Neste trabalho, foi utilizado um feixe molecular de H_2^+ . Como os fragmentos estão correlacionados,

²A seção de choque de dissociação para o H_2^+ é cerca de $5 - 10 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ no intervalo de energia entre 30 e 200 keV [87].

devemos considerar uma variação na energia do fragmento no processo de retroespalhamento dada por:

$$\Delta E = E_0 - E_1 \quad (2.15)$$

onde E_0 é a energia inicial do fragmento e E_1 é a energia do fragmento imediatamente antes do retroespalhamento. E_0 e E_1 podem ser escritos nas seguintes formas:

$$E_0 = \frac{1}{2}m\vec{v}_{cm}^2 \quad (2.16)$$

$$E_1 = \frac{1}{2}m(\vec{v}_{cm} + \vec{v}_0(r))^2 \quad (2.17)$$

onde \vec{v}_{cm} é a velocidade do centro de massa e $\vec{v}_0(r)$ é o incremento de velocidade devido à explosão Coulombiana, com isso temos:

$$\Delta E = m\vec{v}_{cm} \cdot \vec{v}_0(r) + \frac{1}{2}m\vec{v}_0^2(r) \quad (2.18)$$

Entretanto, podemos desprezar o segundo termo da Equação 2.18 porque $v_{cm} \gg v_0$.

Para calcular a contribuição da explosão Coulombiana na perda de energia dos fragmentos, precisamos considerar todas as possíveis orientações da molécula durante sua interação com o meio. Para isso, devemos calcular a média angular de ΔE , dada por:

$$\langle \Delta E \rangle = m\vec{v}_{cm}\vec{v}_0(r) \langle \cos \theta \rangle = m\vec{v}_{cm}\vec{v}_0(r) \frac{1}{4\pi} \int \cos \theta d\Omega = 0 \quad (2.19)$$

Dessa forma, a explosão Coulombiana não contribui no valor médio da perda de energia dos fragmentos. Podemos agora calcular a influência da explosão Coulombiana no stragglng utilizando

$$\sigma_c^2 = \langle \Delta E^2 \rangle - \langle \Delta E \rangle^2 \quad (2.20)$$

como ΔE é nulo, temos

$$\sigma_c^2 = m^2 \bar{v}_{cm}^2 \bar{v}_0^2(r) \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} m^2 \bar{v}_{cm}^2 \bar{v}_0^2(r) \quad (2.21)$$

Esse straggling adicional devido a explosão Coulombiana corresponde a um alargamento no espectro em energia quando comparamos espectros obtidos com feixes moleculares e monoatômicos. Podemos determinar o incremento na velocidade dos fragmentos devido a $v_0(r)$ utilizando o princípio da conservação de energia na forma,

$$v_0^2(r) = \frac{[U(r_0) - U(r)]}{m} \quad (2.22)$$

onde r_0 é a distância internuclear dos fragmentos no instante de tempo inicial ($t = 0$). Agora, somos capazes de obter a dependência temporal da explosão Coulombiana com relação à distância percorrida pelos fragmentos, denominada de tempo de trânsito (do inglês, dwell time) determinada a partir da equação [70]

$$t(r) = \int_{r'}^{r_0} \frac{dr'}{\sqrt{2[U(r_0) - U(r)]/m}} \quad (2.23)$$

O tempo de trânsito dos fragmentos dentro do meio pode ser convertido em profundidade através da velocidade do centro de massa de acordo com $x = v_{cm}t(r)$. Com isso, temos uma relação entre o straggling ou o alargamento no espectro em energia com a distância percorrida pelos fragmentos dentro do material. Assim, analisando o alargamento do espectro em energia obtido com feixes moleculares podemos estimar a espessura absoluta das camadas que compõem a amostra. Comparando esses resultados com os obtidos através de feixes monoatômicos podemos quantificar também a densidade absoluta dessas camadas [70].

2.4.2 Efeito de vizinhança

O efeito de vizinhança corresponde a interferências nas excitações da nuvem eletrônica devido à proximidade entre os fragmentos moleculares [88]. Para quantificar o efeito de vizinhança na perda de energia utilizamos a razão de poder de

freamento (R_n) dada por

$$R_n = \frac{\Delta E(H_n^+)}{n\Delta E(H^+)} \quad (2.24)$$

onde n é o número de átomos que constituem a molécula e ΔE é a perda de energia. Por exemplo, para um feixe molecular de H_2^+ incidindo sobre uma amostra de SiO_2 , observou-se uma interferência negativa ($R_2 < 1$) para baixas energias (até 80 keV/u), uma região de transição entre as energias de 80 e 120 keV/u na qual R_2 atinge valores maiores que 1 e, uma região de saturação ($R_2 \approx 1,25$) para energias superiores a 120 keV/u [89]. Esse comportamento depende do material que constitui a amostra, para o óxido de háfnio (HfO_2), por exemplo, não se observa uma região de interferência negativa e de saturação entre as energias de 80 a 160 keV/u.

2.5 Equipamento

O arranjo experimental empregado na técnica MEIS consiste em um acelerador eletrostático, uma câmara de análise com pressões próximas ao ultra-alto vácuo (UHV, do inglês *ultra-high vacuum*)³, a qual contém o goniômetro e o detector. Uma pré-câmara em alto-vácuo⁴ está acoplada à câmara principal. A pré-câmara possui um mecanismo tipo carrossel que suporta até sete amostras. A transferência do porta amostra da pré-câmara para câmara principal é realizada através de uma haste que está a 45° com relação à entrada do feixe. O detector é composto por um analisador toroidal eletrostático (TEA, do inglês *toroidal electrostatic analyser*), um par de placas de microcanais (MCP, do inglês *micro-channel plate detector*) e pelo detector sensível à posição (PSD, do inglês *position sensitive detector*) o qual possibilita mensurar a energia e o ângulo de espalhamento do íon detectado. A Figura 2.12 apresenta uma ilustração dos principais componentes do arranjo experimental utilizado pela técnica MEIS e a Figura 2.13 apresenta fotos desse sistema.

³UHV corresponde a uma pressão inferior a 1×10^{-9} mbar.

⁴Alto-vácuo corresponde a uma pressão inferior a 1×10^{-6} mbar.

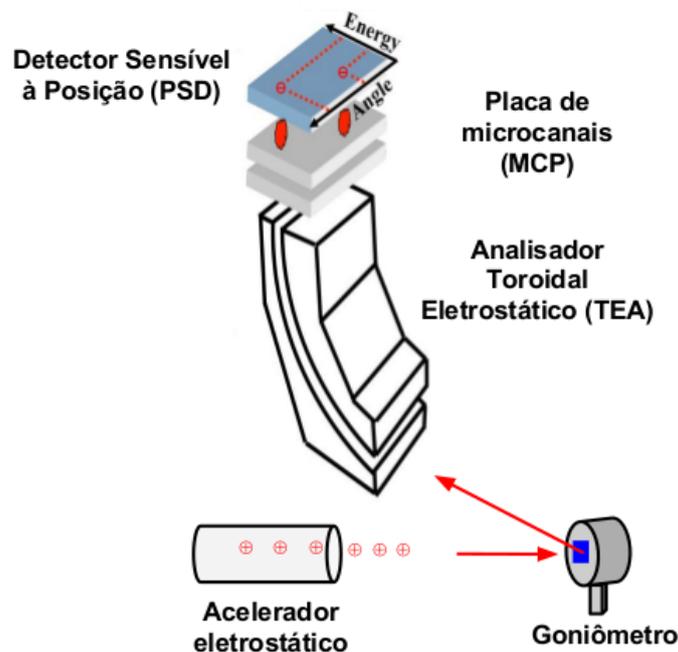


Figura 2.12: Ilustração dos principais componentes do arranjo experimental utilizado pela técnica MEIS.

2.5.1 Acelerador eletrostático

O acelerador eletrostático de 500 kV utilizado neste trabalho encontra-se no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS)⁵. O acelerador opera tipicamente no intervalo de energias entre 10 e 450 keV, ideal para aplicação na técnica MEIS. Além da linha para a técnica MEIS, estão acopladas ao acelerador duas outras linhas para realização de experimentos envolvendo reação nuclear e implantação iônica. O sistema possui excelente estabilidade da fonte de alta tensão e baixa divergência na energia dos íons que compõe o feixe (aproximadamente 80 eV para um feixe de H^+ 100 keV). Um analisador magnético permite a separação em massa do feixe incidente. Dessa forma, é possível operar com feixes compostos por apenas um elemento (com massa entre 1 e 125 u.m.a) ou feixes moleculares como, por exemplo, H_2^+ , H_3^+ e HeH^+ . A corrente típica de operação varia de 4 nA a 100 μA ,

⁵<https://www.ufrgs.br/lii/>

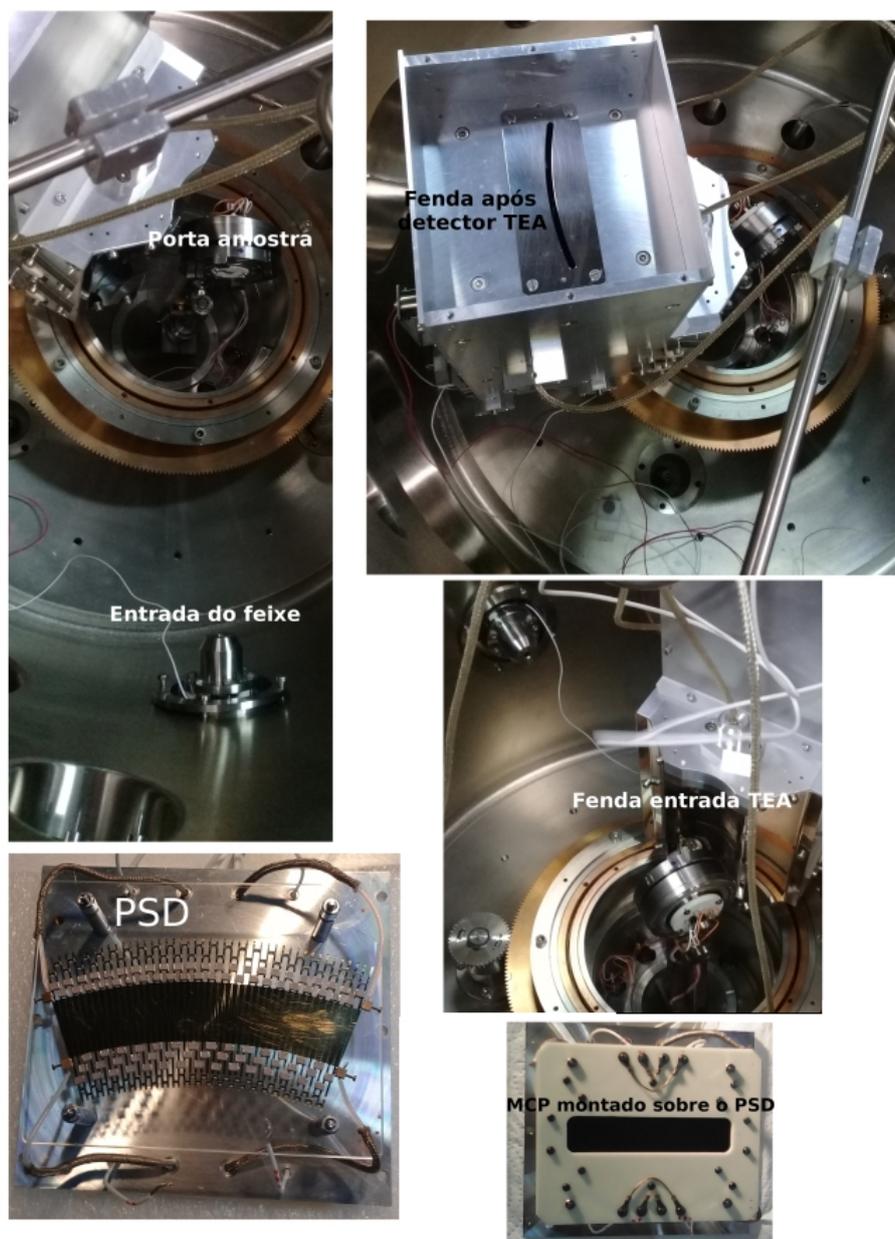


Figura 2.13: Fotos do sistema MEIS utilizado neste trabalho indicando seus principais componentes.

dependendo do íon utilizado. O feixe incidente possui geometria retangular com dimensões de 0,5 mm de altura e 2 mm de largura. A altura do feixe impacta na

resolução em energia do sistema e por esse motivo é menor do que a largura.

2.5.2 Câmara de análise

A câmara de análise em aço utilizada possui geometria cilíndrica com diâmetro interno de 27 cm por 51 cm de altura. Dentro da câmara está localizado o goniômetro, com o porta amostra, e o detector. O porta amostra é mantido a aproximadamente 3,5 cm de distância do detector (r), a largura da fenda é de 2,8 cm (d) e a abertura angular é de 24° conforme ilustrado na Figura 2.14. O detector é apoiado por um suporte móvel que permite sua rotação em torno do centro da câmara. Essa configuração possibilita a realização de medidas com diferentes intervalos angulares. O UHV dentro da câmara é obtido através de uma bomba de vácuo iônica (200 L/s), uma bomba turbomolecular (330 L/s) e uma bomba de sublimação de titânio (2000 L/s). Um sistema de aprisionamento criogênico por nitrogênio líquido está acoplado à tampa superior da câmara para auxílio na obtenção do UHV.

2.5.3 Goniômetro

O goniômetro é o dispositivo responsável pelo posicionamento da amostra dentro da câmara principal em relação ao feixe incidente. A precisão do goniômetro utilizado é da ordem de $0,1^\circ$, o que permite o alinhamento do feixe incidente com eixos cristalográficos, viabilizando estudos com canalização [39]. O goniômetro apresenta liberdade de rotação ao redor de três eixos independentes: (i) rotação que determina o ângulo de espalhamento ou ângulo polar (θ); (ii) o ângulo azimutal (ϕ) e o (iii) *tilt* (ψ), que corresponde ao ângulo entre o plano de espalhamento normal em relação à superfície da amostra. Além disso, ele permite movimentos de translação da amostra nas direções perpendiculares ao feixe incidente (x e y) e ao longo do seu eixo vertical z , conforme apresentado na Figura 2.15. Os movimentos de rotação são comandados eletronicamente através de motores de passo, externos à câmara principal, e podem ser executados via programa de aquisição de dados denominado MEIX. Os movimentos de translação são comandados manualmente através de potenciômetros. Os movimentos de translação e

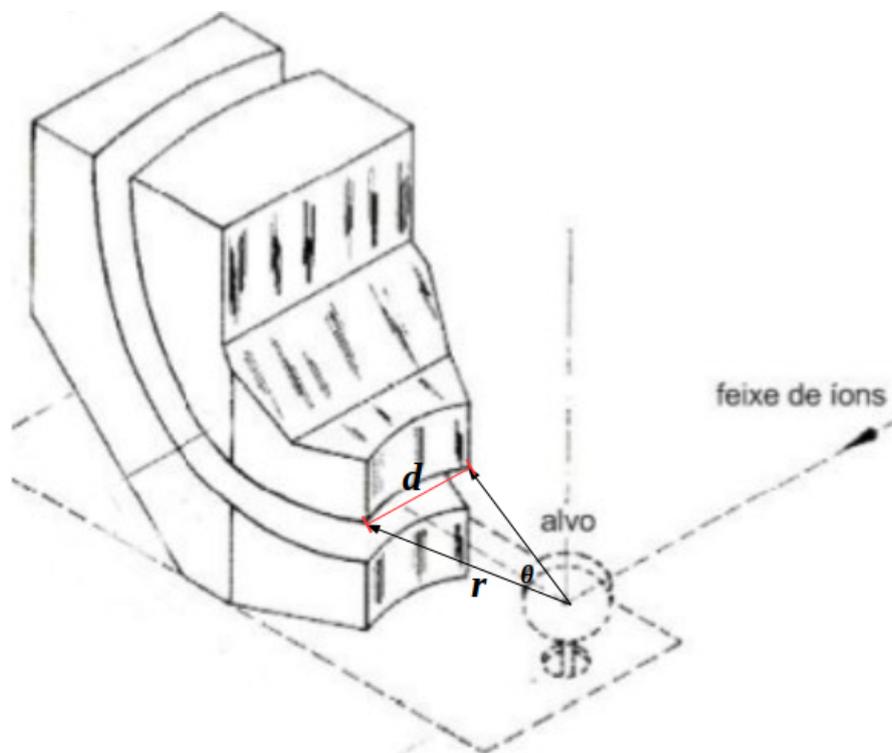


Figura 2.14: Ilustração do detector e alvo com suas respectivas dimensões.

rotação permitem a troca de amostra da câmara principal para a pré-câmara. Também permite realizar pequenas mudanças na posição do feixe durante a medida, o que minimiza o dano sofrido pela amostra devido o feixe incidente [90].

2.5.4 Detector

A detecção dos íons retroespalhados ocorre em três estágios. Inicialmente, temos a seleção em energia dos íons retroespalhados através do TEA. O TEA possui uma abertura frontal de 30° que possibilita a detecção simultânea de íons que emergem da amostra em diversos ângulos. A posição do detector com relação ao feixe incidente seleciona o intervalo de ângulos de espalhamento analisados e é mantida fixa durante toda aquisição de dados [91]. Posteriormente, os íons selecionados passam por uma fenda, no topo do TEA, e incidem sobre o par de MCPs. A colisão desses íons nas paredes do par de MCPs produzem uma nuvem

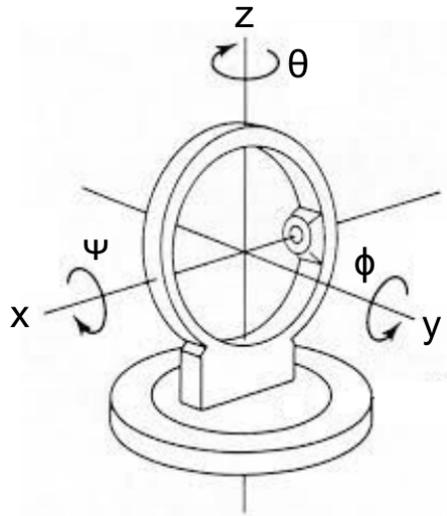


Figura 2.15: Ilustração dos eixos de rotação e translação disponíveis no goniômetro.

de elétrons. Esse sinal é analisado através de um PSD que converte o sinal em posição e energia para cada íon selecionado.

Analizador toroidal eletrostático

O TEA é um conjunto de dois eletrodos toroidais paralelos entre si sobre os quais são aplicadas tensões V_p e $-V_p$. Essa diferença de tensão gera um campo eletrostático entre os eletrodos. O campo deflete os íons que foram retroespalhados em direção ao detector. O intervalo de energia no qual os íons são selecionados é dado pela diferença de tensão aplicada entre os eletrodos [92]. A energia no centro desse intervalo apresenta dependência linear conforme Equação 2.25,

$$E_p = \kappa \Delta V_p \quad (2.25)$$

onde $\kappa = \frac{100 \text{ keV}}{6 \text{ kV}}$. Dessa forma, quando a voltagem de passagem, V_p , é aplicada entre os dois eletrodos, somente os íons que passaram pela abertura de entrada do detector e cuja energia cinética seja aproximadamente E_p , seguirão pela região central do TEA e passarão pela abertura de saída. A variação no intervalo de energia (ΔE) dos íons que serão detectados também apresenta dependência linear,

conforme Equação 2.26,

$$\Delta E = \lambda E_p \quad (2.26)$$

onde λ está relacionado com a resolução em energia e é da ordem de 10^{-3} .

Na linha da técnica MEIS do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS a variação de tensão entre os eletrodos é aplicada automaticamente pelo programa MEIX. As medidas realizadas neste trabalho centralizaram o detector TEA em 60° com relação ao feixe incidente. Dessa forma, o detector abrange um intervalo de ângulos de espalhamento entre 108° e 132° .

Placa de microcanais

O MCP é uma matriz de canais de vidro (borosilicato) cortada em forma de disco fino. Quando o íon retroespalhado atinge a parede de um canal, ocorre uma alta taxa de emissão de elétrons secundários e conseqüentemente um aumento de sinal. Cada canal possui um diâmetro interno de aproximadamente $25 \mu\text{m}$ e distância entre os canais (*pitch*) de $31 \mu\text{m}$, conforme apresentado na Figura 2.16. Esse sistema normalmente utiliza um par de placas de microcanais sobre os quais são aplicados uma diferença de potencial entre 0 e 3 kV. O MCP utilizado é do tipo Chevron no qual cada placa está rotacionada 180° entre si e cada canal possui uma inclinação de $\approx 19^\circ$. Essa inclinação permite que os elétrons provenientes da primeira MCP incidam diretamente no segundo, aumentando o número de elétrons resultantes [93]. No sistema presente no IF-UFRGS, o MCP opera com tensões de 1,65 keV. Essa tensão corresponde a 90% da tensão de saturação do MCP, conforme apresentado na Figura 2.17. Esse resultado foi obtido utilizando-se um feixe de H^+ a 100 keV incidindo sobre um filme amorfo de Au. O uso de tensões muito elevadas pode acarretar em descargas elétricas devido ao acúmulo de carga na placa de microcanais, o que provoca um aumento de intensidade em algumas regiões do espectro experimental. Além disso, diminui a vida útil do detector.

O ganho de elétrons devido ao par de microcanais depende da razão comprimento/diâmetro do canal, da tensão aplicada e das características da parede do canal quanto à emissão de elétrons (variando tipicamente entre 10^3 e 10^8 , para tensões entre 0,9 e 3,0 kV) [94].

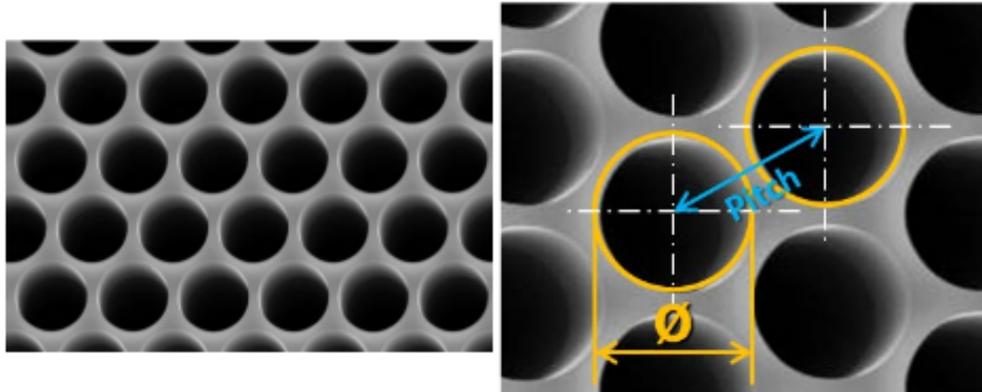


Figura 2.16: Imagem da placa de microcanais (fornecida pela fabricante PHOTONIS).

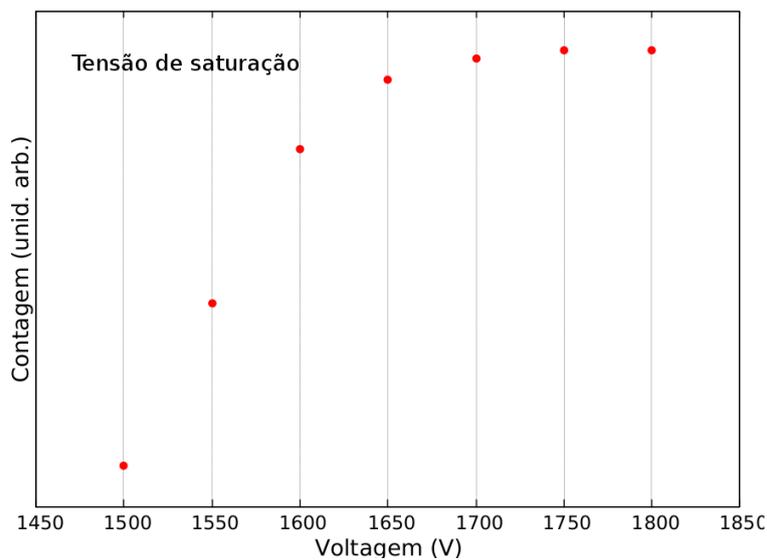


Figura 2.17: Curva de tensão de saturação do par de microcanais do sistema MEIS utilizado.

Detector sensível à posição

O PSD é composto por dois conjuntos de eletrodos triangulares eletricamente isolados entre si, dispostos defronte com seus vértices apontando para o centro do detector. Temos em cada conjunto, triângulos adjacentes interligados por um circuito RC. Os triângulos das extremidades, denominados de A, B, C e D são

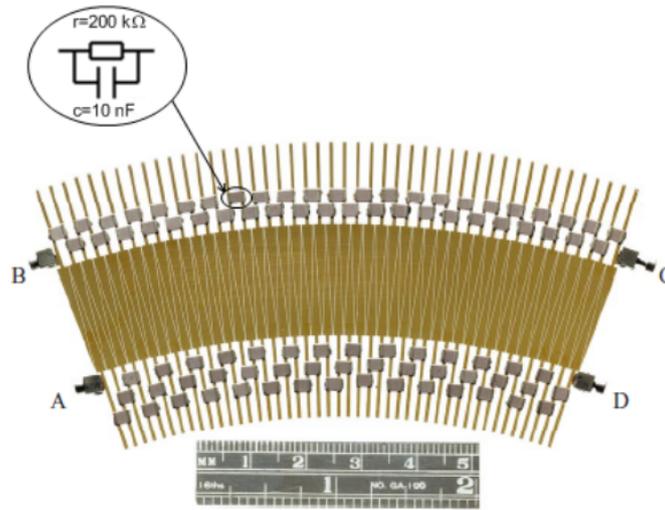


Figura 2.18: Ilustração do detector sensível à posição [Adaptado de [95]].

ligados a pré-amplificadores sensíveis à carga. Uma ilustração do PSD é apresentada na Figura 2.18.

O PSD coleta a nuvem de elétrons proveniente do MCP e determina sua posição de origem através da carga recebida em cada amplificador. O ângulo de espalhamento e a energia do íon retroespalhado podem ser determinados através das relações $(A+B)/(A+B+C+D)$ e $(B+C)/(A+B+C+D)$, respectivamente. O sinal dos pré-amplificadores é enviado ao decodificador de posição bidimensional. Essa informação é então armazenada em forma de histograma, em uma matriz de 512×1024 canais (ângulo \times energia) [96], conforme apresentado na Figura 2.19.

O ângulo e a energia associados a cada canal são obtidos através da posição do detector (ângulo de espalhamento) e pelas tensões aplicadas no TEA, respectivamente. A calibração em energia para o TEA é realizada apenas no momento em que o sistema é instalado. Para uma dada janela de energia, duas correções devem ser realizadas para obtenção do mapa 2D. A primeira correção está associada à construção do PSD que causa um efeito denominado de “dente de serra” e a segunda correção está associada à eficiência de cada canal. O efeito dente de serra é contornado através da subtração do ponto de maior e menor energia para cada canal. Esse valor é utilizado para tornar essa variação constante em todos os

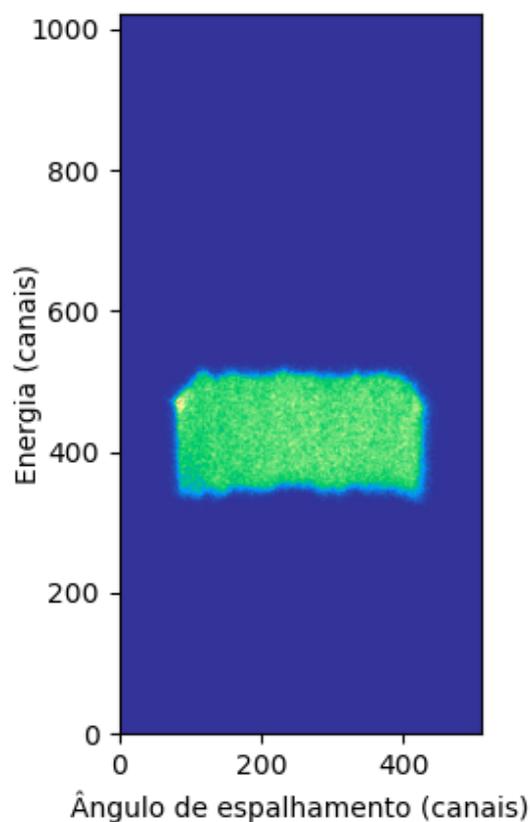


Figura 2.19: Espectro sem correções de uma medida MEIS utilizando feixe de H^+ a 100 keV e uma amostra amorfa de Au. A variação nas cores da janela representa uma variação no número de contagens obtidas.

canais. A eficiência do canal é corrigida através de uma média entre todos os pontos de energia no respectivo canal. Essa média é utilizada como um peso para as demais medidas. Isso pode ser realizado porque utilizamos um alvo policristalino para obter a janela de energia e nesse caso, todos os canais devem apresentar a mesma eficiência. Após realizar as duas correções, um corte em ângulo e energia é realizado com o objetivo de eliminar efeitos de borda. Esse corte reduz o espectro para 300×120 canais (ângulo \times energia). A Figura 2.20 apresenta o espectro MEIS da Figura 2.19 após correções e corte.

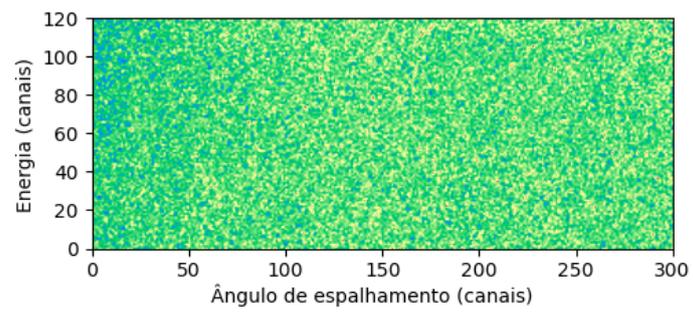


Figura 2.20: Espectro após correções de uma medida MEIS utilizando feixe de H^+ a 100 keV e uma amostra amorfa de Au.

Capítulo 3

Cartografia MEIS

Neste capítulo utilizaremos a técnica MEIS no estudo de estruturas cristalinas através dos efeitos de canalização e bloqueio. Para isso, vamos analisar a intensidade de íons retroespalhados em função do ângulo de espalhamento. Essa versatilidade da técnica, foi empregada na análise de materiais avançados e na determinação de parâmetros estruturais e vibracionais de superfícies cristalinas [60,97,98]. Recentemente, foi apresentado um novo procedimento para se obter projeções estereográficas de estruturas cristalinas através da técnica MEIS [71]. Esse procedimento, denominado cartografia MEIS, já foi empregado na determinação da deformação de redes cristalinas tensionadas [72].

3.1 Introdução

É de fundamental importância conhecer as condições da rede cristalina. Isso porque, as propriedades de diversos materiais avançados, tais como, piezoeletricidade, polarização espontânea e plasticidade estão diretamente relacionadas com a estrutura cristalina e podem ser alteradas significativamente por defeitos no cristal [13]. A produção de materiais livres de defeito é um grande desafio no caso do crescimento de filmes finos heteroepitaxiais. Nesses filmes, observa-se defeitos estendidos como, falhas de empilhamento e contornos de grãos. Esses defeitos ocorrem independentemente do substrato, direção e condições de crescimento. Além disso, observa-se o aparecimento de domínios de anti-fase, que ocorrem

porque os átomos de uma região do cristal estão configurados em ordem contrária aos da rede principal. Esses defeitos podem ser visualizados em diversos materiais avançados, como por exemplo, compostos de perovskita estruturados em camadas [15, 99], semicondutores compostos [100–102], super redes metálicas [103] e ligas com memória de forma [104].

Neste capítulo vamos estudar o domínio de anti-fase em semicondutores compostos. Em contraste com os semicondutores que apresentam a estrutura cristalina do diamante, a direção $\langle 100 \rangle$ de semicondutores binários com estrutura blenda de zinco (por exemplo, arseneto de gálio e fosfeto de gálio), não é invariante frente a uma rotação de 90° . Ou seja, uma rotação de mais de 90° em torno dessa direção pode inverter a posição relativa dos íons na rede cristalina. Recentemente, foi mostrado que a técnica EBSD (do inglês electron backscatter diffraction) tem capacidade de medir a assimetria de estruturas tipo blenda de zinco [16]. EBSD é uma técnica baseada na difração dos elétrons. Observou-se que ao determinar o padrão de difração no limite clássico, não era possível distinguir entre ambas orientações do cristal. Entretanto, em um cálculo dinâmico, os efeitos provenientes de espalhamento múltiplo, causam pequenas diferenças entre as orientações. Dessa forma, ao comparar o padrão de difração bidimensional (linhas de Kikuchi¹) com EBSD com este padrão calculado, pode-se determinar a real orientação do cristal.

Além disso, em um experimento de ERBS (do inglês electron Rutherford backscattering) demonstrou-se que separando a contribuição do cátion e do ânion, através da perda de energia durante a colisão, o efeito da orientação apresenta sinais opostos entre os íons [106]. Dessa forma, como a intensidade do sinal depende do número atômico Z , apenas uma pequena fração do sinal, associado a assimetria, permanece quando somamos o sinal proveniente do cátion e do ânion, como é feito no EBSD. Entretanto, essa pequena diferença mostrou-se suficiente para determinar completamente a orientação do cristal.

Diferente das técnicas citadas anteriormente, a cartografia MEIS é uma técnica que opera no espaço real. Comparando com elétrons, os íons perdem muito mais energia no processo de colisão (isso ocorre devido a menor diferença de massa entre o projétil e alvo) e por esse motivo, a separação entre alvos pesados e le-

¹Uma concentração de elétrons em direções de espalhamento específicas [105].

ves ocorre mais facilmente. Neste capítulo utilizamos a cartografia MEIS como técnica alternativa do EBSD para determinar a orientação de cristais assimétricos. Mais especificamente, estudamos a assimetria do monocristal de GaP, crescido sobre Si, utilizando um feixe de prótons a 100 keV.

3.2 Materiais e métodos

Esta seção apresenta as principais características da amostra utilizada neste trabalho e uma descrição do procedimento experimental necessário para se obter uma cartografia através da técnica MEIS. Além disso, uma descrição do código de simulação VEGAS utilizado na comparação entre a teoria e os resultados experimentais obtidos é apresentada. A análise quantitativa entre os resultados experimentais e teóricos foi realizada através do cálculo do coeficiente de correlação, também apresentado nesta seção.

3.2.1 Amostras

Utilizamos um monocristal de GaP crescido sobre Si(100). Escolhemos o monocristal GaP para este estudo devido sua importância tecnológica. GaP é um semicondutor tipo III-V e possui uma banda proibida de 2,26 eV, que o torna um excelente material para dispositivos óticos como LEDs (do inglês light-emitting diode) e fotocélulas [43–45]. O GaP se destaca de outros materiais devido também, a propriedades como, resistência mecânica, resistência química, condutividade térmica e dureza [45]. Além de filmes, observa-se na literatura o interesse de outras estruturas formadas por GaP como pontos quânticos, nanofios e nanopartículas [43]. Outras aplicações como eletrônica à alta temperatura [46], conversores de alta frequência e detectores de radiação infravermelha [44] foram propostas. O filme de GaP utilizado neste estudo foi disponibilizado pela Escola de Pesquisa em Física e Engenharia (do inglês Research School of Physics and Engineering) da Australian National University e foi crescido na direção $\langle 100 \rangle$.

3.2.2 Experimentos

As medidas experimentais obtidas através da técnica MEIS foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. Utilizamos o acelerador eletrostático de 500 kV para obter um feixe incidente de H^+ com energia nominal de 100 keV. Essa escolha de feixe propicia alta resolução em energia (comparado a um feixe de 200 keV), pouco espalhamento múltiplo (comparado a feixes com energias inferiores a 80 keV) e menor dano (comparado a feixes de He^+ [107]). O monocristal de GaP foi colocado sobre o porta amostra que permite a medida dos íons retroespalhados em diferentes ângulos polares (θ) e azimutais (ϕ). Todas as medidas foram realizadas com a pressão da câmara principal em $\sim 10^{-7}$ mbar. A corrente do feixe manteve-se em aproximadamente 15 nA. Os íons de H^+ retroespalhados foram detectados com o sistema representado no Capítulo 2. O analisador TEA foi montado em 120° com relação ao feixe incidente. A abertura angular do TEA é de 24° (resolução angular de $0,08^\circ$) possibilitando a análise da região polar entre 48° e 72° considerando uma incidência normal a superfície da amostra, como mostrado na Figura 3.1. Para realizar a análise em uma região polar diferente rotacionamos a amostra 25° com relação ao detector. Dessa forma, nossa análise abrange a região polar entre 23° e 47° , como mostrado na Figura 3.1. A resolução em energia do sistema é de 450 eV para o feixe incidente de H^+ a 100 keV.

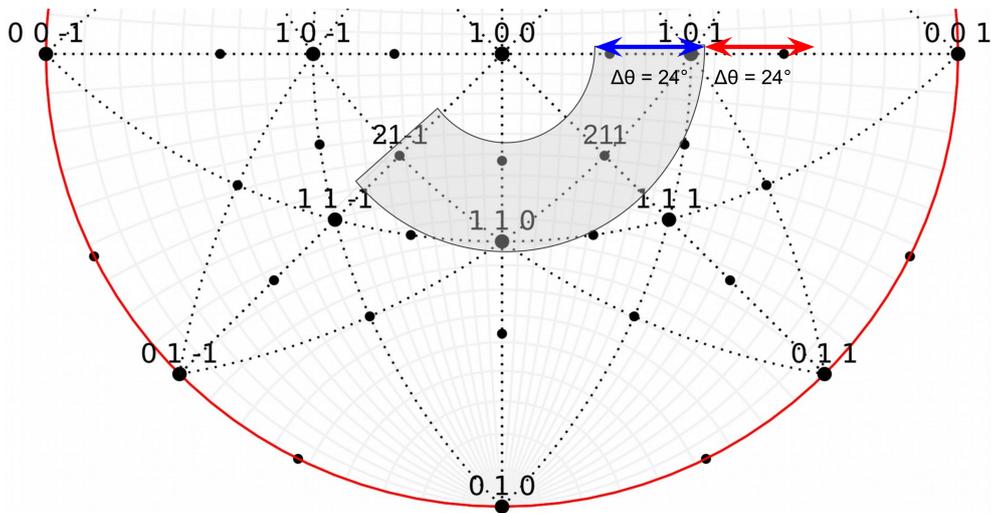


Figura 3.1: Projeção estereográfica do cristal de GaP na direção $[100]$. A área hachurada corresponde à região experimental na qual a cartografia foi realizada. As flechas vermelha e azul mostram a região polar analisada para um feixe incidente normal à superfície da amostra e para a amostra 25° inclinada, respectivamente [108].

Uma medida de MEIS convencional foi realizada na amostra GaP para um feixe incidente de H^+ a 99 keV. Essa medida indica a região em energia que devemos utilizar na cartografia MEIS. A Figura 3.2 apresenta espectros de MEIS convencional (topo e meio) obtidos com feixe incidente de H^+ a 99 keV e uma simulação obtida através do software PowerMEIS (baixo). No intervalo de energia indicado pela região 1, os íons incidentes foram retroespalhados pelos átomos de gálio (Ga) próximos da superfície e na região 2, pelos átomos de fósforo (P) e Ga (localizado em maiores profundidades). A diferença entre o espectro experimental e simulado (Figura 3.2 (topo e baixo do painel)) ocorre devido à redução na intensidade dos íons retroespalhados em determinados ângulos de espalhamento pelo efeito de bloqueio. Além disso, nesta medida utilizamos uma incidência normal do feixe com relação à superfície da amostra, com isso, obtivemos uma redução de intensidade devido à direção $\langle 100 \rangle$ do cristal pelo efeito de canalização (observado para todos os ângulos de espalhamento). A simulação através do programa PowerMEIS considera apenas alvos amorfos de GaP. Dessa forma, a intensidade dos íons retroespalhados é afetada apenas pela seção de choque. Essa dependência

é observada no espectro de MEIS convencional através do acréscimo na intensidade de íons retroespalhados com o aumento do ângulo de espalhamento. O início da contribuição do sinal dos íons retroespalhados pelos átomos de P ocorre alguns keV abaixo da contribuição inicial do Ga. Essa diferença ocorre devido à variação no fator cinemático entre o Ga e o P.

Para uma melhor comparação entre o espectro experimental e simulado, realizamos medidas experimentais em diferentes ângulos azimutais (variação de 0° a 90° com passo de 5°) e somamos todos os resultados obtidos. Com isso, o efeito de bloqueio não afeta mais o espectro, uma vez que temos uma média da sua contribuição para cada ângulo azimutal, conforme apresentado na Figura 3.2 (meio). No entanto, este procedimento não elimina os efeitos de canalização, como é evidente pela intensidade reduzida perto de 90 keV, abaixo do pico de superfície do Ga. A comparação entre este resultado experimental e a simulação mostra mais claramente a contribuição dos sinais de Ga (região 1) e de Ga e P (região 2). Também observamos mais claramente a dependência angular devido à seção de choque, dada pela redução na intensidade associada aos ângulos menos rasantes.

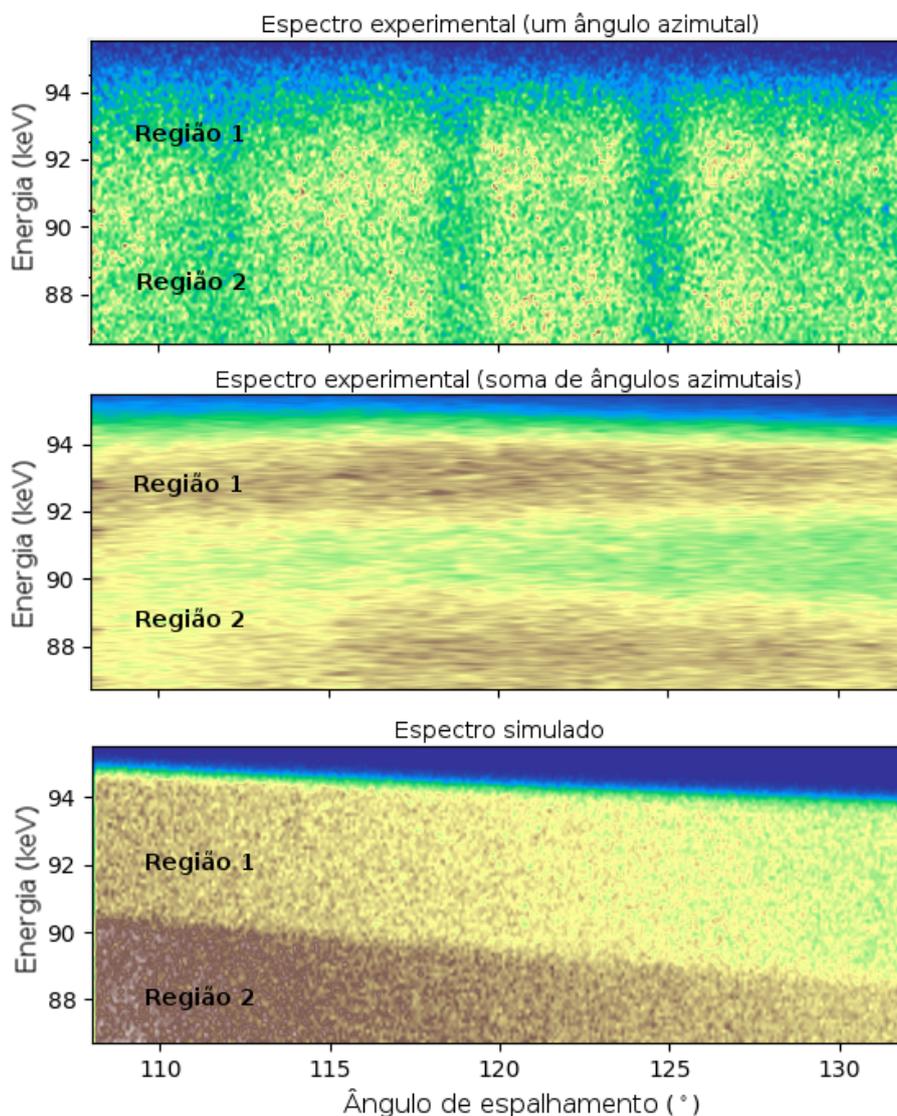


Figura 3.2: Espectro MEIS convencional (topo e meio) e simulação através do software PowerMEIS (baixo) obtido com feixe incidente de H^+ a 99 keV incidindo no monocristal de GaP. Podemos visualizar as regiões correspondentes ao sinal do Ga (região 1) e ao sinal do Ga e P (região 2). Também, podemos visualizar efeitos de bloqueio e canalização.

Um mapa das direções de bloqueio obtido através da técnica MEIS é denominado de cartografia MEIS. Para se obter uma cartografia MEIS é necessário inicialmente medir a intensidade de íons retroespalhados como função do ângulo

e da energia de retroespalhamento (MEIS convencional). Entretanto, cada espectro de MEIS convencional medido corresponde a um único ϕ do cristal. A Figura 3.3 ilustra a montagem experimental utilizada na obtenção da cartografia MEIS. Quando variamos ϕ , estamos variando a região angular que será analisada. Para alguns ângulos azimutais podemos observar a presença do efeito de canalização sobre o feixe incidente. Esse efeito aparece como linhas horizontais com intensidade reduzida. Integrando a intensidade de íons retroespalhados sobre toda a janela de energia do espectro de MEIS convencional obtemos um histograma angular. Combinando as distribuições obtidas para todos os ângulos azimutais, é possível construir uma distribuição bidimensional ($\theta \times \phi$) que representa a cartografia do cristal [71, 72].

Nesse trabalho variamos o ângulo azimutal de 0° a 142° com um passo de $0,5^\circ$. A região estudada pode ser observada na Figura 3.1 e corresponde à área sombreada na projeção estereográfica. A intensidade dos íons retroespalhados foi obtida no intervalo de energia de $91,5 \text{ keV} < E_{out} < 93,0 \text{ keV}$ e corresponde à largura da janela de energia selecionada. Isso corresponde a uma profundidade de retroespalhamento de $\approx 4 \text{ nm}$ para o ângulo de espalhamento de 120° . Essa janela de energia corresponde a região 1 da Figura 3.2, na qual apenas o Ga contribui para o sinal.

3.2.3 Análise de dados

As cartografias obtidas através da técnica MEIS foram comparadas com simulações Monte-Carlo implementadas pelo código VEGAS. A comparação quantitativa entre experimento e simulação foi realizada através do cálculo do coeficiente de correlação. Uma descrição mais detalhada é apresentada nas subseções a seguir.

Código de simulação VEGAS

As simulações Monte-Carlo foram implementadas através do código VEGAS [109]. Esse código simula classicamente as trajetórias de entrada e saída de íons em uma determinada geometria de espalhamento. O alvo cristalino é descrito em termos de uma célula unitária bidimensional. Construímos essa célula camada por

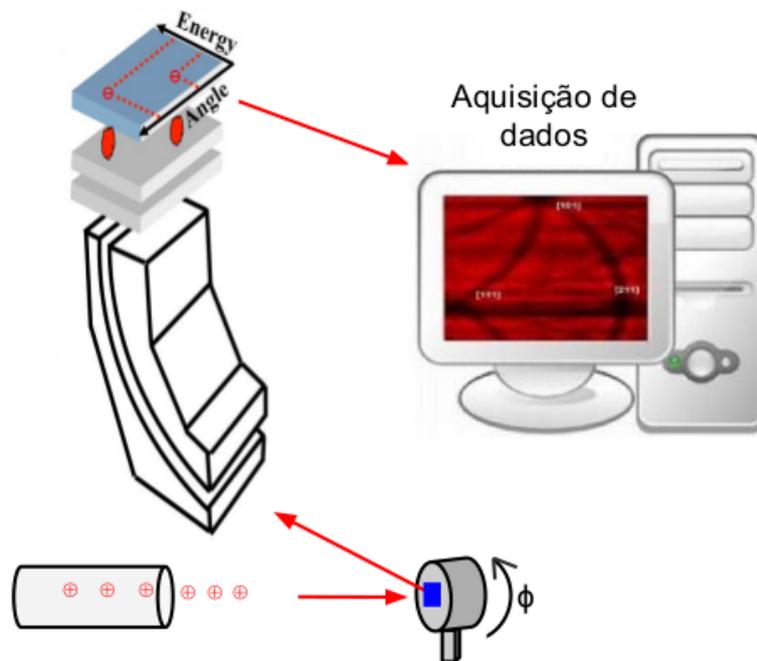


Figura 3.3: Montagem experimental utilizada na obtenção da cartografia MEIS.

camada e então aplicamos condições de contorno periódico ao longo da superfície normal do cristal. A posição e natureza de cada átomo que compõem o alvo são também descritas camada por camada, conforme ilustrado na Figura 3.4.

O código VEGAS calcula diferentes probabilidades de encontro (no inglês *close encounter probabilities*), denominado de probabilidade de colisão (h do inglês *hitting probability*) quando está associada à trajetória de entrada e de probabilidade de detecção (d do inglês *detecting probability*) quando considera apenas as trajetórias de saída. A probabilidade de detecção é na realidade, a probabilidade de colisão como uma reversão temporal das trajetórias de saída começando a partir da direção do detector. Efeitos como dupla canalização podem ser aproximados através do produto entre h e d . O somatório da probabilidade para todos os átomos que descrevem a amostra para uma dada geometria de irradiação permite determinar a visibilidade total ou intensidade. Essa visibilidade está associada à intensidade de íons detectados. A distribuição dos valores de d em função de θ e ϕ pode ser comparada com a cartografia MEIS. Essa comparação é normalmente realizada através de um mapa de cor, onde diferentes cores representam diferentes

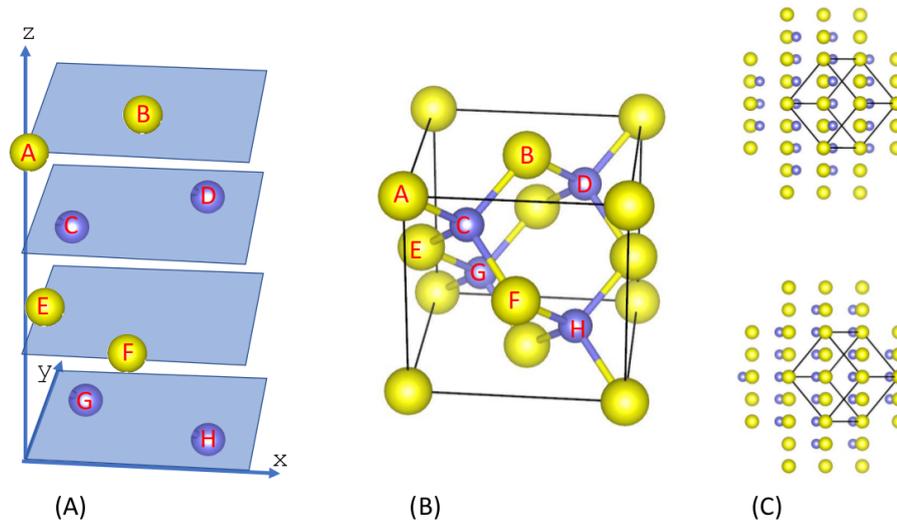


Figura 3.4: Ilustração de como o programa VEGAS constrói uma estrutura tipo blenda de zinco (100). (A) Uma célula unitária é dividida em diferentes camadas. (B) Célula unitária tridimensional após aplicação das condições de contorno periódico. (C) Duas projeções do cristal ao longo da direção [211]. Os planos (111) são verticais, mas as projeções não são equivalentes, pois a posição dos átomos de P em relação ao Ga está invertida.

valores de intensidade ou d . As simulações realizadas neste trabalho consideraram uma amplitude de vibração térmica, nos átomos de Ga e P que constituem o cristal, de $0,07 \text{ \AA}$ e uma profundidade de $6,5 \text{ nm}$ (≈ 48 células unitárias).

Coefficiente de correlação

Para quantificar o quão próximo está a cartografia obtida experimentalmente da simulada utilizamos o coeficiente de correlação r . Esse coeficiente é definido de acordo com a Equação 3.1 [16, 110],

$$r = \frac{\sum_{i,j} [f(i,j) - \bar{f}][w(i,j) - \bar{w}]}{[\sum_{i,j} [f(i,j) - \bar{f}]^2]^{1/2} [\sum_{i,j} [w(i,j) - \bar{w}]^2]^{1/2}} \quad (3.1)$$

onde $f(i,j)$ e $w(i,j)$ são os valores da intensidade obtida para um determinado ângulo polar θ_i e azimutal ϕ_j e, \bar{f} e \bar{w} correspondem ao valor médio de todas as intensidades da cartografia experimental e simulada, respectivamente. Com o objetivo de verificar se ocorre quebra de simetria do monocristal GaP após rotação

de 90° , conforme mostrado na Figura 3.4 (C), precisamos que o coeficiente de correlação mude consideravelmente entre a condição à 0° e 90° . Esse mesmo procedimento foi utilizado em trabalhos que determinaram a quebra de simetria do monocristal GaP através da técnica EBSD [110]. O cálculo foi realizado em uma região retangular da cartografia. A utilização de outras regiões pode aumentar a sensibilidade do método.

3.3 Resultados e discussões

Através do procedimento experimental descrito na seção anterior, obtivemos a cartografia MEIS do monocristal de GaP conforme apresentado na Figura 3.5. Nesse caso, utilizamos a incidência do feixe normal à superfície da amostra.

Os ângulos de espalhamento (Θ) foram convertidos para os ângulos polares (θ) do cristal através da Equação 3.2,

$$\theta = \pi - \Theta - \theta_{in} \quad (3.2)$$

onde θ_{in} representa o ângulo de incidência do feixe com relação à superfície normal da amostra. Entretanto, trabalhos anteriores mostram que a assimetria do monocristal GaP é mais facilmente visível no plano $\{111\}$ do cristal [106]. Dessa forma, para alcançarmos esse plano, foi necessário utilizar um ângulo de incidência de 25° com relação à superfície da amostra. A região estudada neste trabalho pode ser visualizada na área sombreada da Figura 3.1. A região indicada pela seta vermelha ilustra a região associada à incidência a 0° com relação a superfície da amostra.

A Figura 3.6 (A) apresenta a cartografia MEIS obtida com $\theta_{in} = 25^\circ$. Nessa cartografia vemos que o efeito de bloqueio causa uma redução na intensidade detectada para algumas direções e revela as principais direções cristalográficas (pontos escuros) e planos (linhas curvas) do cristal. Além do efeito de bloqueio, a intensidade detectada pode ser reduzida pelo efeito de canalização ao longo da trajetória de entrada do íon no cristal, alterando a probabilidade de retroespalhamento h . Esse efeito é independente do ângulo polar θ e é a principal causa das linhas horizontais mais escuras sobrepostas nas estruturas de bloqueio. Essas li-

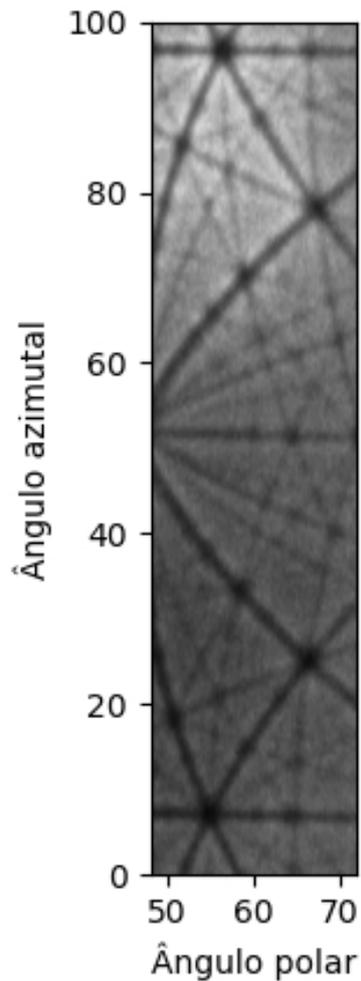


Figura 3.5: Cartografia MEIS do monocristal de GaP para incidência normal à superfície da amostra.

nhas escuras horizontais aparecem também quando um plano do cristal coincide com o plano de detecção do TEA. Para obter uma cartografia sem essas linhas de canalização superpostas às estruturas de bloqueio, realizamos uma normalização linha a linha. Essa normalização consiste em somar todas as intensidades para um determinado ângulo ϕ e dividir cada contagem de intensidade por essa soma. Além disso, a intensidade foi corrigida quanto a sua dependência com a seção de choque de espalhamento. O resultado deste procedimento é mostrado na Figura 3.6 (B).

Tabela 3.1: Coeficientes de correlação entre os resultados experimentais e simulados para as regiões angulares (1) e (2) indicadas na Figura 3.6.

	Exp. B(1)	Exp. B(2)	Teoria C(1)	Teoria C(2)
Exp. B(1)	1.000	0.702	0.689	0.600
Exp. B(2)		1.000	0.509	0.579
Teoria C(1)			1.000	0.798
Teoria C(2)				1.000

Analisando a cartografia MEIS obtida podemos observar uma assimetria entre regiões com $\phi = 90^\circ$ de diferença. O plano $(1\bar{1}1)$ (que liga as direções $[110]$ e $[21\bar{1}]$) tem uma intensidade extra no seu interior enquanto o plano $(\bar{1}11)$ (que liga as direções $[211]$ e $[101]$) tem uma intensidade extra externa a ele. Estas diferenças de intensidade são indicadas por setas amarelas e vermelhas. Como consequência, o padrão de intensidade medido não é rotacionalmente invariante para rotações acima de 90° ao longo da superfície normal. Essa característica permite determinar a orientação exata do monocristal de GaP.

A Figura 3.6 (C) apresenta o resultado da simulação obtido através do código VEGAS para o mesmo intervalo angular do experimento e para probabilidades de detecção somadas de 2 a 6 nm. Esse intervalo de profundidades corresponde aproximadamente à janela de energia de 1,5 keV, utilizado na obtenção da cartografia experimental. Assim como no resultado experimental, a cartografia obtida através do código VEGAS também apresenta uma quebra de simetria. Por esse motivo, duas comparações entre teoria e experimento, podem ser realizadas, uma considerando a mesma orientação ($\phi = 0^\circ$) e outra considerando uma rotação de 90° em ϕ ($\phi = 90^\circ$). Devido à assimetria ser visível (interna ou externa ao plano) podemos determinar qual é a orientação que corresponde a $\phi = 0^\circ$.

Para quantificar essa diferença, calculamos o coeficiente de correlação r , dado pela Equação 3.1, para a região angular indicada em amarelo nas Figuras 3.6 (B) e (C). O resultado de r para as possíveis escolhas de orientação do cristal está resumido na Tabela 3.1.

Como podemos observar, os valores de r favorecem uma escolha de orientação para o cristal e é igual a 1 quando compara regiões iguais. A variação do valor de r entre o experimental B(1) e B(2) ocorre devido à pequena diferença entre o

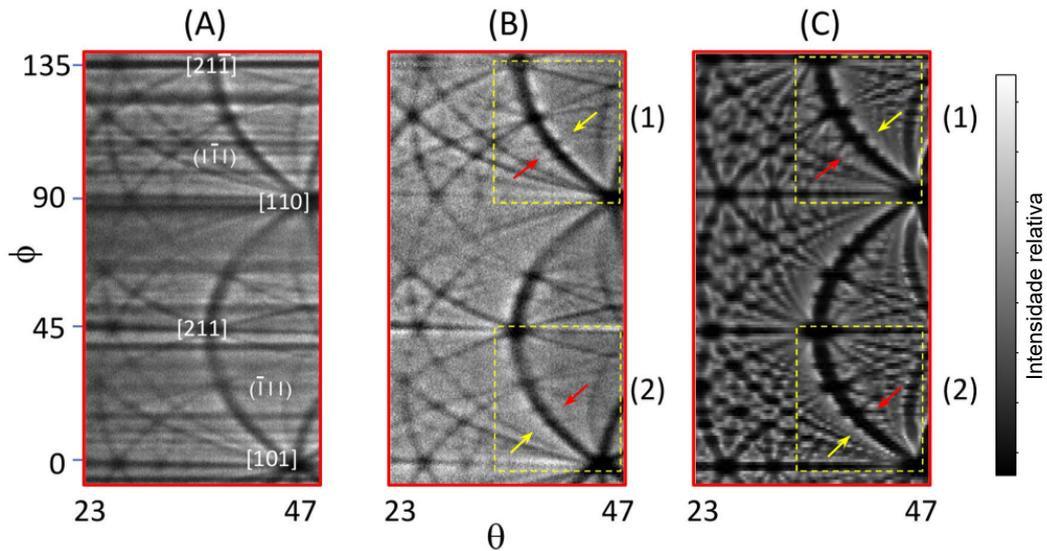


Figura 3.6: Cartografia MEIS do monocristal de GaP sem correção (A) e com correção (B) para um feixe incidente de H^+ retroespalhado nos átomos de Ga. (C) Cartografia do monocristal de GaP obtida através do programa de simulação VEGAS. As caixas amarelas demarcam as regiões da cartografia utilizadas para o cálculo do coeficiente de correlação. As setas vermelhas e amarelas indicam a região da cartografia onde a assimetria é mais evidente.

eixo de rotação do cristal e do goniômetro. Comparando as regiões teóricas C(1) e C(2), obtemos o efeito de assimetria de 0,2. Este valor é maior que a diferença observada experimentalmente no valor de r . Portanto, os desalinhamentos reduzem o valor de r . Apesar disso, o efeito da polaridade permanece bem resolvido. A variação no r obtida via a técnica EBSD foi de 0,028 entre as duas escolhas de orientação. Dessa forma, a mudança no valor de r é maior para a técnica MEIS do que para a técnica EBSD [16, 111].

Como a técnica MEIS é sensível à profundidade, podemos estudar como a assimetria evolui com a profundidade. A Figura 3.7 apresenta a probabilidade de detecção d integrada sobre diferentes camadas de células unitárias. Essa análise foi realizada para os ângulos azimutais de 28° e 118° . Dessa forma, podemos observar através da Figura 3.7 a dependência de d com θ para diferentes profundidades. A queda na intensidade indica uma direção de bloqueio, ou seja, indica as direções sobre as quais a trajetória dos íons retroespalhados em direção ao de-

tector foi desviada devido à seus átomos vizinhos. O efeito de bloqueio é muito pouco importante para íons de H^+ que foram retroespalhados por átomos muito próximos da superfície. Isso ocorre porque a probabilidade de detecção na primeira camada é igual a 1 ($d = 1$), uma vez que todos os átomos dessa camada são visíveis. Após a primeira camada, temos um aumento na assimetria até aproximadamente a décima camada. A partir dela, observa-se que a assimetria persiste, apesar de reduzida. O mínimo na intensidade ocorre em $\theta \sim 36^\circ$ e corresponde à intersecção com o plano (1 1 1). A janela de energia utilizada neste experimento corresponde à contribuição da quarta à décima terceira camada de células unitárias que correspondem a uma profundidade de ~ 2 a 6 nm.

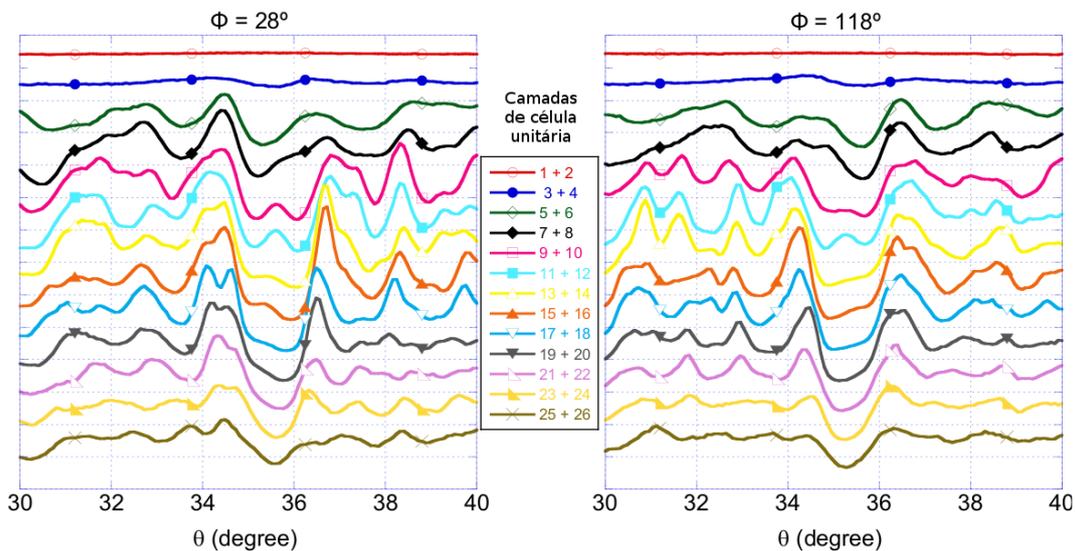


Figura 3.7: Simulação, realizada pelo código VEGAS, da probabilidade de detecção d somada sobre diferentes camadas da célula unitária como função do ângulo polar para os ângulos azimutais de 28° (esquerda) e 128° (direita). As curvas para as diferentes camadas de células unitárias foram deslocadas verticalmente para melhor visualização. A intersecção com o plano (1 1 1) está localizado em $\theta = 36^\circ$.

O efeito causado pela assimetria depende do átomo (Ga ou P) no qual o íon incidente foi retroespalhado, conforme mostra a Figura 3.8. Podemos observar que a assimetria é maior para a cartografia que utiliza o sinal dos íons retroespalhados pelos átomos de P. Isso ocorre devido ao forte efeito de bloqueio provocado pelos

átomos vizinhos de Ga. Além disso, podemos observar uma inversão na ordem da assimetria, com o sinal do P oposto do Ga. Entretanto, como o sinal do P aparece em conjunto com o sinal do Ga na medida de MEIS, essa região de maior assimetria não é diretamente extraída do experimento.

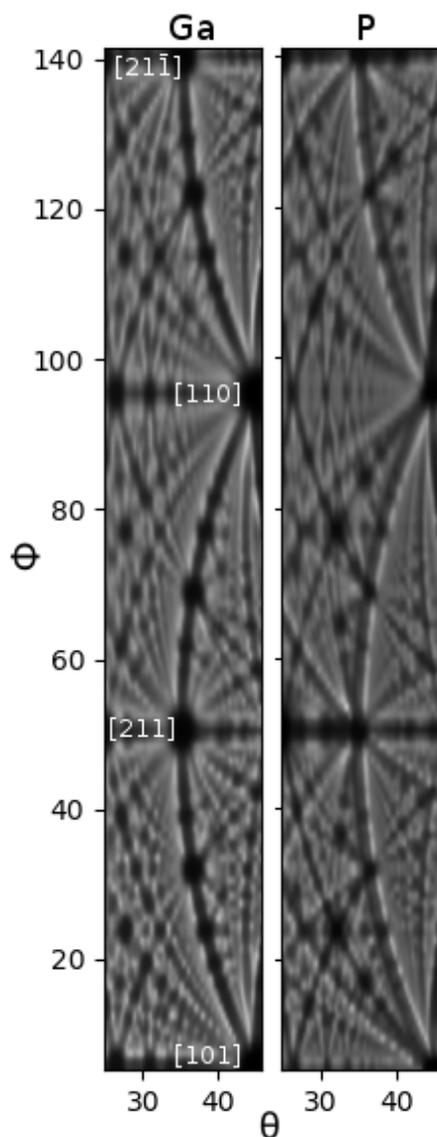


Figura 3.8: Cartografias MEIS simuladas com o código VEGAS considerando apenas os íons retroespalhados pelos átomos de Ga (esquerda) e P (direita).

Neste trabalho, mostramos que através do efeito de bloqueio podemos de-

terminar a orientação de um cristal tipo blenda de zinco e, em particular, que a técnica de cartografia MEIS pode detectar quebras de simetria (devido a rotações) nessas estruturas. Trabalhos anteriores mostraram a possibilidade de se determinar a quebra de simetria em materiais semelhantes ao GaP, através dos efeitos de canalização e bloqueio, para um único ângulo azimutal [112, 113]. Entretanto, como a quebra de simetria ocorre ao longo de todo plano (1 1 1), a cartografia MEIS torna a visualização da assimetria mais clara.

Uma sensibilidade similar foi demonstrada com a técnica EBSD. Entretanto, a dúvida de como a quebra de simetria afeta ambas as técnicas é pertinente. Os elétrons e os íons geralmente interagem de maneira completamente diferente com um cristal. A interação dos elétrons com um cristal normalmente é descrita em termos de difração, com o comprimento de onda dos elétrons como parâmetro crítico. Em contrapartida, os íons ao interagir com uma rede cristalina são descritos em termos de colisões binárias entre o projétil e os átomos do cristal (embora uma abordagem de difração tenha sido implementada, ela é uma abordagem menos conveniente [114, 115]).

A cartografia MEIS e experimentos de EBSD diferem em dois aspectos importantes: o sinal da carga elétrica e a massa do projétil (ou comprimento de onda). Para tornar a comparação entre ambos um pouco mais fácil, realizamos simulações com o código VEGAS para prótons e anti- prótons (com energia de 100 keV) para isolar o efeito da carga, e comparamos os resultados com os obtidos para elétrons [116] (com energia de 38 keV), conforme apresentado na Figura 3.9. Todas as simulações foram realizadas considerando o retroespalhamento apenas no Ga. Para prótons, observamos que a intensidade é reduzida ao longo dos principais planos do cristal (efeito de bloqueio). No caso de elétrons e anti-prótons observamos um efeito contrário ao dos prótons, nesse caso a intensidade aumenta ao longo dos planos principais. Essa variação é uma consequência da carga elétrica.

Para a energia escolhida, os principais planos (por exemplo, o plano {1 1 1}) têm aproximadamente a mesma largura para prótons e elétrons, indicada por setas vermelhas na Figura 3.9. No entanto, para planos mais afastados (por exemplo, o plano (1 2 0), indicado por setas amarelas) essa largura diminui no caso de prótons. Isso ocorre devido à uma variação na densidade de átomos que compõem os planos de mais alta ordem, ou seja, esses planos conseguem influenciar menos a

trajetória dos íons. Para os elétrons ocorre o efeito contrário uma vez que o vetor de onda é maior para planos de ordem maior. Com isso, a largura dos planos de ordem superior diminui para prótons e aumenta para elétrons, conforme indicado pelas setas amarelas na Figura 3.9. Também podemos observar efeitos de difração de ordem superior no caso dos elétrons, como ilustrado na Figura 3.9 por setas verdes, no plano (1 1 1).

Com o objetivo de demonstrar a sensibilidade da técnica MEIS na determinação da assimetria, calculamos a assimetria normalizada relativa $A(\theta, \phi)$, dada pela Equação 3.3. A Figura 3.9 (painel inferior) apresenta o resultado de $A(\theta, \phi)$ para prótons, anti-prótons e elétrons considerando o mesmo intervalo de θ e ϕ .

$$A(\theta, \phi) = \frac{I(\theta, \phi) - I(\theta, \phi + 90^\circ)}{I(\theta, \phi) + I(\theta, \phi + 90^\circ)} \quad (3.3)$$

Para prótons e elétrons, o efeito mais forte associado a rotação está próximo do plano {1 1 1}. O efeito da rotação é mais concentrado ao longo das linhas mais estreitas para os elétrons, enquanto que para os prótons as linhas mais largas apresentam maior sensibilidade à rotação. Entretanto, considerando a grande diferença na maneira com que elétrons e prótons interagem com o cristal, é surpreendente que possamos comparar o efeito da rotação entre ambos. Claramente, o efeito da rotação é mais proeminente no caso do espalhamento de prótons a 100 keV do que para elétrons a 38 keV (retroespalhamento nos átomos de Ga do cristal). A assimetria no caso de elétrons retroespalhados pelo Ga e P (medido por EBSD) também é menor. No entanto, a enorme taxa de aquisição de sinal proveniente da tela de P, utilizada na câmara de detecção do experimento com elétrons (EBSD), torna a determinação da assimetria através da técnica EBSD mais atraente [116]. A variação do tempo de medida pode chegar a ≈ 15 ms para elétrons e algumas horas para prótons.

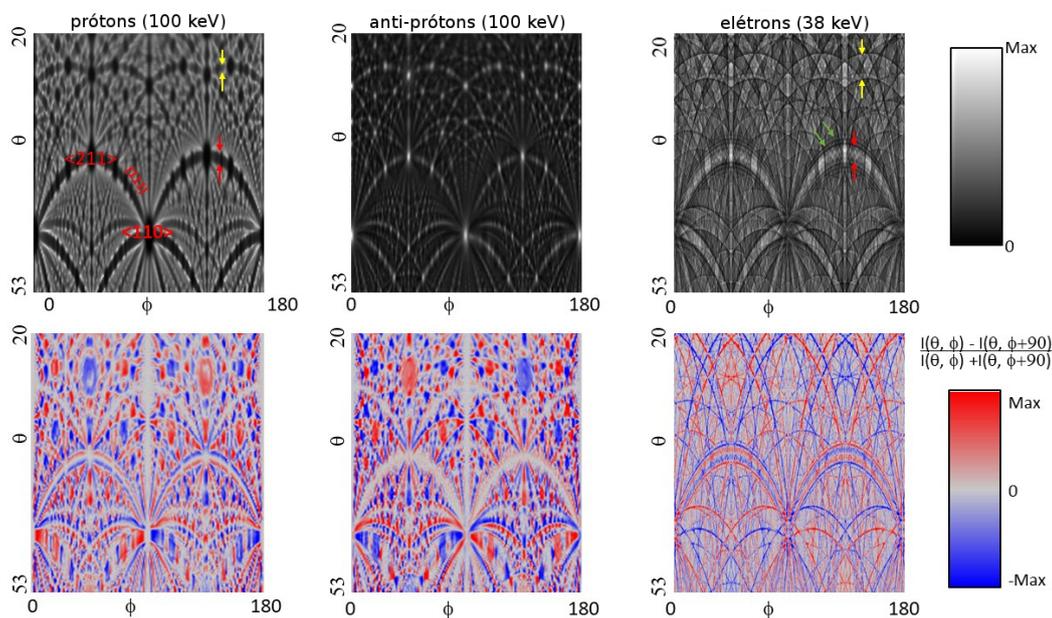


Figura 3.9: Comparação entre as intensidades para prótons a 100 keV, anti-prótons a 100 keV e elétrons a 38 keV (topo) e suas assimetrias para uma rotação de 90° (baixo).

Neste capítulo medimos a distribuição angular dos prótons retroespalhados nos átomos de Ga em um monocristal de GaP. Mostramos que a cartografia MEIS pode determinar a completa orientação de um cristal tipo blenda de zinco. Através do coeficiente de correlação foi possível quantificar essa assimetria. Além disso, vimos que a técnica MEIS é mais sensível à quebra de simetria em comparação com técnicas que utilizam feixes de elétrons.

Capítulo 4

Método MEIS convencional aplicado à caracterização de dispositivos

Neste capítulo, utilizaremos a técnica MEIS convencional para caracterizar estruturas tridimensionais tipo transistor FinFET. Para isso, vamos analisar a intensidade de íons retroespalhados em função da energia para um determinado intervalo angular. Essa versatilidade da técnica, foi largamente empregada na análise de nanopartículas e filmes finos [10–12, 117].

4.1 Introdução

Circuitos integrados vêm impactando a sociedade em níveis sem precedentes, permitindo o desenvolvimento de sistemas de comunicação móveis, sistemas de controles eletrônicos e de segurança, aeronaves espaciais, eletrodomésticos, equipamentos médicos e milhares de outros dispositivos de uso diário.

Por trás desta evolução, impõe-se o desafio tecnológico de reduzir fisicamente as dimensões do bloco fundamental de construção de circuitos: o transistor MOSFET (do inglês *Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*). A Figura 4.1 apresenta esquematicamente um MOSFET de largura W e comprimento de canal L . O dispositivo é construído em um substrato semiconductor de silício monocristalino e tem, pelo menos, três terminais, designados na Figura 4.1 como porta (G), fonte (S) e dreno (D).

A porta do transistor, basicamente um eletrodo, controla a passagem de corrente entre a fonte e o dreno, e está eletricamente isolada dos mesmos por uma fina camada dielétrica (óxido de porta). A fonte e o dreno são regiões do substrato de Si dopados por implantação iônica (técnica largamente utilizada em microeletrônica para inserir átomos de maneira controlada em um dado material). A dopagem da fonte e do dreno se refere à inserção de átomos com o número de elétrons na camada de valência diferente ao do substrato semiconductor, que por sua vez, é pré-dopado durante a fabricação. Por exemplo, um substrato de Si é dopado com boro (B) (possui três elétrons na camada de valência) para transistores de canal-N e com As ou P (que possuem cinco elétrons na camada de valência) para transistores de canal-P. A configuração de dopagem oposta entre o substrato, fonte e dreno resulta em dois diodos de junção contrapostos do terminal fonte ao terminal dreno.

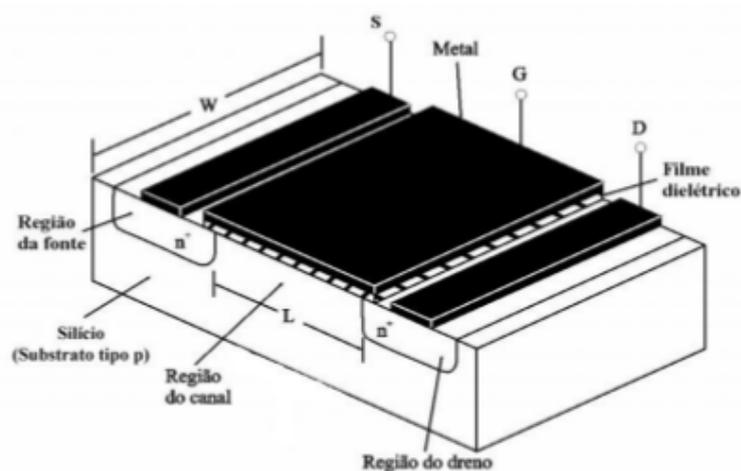


Figura 4.1: Esquema estrutural de um MOSFET, mostrando as dimensões características W e L ; os contatos S , G e D ; e as regiões constituídas por metal, óxido de porta (filme dielétrico) e silício (substrato) [Adaptado de Cedra et al. [118]].

Quando uma tensão superior a um certo valor de limiar (V_{th} , do inglês *threshold voltage*) é aplicada na porta de um transistor, haverá geração de portadores de carga na região superior do canal próxima ao filme dielétrico, possibilitando a passagem de corrente entre a fonte e o dreno. O transistor, nesse caso, se encontra no estado ligado e se comporta como um interruptor fechado. Quando a tensão

de porta for inferior a V_{th} , fonte e dreno são mantidos isolados um do outro, isto é, o fluxo de corrente é interrompido. Nesta situação o transistor está desligado, fazendo o papel de interruptor aberto. Fica evidente, portanto, que a corrente que circula através da estrutura é regulada pela aplicação de uma tensão no eletrodo de porta. Os dois estados do transistor fazem a base do sistema binário de tratamento de informação [119].

MOSFETs em circuitos integrados são fundamentalmente empregados como interruptores elétricos. A densidade de transistores por unidade de área aumenta com a redução no tamanho dos mesmos. Com isso, considerando um dispositivo de tamanho constante, a funcionalidade do circuito aumenta e os custos de fabricação diminuem. Mas existem outros incentivos para fabricar transistores menores.

Uma figura de mérito que determina a competitividade da tecnologia, é o quão rápido um MOSFET pode ser ligado e desligado. Um dos principais fatores que controlam a velocidade dos MOSFETs é o comprimento do canal, ou seja, a distância da fonte ao dreno. Em 1974, Dennard e colaboradores publicaram um artigo seminal [120], no qual demonstraram os benefícios da miniaturização de transistores. Esta lei de dimensionamento, também conhecida como *Lei de Moore* (nome do co-fundador da Intel®), estabeleceu que o poder de processamento deveria dobrar a cada 18 meses. Os autores mostraram que ao diminuir o dispositivo por um fator κ , aumenta-se a velocidade de chaveamento por κ , reduz-se a dissipação de potência por κ^2 e melhora-se o produto potência-atraso por κ^3 . No entanto, as leis de escala garantem características elétricas adequadas somente quando as dimensões verticais do dispositivo (espessura do óxido de porta, profundidade da junção e região de depleção, dentre outros) são reduzidas em proporção às dimensões laterais (comprimento da porta, comprimento do canal, dentre outros) [121]. A indústria vem seguindo fortemente essa diretriz de redução de MOSFETs, de forma a ganhar maior densidade e velocidade, sem perder o controle sobre a passagem de corrente da fonte para o dreno. A Figura 4.2 mostra como exemplo a evolução tecnológica do MOSFET produzido pela Intel®, sendo drasticamente reduzido a cada dois anos.

Ao longo da última década, a diminuição acelerada do comprimento de porta tem levado os parâmetros verticais do dispositivo a seus limites fundamentais. Por

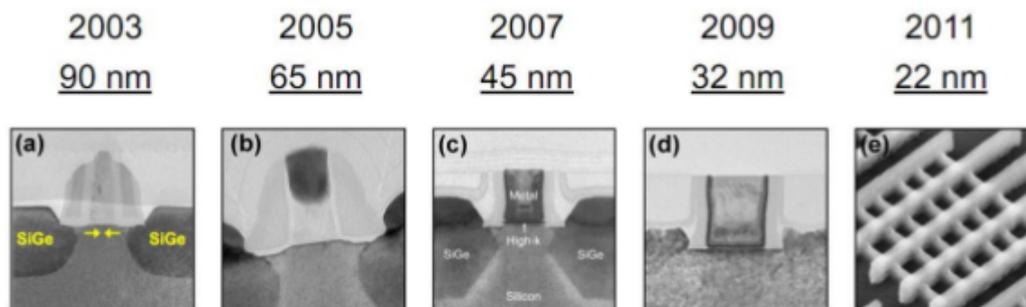


Figura 4.2: Imagens de microscopia eletrônica mostrando a evolução do transistor MOSFET produzido pela Intel[®]. Primeira (a) e segunda (b) geração de transistores de Si tensionado sobre SiGe, respectivamente. Primeira (c) e segunda (d) geração de transistores com dielétrico de porta de alta permissividade (*high-k*), respectivamente. (e) Primeira implementação de transistores 3D. O comprimento L do canal está mostrado no topo de cada imagem com o respectivo ano de fabricação [Extraído de [122]].

exemplo, o óxido de porta é hoje constituído por poucas camadas atômicas [9]. Tornou-se também desafiante produzir junções rasas e abruptas sem aumentar a resistência elétrica. Portanto, a lei de escala foi seguida pela indústria até aproximadamente 2005, e a melhoria no desempenho devido à redução física, pelo menos em termos da frequência de operação do microprocessador, atingiu saturação [123]. Com fonte e dreno muito próximos, o terminal de porta perde o controle sobre os portadores elétricos no canal. Esse fenômeno é conhecido como efeito de canal curto e, em alguns casos, pode resultar no não desligamento do dispositivo.

Uma solução para continuar reduzindo as dimensões dos transistores, é abandonar a configuração planar (Figura 4.1) e passar para as estruturas tri-dimensionais (3D), com um eletrodo de porta que envolva o canal de condução, aumentando assim o controle eletrostático sobre o canal. A Figura 4.3 apresenta esquematicamente as diferentes formas em que o eletrodo de porta tem sido projetado para atuar ao redor da região do canal. No transistor 3D do tipo FinFET (barbatana ou aleta, do inglês *fin*) apresentado na Figura 4.3 (a), o controle através da porta é exercido no canal partindo das laterais do dispositivo. Na Figura 4.3 (b), observa-se o MOSFET tri-gate (MOSFET de porta tripla). O controle através da porta

é exercido no canal também partindo dos três lados do dispositivo (topo e laterais). Já na Figura 4.3 (c), mostra-se o MOSFET do tipo Π -gate, uma melhoria do MOSFET tri-gate. Isso porque, o campo elétrico gerado nas laterais da porta exerce algum controle na parte inferior do canal. A Figura 4.3 (d) demonstra o MOSFET do tipo Ω -gate. O controle do canal na parte inferior deste último é melhor que o do MOSFET Π -gate. Os nomes Π -gate e Ω -gate refletem a forma das portas. Na Figura 4.3 (e) temos o MOSFET gate-all-around. Seu controle através da porta é exercido em todo entorno do canal. Por fim, na Figura 4.3 (f) apresenta-se o MOSFET tri-gate bulk, na qual o controle através da porta é exercido no canal partindo dos três lados do dispositivo (topo, lado esquerdo e direito). Contudo, nessa configuração não existe óxido enterrado sob o dispositivo [124]. A denominação genérica para todos os transistores descritos acima é conhecida por MuGFETs (multi-gate FETs, ou ainda FETs multi-porta).

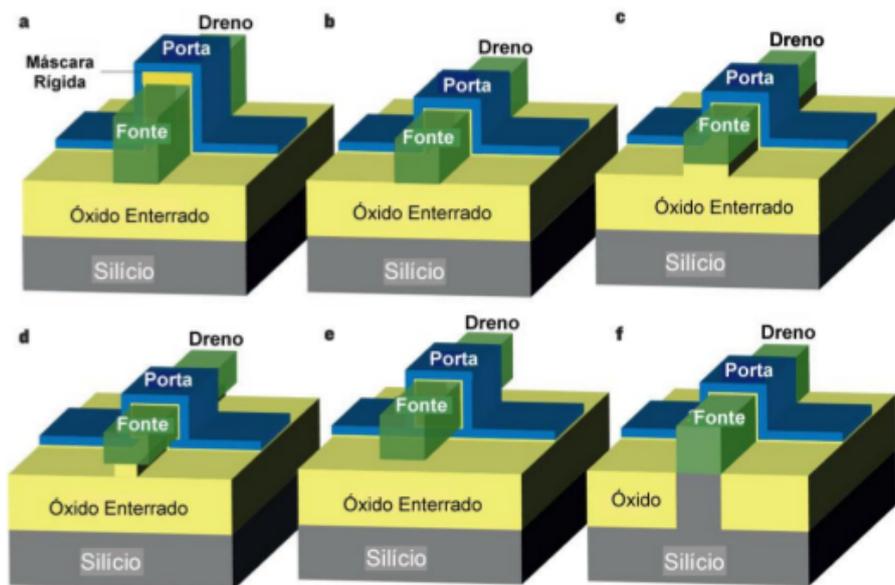


Figura 4.3: Desenho esquemático para vários MuGFETs. (a) FinFET, (b) MOSFET Tri-gate, (c) MOSFET Π -gate, (d) MOSFET Ω -gate, (e) MOSFET gate-all-around e (f) MOSFET tri-gate bulk [Extraído de [124]].

Os efeitos de canal curto em transistores planares podem ser reduzidos através de uma alta dopagem no canal [125]. Entretanto, ao aumentar a dopagem,

observa-se a degradação da mobilidade e o aumento da corrente de fuga nesses transistores. A utilização de transistores multi-porta é, até o momento, a melhor alternativa para resolver esses problemas. Isso porque ao aumentar o controle eletrostático sobre o canal, diminui-se os efeitos de canal curto e a corrente de fuga. Com isso, temos uma redução no consumo de energia e melhores desempenhos do dispositivo. Dentre os transistores multi-porta citados anteriormente, o mais utilizado atualmente é o transistor FinFET [126]. Seu alto fluxo de corrente e isolamento possibilitam sua aplicação em projetos de alto desempenho e, também, em projetos que priorizam o baixo consumo de potência. Dessa forma, o transistor FinFET é utilizado em processadores, SSDs, placas de vídeo e CPU de tablets e celulares.

Além do efeito de canal curto, ao reduzir as dimensões dos transistores, aumentamos a variabilidade do processo de fabricação desses dispositivos. Essa variabilidade pode ocorrer devido a variações na concentração de dopantes e da resolução do processo de litografia. A flutuação no número de dopantes no canal do transistor resulta na variação de V_{th} . Variações nas dimensões críticas do transistor afetam diretamente suas características elétricas e conseqüentemente pioram seu desempenho em circuitos. Dessa forma, conhecer as dimensões dos transistores após sua fabricação e o perfil de distribuição dos dopantes é fundamental para garantir seu correto desempenho.

A obtenção do perfil de dopantes em cada aleta do transistor (estrutura *fin* dos FinFETs) é um grande desafio, uma vez que os dopantes precisam ser implantados no topo, parede e base dessas estruturas. Por possuírem uma estrutura 3D, técnicas usuais de implantação por feixe de íons podem apresentar limitações como, alto dano e não uniformidade na distribuição de dose. Como a largura da aleta (W_{fin}) é fixa na tecnologia FinFET (uma vez que grandes valores de W_{fin} diminuem o controle eletrostático sobre o canal), para aumentar $W_{efetivo}$ utiliza-se um conjunto de aletas distribuídas paralelamente. Dessa forma, a largura do canal em transistores FinFET é dada por múltiplos da largura individual W_{fin} . Essa característica acarreta em efeitos de sombra durante a implantação com feixe de íons, ou seja, regiões da aleta sem implantação. Para minimizar esses efeitos, o processo de implantação é realizado com diferentes ângulos de incidência [127, 128].

Para superar essas limitações, foi proposto o uso da técnica denominada im-

plantação iônica por imersão em plasma (PIII, do inglês *Plasma Immersion Ion Implantation*) [53]. O PIII pode realizar a implantação de dopantes em estruturas 3D sem qualquer translação ou rotação da amostra. Estes são realizados em um curto período de tempo, mesmo para altas doses. A extração dos íons acelerados do plasma para a amostra é obtida aplicando-se uma tensão de extração diretamente no substrato ou em um eletrodo colocado abaixo da amostra (catodo para o plasma eletricamente negativo e anodo para o plasma eletricamente positivo) [129].

No entanto, o perfil em profundidade para o processo PIII é muito diferente comparado ao da implantação com feixe de íons convencional. Os principais motivos são a ausência de um seletor de massa e o ambiente de plasma, por exemplo hidreto de arsênio (AsH_3). Uma vez que não podemos selecionar uma massa específica, uma mistura de compostos pode ser depositada na superfície do substrato [129]. Durante os intervalos de tempo entre cada pulso de tensão, a energia de aceleração dos íons é reduzida resultando em uma distribuição de energia que é desprezível para tensões aplicadas inferiores a 20 kV [130, 131]. Normalmente, um copo de Faraday é colocado ao redor da lâmina para contar a carga total depositada. No entanto, esta carga pode não representar a dose absorvida do dopante de interesse, uma vez que seleciona todos os compostos carregados presentes no plasma [132].

Uma combinação de técnicas (SIMS, STEM, EDS, AES e espectrometria de emissão de raios-X para elétrons de baixa energia (LEXES)) estão sendo utilizadas para quantificar a dose e o perfil de implantação obtida via técnica PIII [133–135]. Todavia, essas técnicas apresentam algumas características negativas como a necessidade de procedimentos complexos para preparar as amostras, ser uma técnica destrutiva ou realizar uma análise pontual. Uma técnica não-destrutiva que realiza uma análise estatística sem necessitar de preparação da amostra é a técnica de espalhamento de íons a energias intermediárias que até o momento, não foi empregada na caracterização desses dispositivos. Dessa forma, este capítulo visa investigar a possibilidade do uso da técnica MEIS nessa caracterização.

Neste capítulo utilizamos a técnica MEIS para determinar as principais dimensões de um dispositivo tipo FinFET como, a altura (H_{fin}), largura (W_{fin}) e período

(*fin-pitch*) das aletas. A medida desses parâmetros é fundamental para garantir o bom funcionamento do transistor e conseqüentemente seu desempenho em circuitos. Nesse caso, a técnica MEIS apresenta uma vantagem frente a técnica STEM (usualmente utilizada para quantificar essas dimensões) ao fornecer uma análise estatística sobre inúmeras aletas. Isso é importante, uma vez que o aumento do canal nos transistores FinFET é obtido através de múltiplas aletas em paralelo.

Também, foi possível quantificar a dose implantada no topo, parede e base do dispositivo. Com isso, mostramos a capacidade da técnica MEIS de mensurar os principais parâmetros que afetam o bom funcionamento dos dispositivos FinFETs. Essa capacidade auxilia no controle da variabilidade durante o processo de fabricação de dispositivos avançados.

4.2 Materiais e métodos

Esta seção apresenta as principais características da amostra utilizada neste trabalho e uma descrição do procedimento experimental necessário para se obter um mapa MEIS convencional. Além disso, é apresentada uma descrição do código de simulação PowerMEIS (<http://tars.if.ufrgs.br/>) utilizado na comparação entre a teoria e os resultados experimentais obtidos. A análise quantitativa entre os resultados experimentais e teóricos foi realizada através do cálculo do qui-quadrado, também apresentado nesta seção.

4.2.1 Amostras

A amostra utilizada neste estudo foi produzida e disponibilizada pelo Laboratório de Tecnologia da Informação Eletrônica (CEA-Leti do francês *laboratoire d'électronique des technologies de l'information*) em Grenoble na França. Essa amostra apresenta estruturas tipo aletas paralelas umas as outras, assim como nos transistores FinFETs. Essas aletas possuem dimensões nanométricas possibilitando a análise via feixe de íons. Entretanto, essas estruturas não possuem as portas do transistor. A Figura 4.4 apresenta uma ilustração da amostra utilizada.

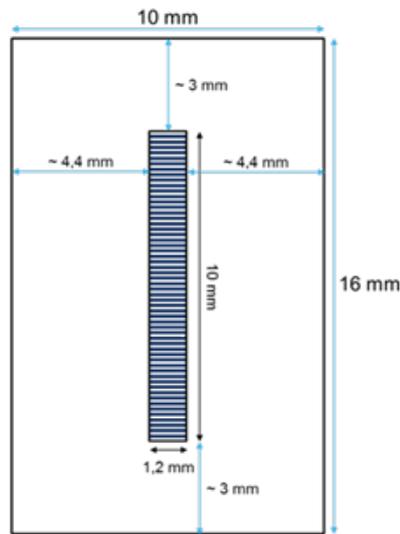


Figura 4.4: Ilustração da amostra utilizada.

As aletas foram construídas a partir de um substrato tipo silício sobre isolante (SOI do inglês *silicon on insulator*). Dessa forma, o substrato no qual nossa amostra foi fabricada possui três camadas (Si/SiO₂/Si(100)). A tecnologia SOI é amplamente utilizada na fabricação de semicondutores, e no caso de transistores permite reduzir a capacitância parasitária e conseqüentemente melhora seu desempenho [136]. O substrato SOI utilizado possui 25 nm de SiO₂ como camada isolante seguido de uma camada epitaxial de 46 nm de Si para obter uma camada total de Si de 60 nm. A camada de Si no topo foi padronizada através de litografia para obter estruturas semelhantes a aletas de 60 nm de altura por 1,2 mm de comprimento. A matriz de aletas se estende ao longo de 10 mm com *fin-pitch* de 160 nm. Uma vez que a estrutura estava formada sobre o SOI, foi realizado a implantação de arsênio via técnica PIII com equipamento PULSION[®] [137] para obter uma dose nominal de 5×10^{15} átomos/cm². Foi utilizado um plasma de AsH₃ e uma tensão de extração de 7,5 kV. A implantação foi realizada em temperatura ambiente.

4.2.2 Experimentos

As medidas experimentais obtidas através da técnica MEIS foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. Utilizamos o acelerador eletrostático de 500 keV para obter um feixe incidente de H^+ com energia nominal de 200 keV. Essa energia foi escolhida para separar o sinal de arsênio proveniente de diferentes regiões da aleta, conforme será apresentado adiante. A amostra contendo as aletas foi colocada no porta amostra acoplado a um goniômetro de três eixos. Esse sistema permitiu obter o espectro MEIS para as trajetórias de saída dos íons retroespalhados ao longo ($\varphi = 0^\circ$) e cruzando ($\varphi = 90^\circ$) as aletas, conforme mostrado na Figura 4.5.

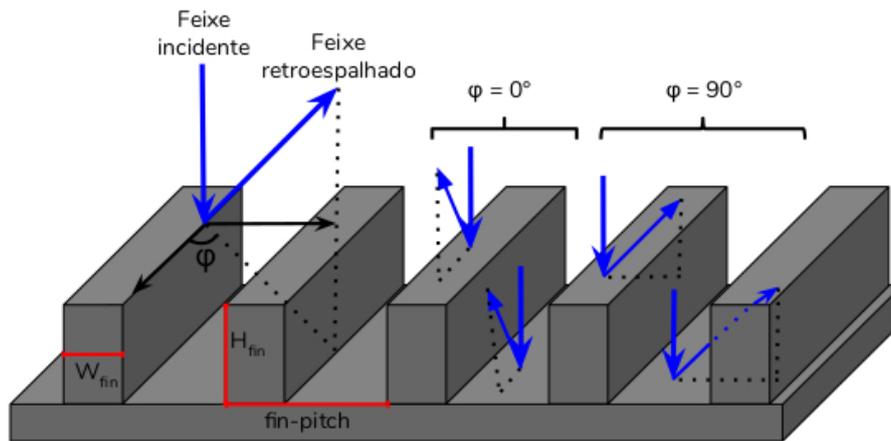


Figura 4.5: Ilustração das aletas com suas respectivas dimensões (altura (H_{fin}), largura (W_{fin}) e período (*fin-pitch*)) e geometria experimental utilizada nas medidas. A amostra foi fixada em duas posições diferentes permitindo medidas em que os íons retroespalhados estão saindo ao longo ($\varphi = 0^\circ$) e cruzando ($\varphi = 90^\circ$) as aletas.

Todas as medidas foram realizadas com a pressão da câmara principal em $\approx 10^{-8}$ mbar. Cada medida foi realizada em aproximadamente 4 horas. A corrente do feixe variou entre 10 e 15 nA durante o experimento (carga acumulada inferior a $0,02 \text{ C/cm}^2$). Durante as medidas mudamos a posição do feixe a cada hora (carga $\leq 5 \text{ mC/cm}^2$ por posição). O dano na amostra foi minimizado com a escolha do feixe de H^+ uma vez que o mesmo causa muito menos dano do que feixes de

He⁺ [107]. Para verificar se houve dano na amostra durante a aquisição dos dados realizamos duas medidas de duas horas com o feixe fixo na mesma posição e não observamos variações substanciais entre elas.

Os íons de H⁺ retroespalhados foram detectados com o sistema apresentado no Capítulo 2. O analisador TEA foi montado em 120° com relação ao feixe incidente. A abertura angular do TEA é de 24° (resolução angular de 0,08°) possibilitando a análise dos ângulos de espalhamento no intervalo de 108° a 132°. A resolução em energia do sistema é de 800 eV para um feixe incidente de H⁺ a 200 keV.

O espectro MEIS convencional, também chamado de espectro 2D, é dado por um histograma em energia dos íons retroespalhados pelos átomos da amostra, que foram detectados no intervalo de ângulos definido pelo TEA. A análise desse resultado é realizada para os íons detectados em um único canal do espectro bidimensional. Entretanto, a intensidade de íons espalhados nesse canal é baixa. O método mais usual para melhorar a estatística e além disso, remover a ambiguidade nos resultados devido a análise com apenas uma combinação de ângulo e energia, corresponde a integrar espectros em energia ao redor de $\approx 1^\circ$ a 2° do ângulo de espalhamento analisado [138]. Neste trabalho, realizamos a análise do espectro de energia (1D) para os canais angulares centrados em 110°, 120° e 130°, integrando esses espectros ao redor de 2° . A escolha de três regiões angulares distintas do espectro é importante devido à dependência do fator cinemático, da seção de choque de espalhamento e das diferentes trajetórias que o íon pode percorrer no interior da amostra com relação ao ângulo de espalhamento.

A Figura 4.6 exemplifica um espectro em energia para um único canal. As linhas contínua nesse exemplo, corresponde a um espectro de retroespalhamento típico de um material amorfo, mono-atômico e homogêneo¹. A região de maior energia corresponde aos íons que foram retroespalhados na superfície da amostra. Esses íons não perderam energia interagindo com os átomos de camadas mais profundas do material e por esse motivo, sua energia é $\approx KE_0$. Dessa forma, íons retroespalhados em camadas mais profundas sempre serão detectados com energias menores que $\approx KE_0$, devido a perda de energia na entrada e saída do

¹Também pode exemplificar uma amostra cristalina. Para isso, o feixe incidente não pode estar alinhado com uma direção cristalográfica relevante.

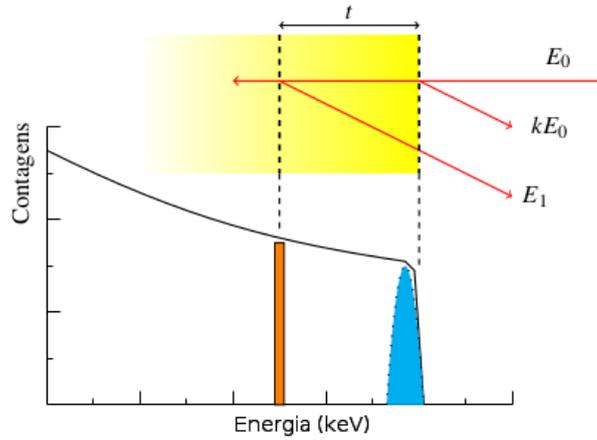


Figura 4.6: Ilustração de um espectro de espalhamento obtido através da técnica MEIS convencional para um feixe de energia E_0 incidindo sobre uma amostra. A linha contínua e pontilhada exemplificam um espectro experimental, considerando uma amostra amorfa e cristalina (feixe incidente paralelo a uma direção cristalina), respectivamente [Extraído de [139]].

material.

Podemos observar na Figura 4.6, que o número de contagens aumenta com a profundidade. Isso ocorre porque o número de íons detectados depende da seção de choque, conforme Equação 4.1, que por sua vez é inversamente proporcional à energia do íon. Nesta Equação 4.1 temos que Ω representa o ângulo sólido do detector, Q o número total de íons incidente, ρ_M a densidade volumétrica de massa, t a espessura da amostra e θ_1 o ângulo entre o feixe incidente e a direção normal à superfície da amostra. Dessa forma, conforme o feixe incidente perde energia ao penetrar o material, maior é a probabilidade de colisão, e consequentemente o número de contagens, em regiões mais profundas da amostra [64].

$$A = \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega Q \rho_M t \frac{1}{\cos(\theta_1)} \quad (4.1)$$

A Equação 4.1 é válida considerando que o feixe incidente e a amostra são uniformes. Também, considera que as dimensões laterais da amostra são maiores que as dimensões do feixe. Dessa forma, podemos utilizar a Equação 4.1 para análise de materiais amorfos ou feixes incidentes em direções aleatórias de uma amostra cristalina.

No caso em que o feixe incidente está paralelo a uma direção cristalina da amostra, efeitos de sombreamento, canalização e bloqueio modificam o espectro obtido. Através desses efeitos podemos obter informações importantes sobre as estruturas de amostras cristalinas, conforme será apresentado no Capítulo 4. Um exemplo de efeito causado por canalização pode ser visualizado na Figura 4.6 (região azul), denominado de pico de superfície.

O resultado da dimensão das aletas (H_{fin} , W_{fin} e $fin-pitch$) obtida pela técnica MEIS convencional foram confirmados através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *scanning electron microscope*). As imagens de SEM foram adquiridas no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. Utilizamos um microscópio Zeiss Auriga[®] de varredura do tipo *crossbeam*. Esse equipamento apresenta duas colunas, uma referente ao feixe de elétrons, obtidos por FEG (do inglês *field emission gun*) e outra referente ao feixe de íons focalizados (FIB, do inglês *focused ion beam*). A fonte de elétrons do tipo FEG melhora a qualidade de imagem quando comparada às fontes de filamento convencionais [140]. A resolução nominal em profundidade do sistema é de 1 nm para elétrons de 15 keV. A diferença de potencial aplicada nesse sistema pode variar de 0,1 a 30 kV. Utilizamos uma diferença de potencial de 30 kV e a corrente do feixe manteve-se em aproximadamente 30 pA.

As imagens de STEM foram realizadas com um microscópio FEI Titan 80/300[®] operado a uma tensão de 300 kV e usando o modo campo escuro de alto ângulo (HAADF, do inglês *high-angle annular dark-field imaging*). A resolução lateral típica do sistema é da ordem de 0,1 nm. Análises elementares com resolução espacial foram realizadas via EDS através de um detector Super-X quad em um microscópio FEI Titan Cubed Themis[®]. As amostras de STEM foram previamente preparadas utilizando protocolos de FIB para preparação de lamelas através do equipamento FEI Helios NanoLab DualBeam[®].

4.2.3 Análise de dados

Os resultados obtidos através do MEIS convencional, foram comparadas com simulações Monte Carlo implementadas pelo programa PowerMEIS. A análise quantitativa entre experimento e simulação foi realizada através do cálculo do

qui-quadrado. Uma descrição mais detalhada desses procedimentos utilizados na análise dos dados é apresentada nas subsecções a seguir.

Código de simulação PowerMEIS

As simulações computacionais, utilizadas na comparação entre dados experimentais e teóricos, foram realizadas através do código PowerMEIS². Este código é um algoritmo de Monte Carlo que realiza simulações da interação de elétrons e íons com a matéria. A amostra é descrita por matrizes tridimensionais (3D) que permitem a representação de estruturas complexas, com número ilimitado de compostos [10]. Dessa forma, cada voxel da matriz 3D carrega a informação do composto, estequiometria e densidade do material que constitui a amostra. Com isso, o código PowerMEIS determina o caminho de entrada e saída do projétil através da integração numérica no espaço tridimensional utilizando o ângulo de incidência e os ângulos de espalhamento de cada projétil. O espectro resultante (MEIS convencional) é obtido integrando-se a Equação 4.2 sobre todo volume da amostra e, somando-se a contribuição de todos os elementos.

$$dH_{ij}(E) = N_{ij}Q \frac{d\sigma_i}{d\Omega}(E_{1'}, \Theta) F(\Delta E, x) F^+(E) dE dV \quad (4.2)$$

com $E_{1'} = E_0 - \Delta E_{in}$ e $E_f = K_i(\Theta)E_{1'} - \Delta E_f$, onde E_0 , $E_{1'}$ e E_f são a energia incidente, a energia antes do espalhamento, e a energia detectada, respectivamente. $K_i(\Theta)$ é o fator cinemático, ΔE_{in} e ΔE_f são as perdas de energia ao longo dos caminhos de entrada e saída do íon e $\Delta E = E - E_{out}$. Essa perda de energia foi calculada com o programa SRIM [77]. Considerando a Equação 4.2 temos que N_{ij} é a fração do elemento i no composto situado em j , Q é o número total de íons incidentes, Ω é o ângulo sólido do detector, $\frac{d\sigma_i}{d\Omega}(E_1, \Theta)$ é a seção de choque diferencial de espalhamento para o elemento i , $F(\Delta E, x)$ é a distribuição da perda de energia e F^+ é uma correção para probabilidade do íon ser neutralizado antes de ser detectado.

Nossas simulações consideraram o $\sigma_i(E_{1'}, \theta)$ obtido através da solução da equação de órbita usando o potencial interatômico de Ziegler-Biersack-Littmark [141] e para F^+ utilizamos os dados de Marion e Young [142]. A distribuição da

²Disponível online no nosso servidor (<http://tars.if.ufrgs.br/>).

perda de energia ocorre devido a flutuações na interação com átomos que constituem a amostra e pela resolução do sistema de detecção. Para a técnica RBS, $F(\Delta E, x)$ pode ser escrito como uma função gaussiana, devido ao teorema do limite central, porque o sistema de detecção não tem resolução suficiente para lidar com o grande número de interações inelásticas. Entretanto, essas interações precisam ser levadas em consideração na técnica MEIS. Dessa forma, escrevemos $F(\Delta E, x)$ como uma função Gaussiana exponencialmente modificada (EMG, do inglês Exponential Modified Gaussian). A EMG é uma equação analítica obtida pela convolução de uma distribuição gaussiana com uma distribuição exponencial que representa a perda de energia inelástica devido à ionização e excitação do átomo retroespalhado conforme Equação 4.3: [61]

$$F(\Delta E, x) = \frac{\lambda e^{(-mx - \alpha \Delta E)} I_1(2\sqrt{\lambda \Delta E})}{\sqrt{\lambda \Delta E}} H(\Delta E) + e^{-mx \Delta E} \delta(\Delta E) \quad (4.3)$$

onde I_1 é a função de Bessel modificada de primeira ordem, $\lambda = mx\alpha$, m e α estão relacionados com o poder de freamento e o straggling de acordo com $m = \alpha(dE/dx)$ e $\alpha = [2/(dW^2/dx)](dE/dx)$.

Cálculo da densidade e dose

A densidade de cada camada contendo um composto com uma combinação entre As e SiO₂ foi calculada considerando o volume e a estequiometria de cada elemento no composto. O volume foi calculado de acordo com a Equação 4.4:

$$V_i = \frac{m_i}{N_a \rho_i} \quad (4.4)$$

onde V_i é o volume de cada elemento presente no composto, N_a é o número de Avogadro, m_i e ρ_i são a massa atômica e a densidade desse elemento, respectivamente. De acordo com a Equação 4.4, os volumes para o As e o Si são $V_{As} = 2,16 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ e $V_{Si} = 1,99 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$. Para o oxigênio (O), o volume foi calculado por $(V_{SiO_2} - V_{Si})/2$ e corresponde a $V_O = 1,26 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$. Uma vez calculado o volume ocupado por cada elemento, podemos determinar a densidade

de acordo com a Equação 4.5:

$$\rho_{reg} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i m_i}{\sum_{i=1}^n x_i V_i} \quad (4.5)$$

onde ρ_{reg} é a densidade de cada região que contém o composto com As dopando SiO_2 e x_i é a estequiometria do i -ésimo elemento. A Equação 4.5 é utilizada para calcular a densidade dos compostos no topo, lateral e base (primeira e segunda camadas). Por exemplo, a densidade do composto no topo é dado por:

$$\rho_{topo} = \frac{0,31m_{\text{Si}} + 0,63m_{\text{O}} + 0,05m_{\text{As}}}{0,31V_{\text{Si}} + 0,63V_{\text{O}} + 0,05V_{\text{As}}} \quad (4.6)$$

Todos os resultados estão presentes na Tabela 4.1.

Para determinar a dose implantada, é necessário calcular primeiro o número de átomos de As incorporados em cada região. Para este cálculo, usamos a Equação 4.7:

$$N_{atm_{\text{As}}} = \frac{x_{\text{As}}}{\sum_{i=1}^n x_i V_i} V_{região} \quad (4.7)$$

onde $N_{atm_{\text{As}}}$ é o número de átomos de As na região, x_{As} é a estequiometria de As e V_{reg} é o volume da região. Com isso, podemos obter a dose de acordo com a Equação 4.8:

$$Dose = \frac{N_{atm_{\text{As}}}}{A} \quad (4.8)$$

onde A é a área da região. Neste trabalho, calculamos a dose sobre cada região (topo, parede e base (primeira e segunda camadas)) como mostrado na Tabela 4.1. Também calculamos uma dose média considerando o número total de átomos de As implantados sobre toda a superfície do arranjo de aletas (parte superior, parede e parte inferior).

Qui-quadrado

Geralmente, a análise dos resultados obtidos pela técnica MEIS é baseada no método de tentativa e erro. Dessa forma, foi criado um modelo de aleta ideal e através do código de simulação PowerMEIS comparamos o resultado simulado

com o experimental, verificando se o modelo é consistente. Entretanto, como determinar qual modelo oferece a melhor comparação com os dados experimentais? Podemos utilizar o valor de qui-quadrado, denominado de figura de mérito, na comparação quantitativa entre experimento e simulação, na qual o menor valor de qui-quadrado corresponde a melhor descrição.

Existe na literatura, diversas equações para descrever o qui-quadrado [143, 144]. Elas envolvem geralmente um somatório normalizado das diferenças entre as quantidades experimentais e simuladas. Neste trabalho, vamos utilizar o qui-quadrado (χ^2) dado pela Equação 4.9,

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{[I_{exp} - I_{sim} + \min(I_{exp}, 1)]^2}{I_{exp} + 1} \right\} \quad (4.9)$$

onde N é o número total de pontos comparados, I_{exp} e I_{sim} representam a intensidade de íons no espectro experimental e simulado, respectivamente [144]. Esse valor tende a ser maior do que 1, uma vez que a simulação não leva em consideração efeitos como, ruído de fundo. Experimentalmente praticamente nenhuma região do espectro possui contagem nula, por outro lado, a simulação sempre apresenta contagem zero entre dois picos separados devido ao fator cinemático, por exemplo. A partir disso, podemos obter uma curva de χ^2 em função de cada parâmetro (fixando os demais) do modelo teórico (x_i), na qual o melhor valor de qui-quadrado estará no ponto de mínimo dessa curva [143].

4.3 Resultados e discussões

A figura 4.7 mostra (i) uma vista superior do arranjo de aletas dopadas com As obtida via Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e (ii) o perfil da estrutura indicando a largura (cima) e o período (baixo) das aletas. Através dessas imagens obtivemos os valores de 61 e 127 nm para a largura e o período das aletas, respectivamente.

Como pode ser observado, a amostra consiste em estruturas de aleta paralelas entre si. A técnica MEIS pode obter informações estruturais e elementar desse arranjo com resolução espacial nanométrica e alta estatística. Para esse fim, consideramos duas geometrias experimentais na qual os íons percorrem caminhos

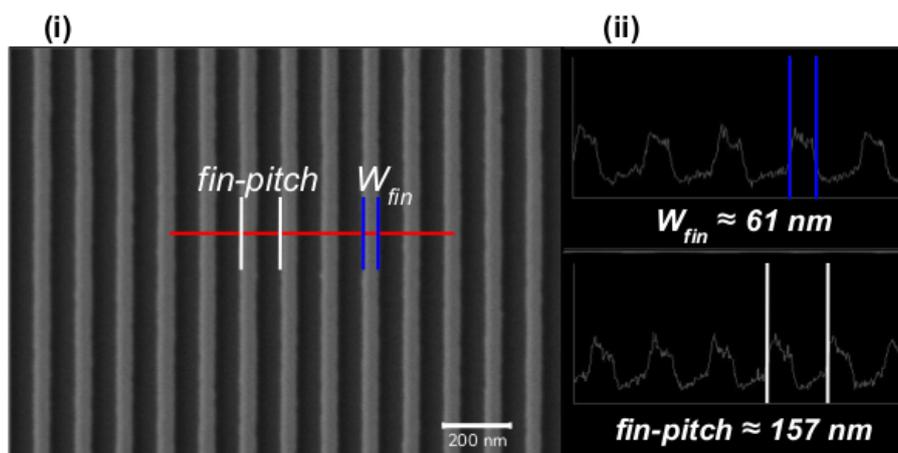


Figura 4.7: (i) Vista superior do arranjo de aletas obtida via SEM (ii) e perfil da estrutura indicando a largura (cima) e o período (baixo) das aletas.

diferentes dentro do material, como ilustrado na Figura 4.5. Assim, selecionamos duas trajetórias para a saída dos íons retroespalhados: ao longo ($\varphi = 0^\circ$) e cruzando ($\varphi = 90^\circ$) as aletas. A Figura 4.5 também ilustra os caminhos de saída dos íons retroespalhados no topo e na base das aletas para ambas geometrias experimentais. Apenas as trajetórias de saída dos íons variam entre as geometrias com $\varphi = 0^\circ$ e $\varphi = 90^\circ$, sendo a geometria com $\varphi = 90^\circ$ mais sensível à estrutura das aletas. A diferença entre as trajetórias de saída resulta em diferentes perdas de energia. A quantificação dessa perda de energia fornece as informações sobre a estrutura e composição da amostra. Como a resolução em energia da técnica MEIS é da ordem de $\Delta E/E = 4 \times 10^{-3}$ podemos determinar as variações de perda de energia dos íons retroespalhados ao longo e cruzando as aletas e com isso, caracterizar a dimensão das aletas e o perfil de dopantes ao longo da estrutura.

Os resultados obtidos pela técnica MEIS (denominados de mapa 2D) mostram o número de íons retroespalhados como função da energia e do ângulo de espalhamento, conforme apresentado na Figura 4.8.

As simulações foram realizadas com o código PowerMEIS (disponível online [10, 63]). Nas simulações, o As implantado no arranjo de aletas é descrito por voxels (grade retangular sub-nm no espaço tridimensional) de acordo com o modelo apresentado na Figura 4.9 (a) aplicando-se condições de contorno periódicas.

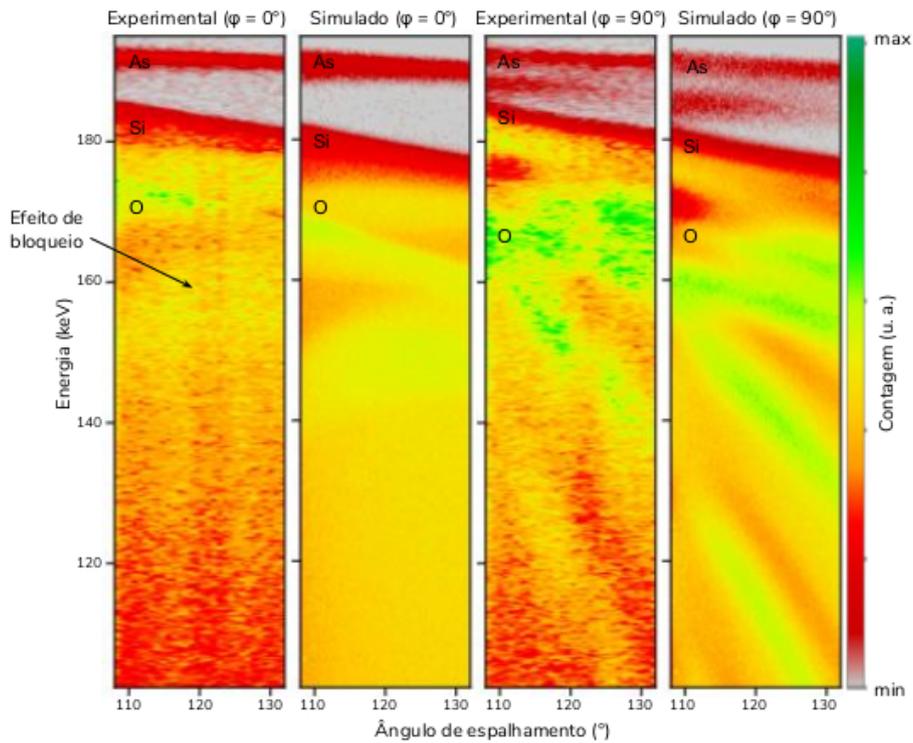


Figura 4.8: Espectros de MEIS (mapas 2D) experimentais e simulados mostrando o número de íons retroespalhados em função da energia e do ângulo para um feixe incidente de H^+ a 200 keV nas duas geometrias experimentais: ao longo ($\varphi = 0^\circ$) e cruzando ($\varphi = 90^\circ$) as aletas. As cores no espectro representam a intensidade de íons retroespalhados.

dico. A contribuição dos H^+ retroespalhados no As, Si e O estão indicados na Figura 4.8. Além disso, o efeito do bloqueio (intensidade reduzida em certos ângulos de espalhamento) no sinal de Si ao longo de uma direção cristalográfica principal pode ser visto no espectro experimental 2D. Para elementos na superfície da amostra, os sinais têm declives diferentes de acordo com a dependência do fator cinemático no ângulo de espalhamento.

O sinal de As para $\varphi = 0^\circ$ corresponde à soma dos sinais de As no topo e na base entre as aletas uma vez que essa geometria não distingue ambas contribuições. Por outro lado, para $\varphi = 90^\circ$ os íons retroespalhados entre as aletas perdem mais energia antes de serem detectados, uma vez que precisam atravessar uma ou mais aletas. Por esse motivo, o sinal do As se separa em duas componentes (Fi-

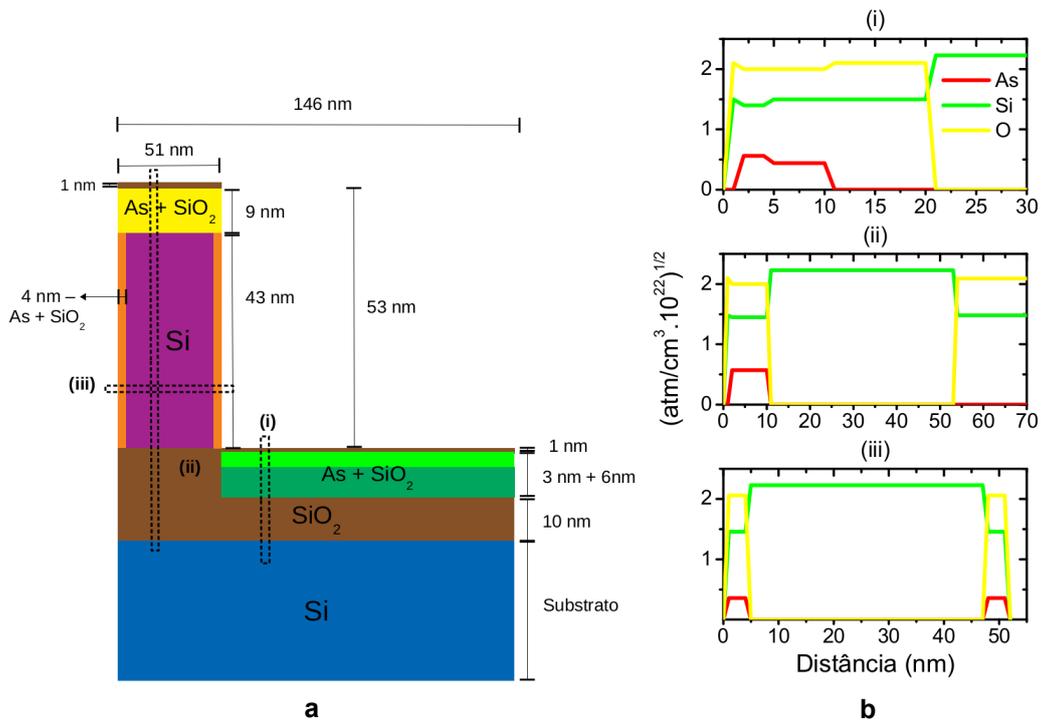


Figura 4.9: **a** Ilustração do FinFET e perfil dos dopantes que melhor descrevem os dados experimentais apresentados na Figura 4.8. **b** Distribuição em profundidade do As, Si e O de um corte vertical no topo e na base do FinFET e um corte horizontal no centro da aleta.

gura 4.8). Assim, a quantidade total de As nessas duas regiões da estrutura pode ser obtida diretamente. A quantificação do As nas laterais da aleta é obtida de forma indireta já que seu sinal é sobreposto com os picos de As no topo e na base. Dessa forma, o correto ajuste nas duas geometrias experimentais é fundamental para a correta quantificação do As em todas as regiões do FinFET. Além disso, para $\varphi = 90^\circ$ podemos observar oscilações características no mapa 2D que dependem fortemente das dimensões do FinFET. Na Figura 4.8 podemos observar que os dados simulados descrevem bem as oscilações observadas experimentalmente. Linhas de bloqueio visíveis nos espectros experimentais não estão presentes nas simulações, pois o código PowerMEIS não leva em consideração as estruturas cristalinas. Efeitos de canalização ocorrem ao longo da trajetória de entrada dos íons (antes do retroespalhamento) e podem ser minimizados por uma pequena variação do ângulo de incidência. Como as estruturas cristalinas do FinFET estão

Figura 4.10: Espectro MEIS experimental e simulado para três ângulos de espalhamento somados em um intervalo de $\pm 2^\circ$. Os espectros simulados com o modelo descrito na Figura 4.9 (a) são mostrados para as geometrias com $\varphi = 0^\circ$ (**a**, **c** e **e**) e $\varphi = 90^\circ$ (**b**, **d** e **f**) e regiões angulares: $108^\circ - 112^\circ$ (**a** e **b**); $118^\circ - 122^\circ$ (**c** e **d**); e $128^\circ - 132^\circ$ (**e** e **f**). As linhas vermelhas correspondem à soma de todas as contribuições. A inserção mostra a região do As ampliada.

enterradas, os efeitos de canalização são reduzidos e afetam com menos intensidade o mapa 2D em comparação com os efeitos da estrutura periódica observada apenas em $\varphi = 90^\circ$. Para $\varphi = 0^\circ$, os efeitos devido à estrutura periódica não aparecem e por esse motivo o efeito da canalização pode ser melhor observado. Efeitos de canalização e bloqueio podem ser empregados para obter informações sobre a configuração do As na rede Si [76].

Uma análise cuidadosa do mapa experimental mostrado na Figura 4.8 fornece as dimensões do arranjo de aletas e a distribuição do As ao longo da estrutura. Essa análise é realizada através da comparação entre os espectros experimentais e simulados para diferentes regiões angulares. Esses espectros são obtidos através da projeção do mapa 2D no eixo de energia para uma dada abertura angular. Para aumentar a estatística realizamos a soma angular de $\pm 2^\circ$ centrada nos ângulos 110° , 120° e 130° . Esses espectros em energia estão apresentados na Figura 4.10 como círculos abertos e as simulações por uma linha vermelha. O código Power-MEIS permite a decomposição das contagens para cada elemento ou composto, facilitando sua localização na estrutura. A decomposição dos espectros em termos dos compostos também é apresentada na Figura 4.10 como linhas de mesma cor das utilizadas na descrição do modelo (Figura 4.9 (a)). As caixas inseridas nessa figura mostram uma ampliação da região do espectro em energia com o sinal do As e o início do sinal proveniente do Si do SiO_2 da superfície. A forma desse sinal é fortemente dependente da estequiometria utilizada no composto de SiO_2 dopado com As.

O modelo apresentado na Figura 4.9 (a) corresponde à estrutura de aleta e distribuição de dopantes que melhor descreve os dados experimentais. O critério

utilizado na escolha do melhor modelo foi o χ^2 reduzido [144]. Os valores de altura (H_{fin}), largura (W_{fin}) e período ($fin-pitch$) obtidos são 53, 51 e 146 nm, respectivamente. O perfil em profundidade do As, Si e O estão apresentados na Figura 4.9 (b). Maiores detalhes do perfil em profundidade do As no topo, parede e entre as aletas são mostrados na Tabela 4.1. Através desses resultados podemos observar que o As entre as aletas sofre uma difusão. O número de contagens devido às colisões nos átomos de Si oscilam menos em função da energia na geometria $\varphi = 0^\circ$. Na geometria $\varphi = 90^\circ$, essas oscilações fornecem a informação da dimensão das aletas com uma resolução espacial de ≈ 3 nm, como será mostrado na análise via χ^2 . Uma boa concordância entre os dados experimentais e simulados foi obtida embora alguns desvios sejam encontrados para energias entre 155 e 170 keV na geometria $\varphi = 0^\circ$, possivelmente relacionados ao efeito de canalização.

Tabela 4.1: Resultados obtidos para composição, espessura, densidade e dose de As na estrutura fin apresentada na Figura 4.9 (a).

	Composição	Espessura (nm)	Densidade (g/cm ³)	Dose (átomos/cm ²)
As _{topo}	As _{0,05} (SiO ₂) _{0,95}	9,0	2,5	$3,4 \times 10^{15}$
As _{lateral}	As _{0,01} (SiO ₂) _{0,99}	4,0	2,2	$1,0 \times 10^{15}$
As _{base} - 1 ^a camada	As _{0,05} (SiO ₂) _{0,95}	3,0	2,5	$1,0 \times 10^{15}$
As _{base} - 2 ^a camada	As _{0,03} (SiO ₂) _{0,97}	6,0	2,4	$1,2 \times 10^{15}$
As _{total}	-	-	-	$2,1 \times 10^{15}$

Análise por χ^2

A Figura 4.11 apresenta os resultados de χ^2 obtidos. Para cada simulação, todas as dimensões (H_{fin} , $fin-pitch$ e W_{fin}) são mantidas fixas com exceção da dimensão analisada. A Figura 4.11 (a-c) apresenta o valor de χ^2 para a dimensão em estudo considerando as duas geometrias experimentais ($\varphi = 0^\circ$ e $\varphi = 90^\circ$) e os três ângulos de espalhamento (110° , 120° e 130°). A análise por χ^2 fornece mais informações sobre a geometria das aletas para configuração experimental com $\varphi = 90^\circ$ do que $\varphi = 0^\circ$. H_{fin} é determinado para o menor ângulo de espalhamento (110°) em ambas as geometrias. A região no espectro entre as energias 155 e 170 keV afeta fortemente o valor do χ^2 e por esse motivo, o χ^2 não apresenta um mí-

nimo para $\varphi = 0^\circ$. Nossos resultados indicam uma incerteza de ≈ 3 nm para H_{fin} . Para determinar o melhor valor para *fin-pitch* e W_{fin} utilizamos a geometria com $\varphi = 90^\circ$. Nessa geometria, qualquer variação no *fin-pitch* e na largura da aleta afeta drasticamente a energia do íon retroespalhado. Esses resultados mostram uma sensibilidade de aproximadamente 3 nm para o *fin-pitch* e W_{fin} . Para a geometria com $\varphi = 0^\circ$ que considera a saída do feixe ao longo das aletas, o valor de χ^2 é aproximadamente constante para *fin-pitch* e W_{fin} . Isso ocorre porque nessa configuração o feixe não atravessa a aleta antes de ser detectado e por esse motivo, podemos considerar que o espectro resultante equivale à soma de dois filmes (filme da aleta + filme do substrato).

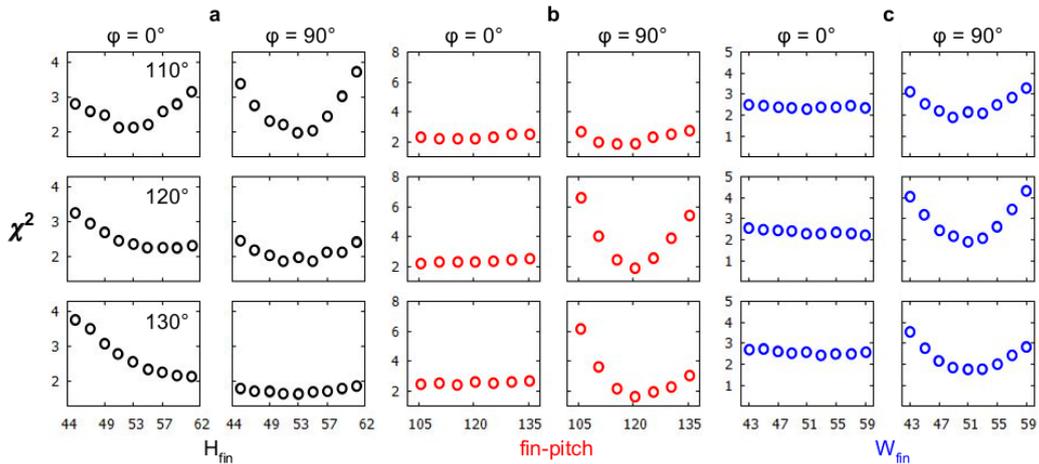


Figura 4.11: Análise por χ^2 da **a** H_{fin} , **b** *fin-pitch* e, **c** W_{fin} do arranjo de aletas.

A análise com χ^2 mostra que pequenas variações nas dimensões da aleta aumentam as discrepâncias entre os resultados experimentais e simulados. Essas variações dependem fortemente do ângulo de espalhamento e da geometria de irradiação. A Figura 4.12 apresenta a comparação entre os dados experimentais no ângulo de espalhamento 120° e $\varphi = 90^\circ$ com os dados simulados utilizando-se o melhor modelo e incluindo uma variação de ± 3 nm nas dimensões *fin-pitch* e W_{fin} . A Figura 4.13 mostra um espectro em energia para o ângulo de espalhamento 120° e $\varphi = 90^\circ$ para um FinFET com as seguintes dimensões: (a) $H_{fin} = 60$

nm, $W_{fin} = 20$ nm e $fin-pitch = 60$ nm; (b) $H_{fin} = 60$ nm, $W_{fin} = 40$ nm e $fin-pitch = 90$ nm e (c) $H_{fin} = 80$ nm, $W_{fin} = 140$ nm e $fin-pitch = 300$ nm. Em todas as simulações o FinFET é apenas constituído de Si. Como pode ser visto, a técnica MEIS é muito sensível às variações nas dimensões do FinFET.

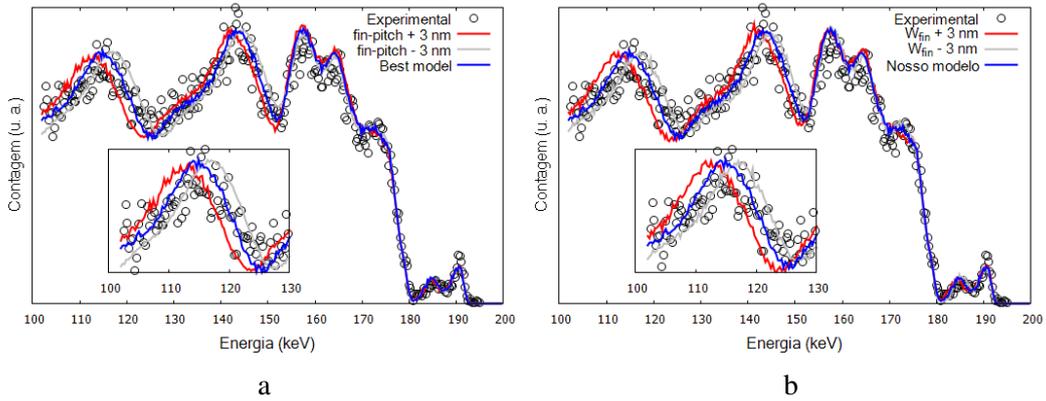


Figura 4.12: Efeito da variação de ± 3 nm nas dimensões (a) $fin-pitch$ e (b) W_{fin} no espetro em energia para o ângulo de espalhamento 120° e $\phi = 90^\circ$.

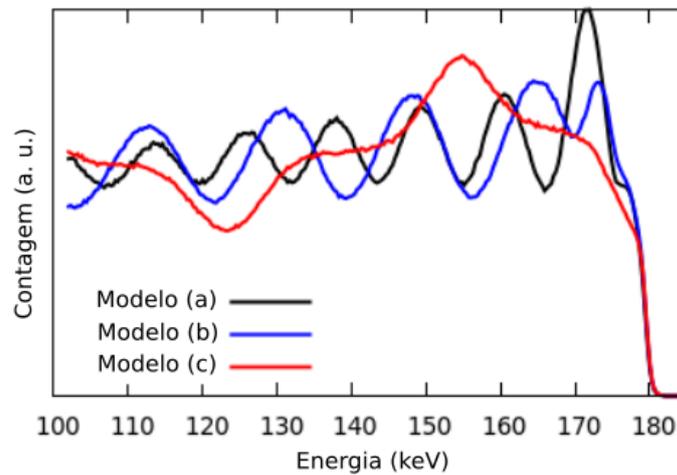


Figura 4.13: Variações no espetro em energia para o ângulo de espalhamento 120° e $\phi = 90^\circ$ considerando um FinFET composto de Si com dimensões: (a) $H_{fin} = 60$ nm, $W_{fin} = 20$ nm e $fin-pitch = 60$ nm; (b) $H_{fin} = 60$ nm, $W_{fin} = 40$ nm e $fin-pitch = 90$ nm e (c) $H_{fin} = 80$ nm, $W_{fin} = 140$ nm e $fin-pitch = 300$ nm.

Comparação com STEM/EDS e SEM

Os valores de *fin-pitch* obtidos via SEM e MEIS apresentam boa concordância (diferença de 7,2%). Entretanto, uma diferença de 17,8% foi observada para W_{fin} . Podemos entender essa variação analisando o corte transversal da aleta obtido via STEM (Figura 4.14 (a)). Também, através da técnica STEM/EDS determinamos a distribuição de elementos ao longo da aleta conforme apresentado na Figura 4.14 (b) e (c) para a distribuição do Si/O e Si/As, respectivamente. De fato, a forma das aletas não é um paralelepípedo retangular como utilizado nas simulações. O topo da aleta é mais largo do que seu centro como consequência do processo de fabricação dessas estruturas. No entanto, a diferença entre o topo e o centro da aleta é de aproximadamente 4 nm, valor próximo a nossa resolução espacial (3 nm). Portanto, não podemos distinguir entre o modelo simplificado proposto e a estrutura FinFET mostrada pela imagem STEM. Consideramos o valor de W_{fin} correspondente ao centro da aleta na análise dimensional através da técnica STEM. Como o topo da aleta é mais largo do que seu centro, as imagens obtidas via SEM estão superestimando o valor de W_{fin} , explicação para a discrepância entre SEM e MEIS.

Nas imagens de STEM as dimensões H_{fin} , W_{fin} e *fin-pitch* correspondem aos valores de 55, 47 e 146 nm, respectivamente. A maior discrepância entre os resultados obtidos por MEIS e STEM ocorre para W_{fin} e corresponde a 8,1%. A distribuição elementar obtida via STEM-EDS também apresenta uma difusão de As entre as aletas e uma camada uniforme no topo e nas laterais conforme apresentado na Figura 4.14 (c).

A distribuição elementar em profundidade obtida por STEM/EDS é mostrada na Figura 4.15. A distribuição de As em profundidade foi obtida em três regiões diferentes: (a) corte horizontal sobre a aleta, (b) corte vertical sobre a aleta e (c) corte vertical entre as aletas. A primeira região apresenta uma distribuição uniforme de dopantes com baixa concentração. Neste caso, a simetria nos sinais de As em ambos os lados das paredes depende da região selecionada. A segunda região exibe uma distribuição de As uniforme com uma alta concentração quando

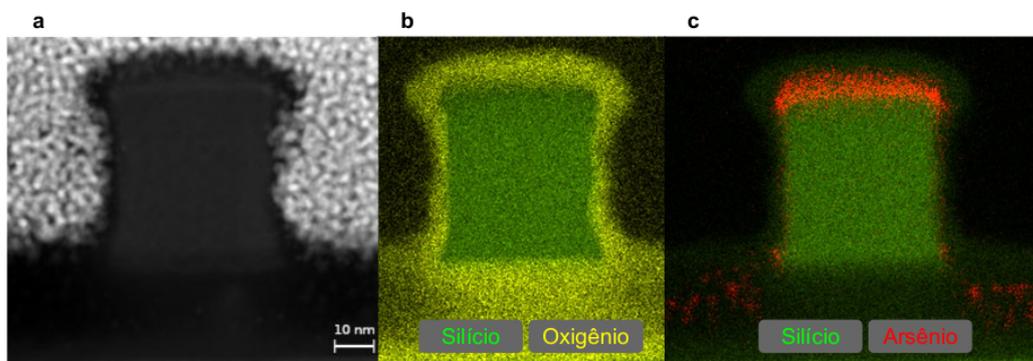


Figura 4.14: **a** Imagem obtida via HAADF-STEM de uma única aleta. **b** Mapa EDS para distribuição de Si e O. **c** Mapa EDS para distribuição de Si e As.

comparada com as distribuições de As na parede e entre as aletas. Como os resultados da MEIS mostraram, a distribuição de As não é uniforme na região entre as aletas. O perfil de dopantes na terceira região selecionada confirma a necessidade de uma camada difusa de As entre as aletas. Neste caso, o As implantado está em maior concentração na primeira camada que na segunda. Outro aspecto importante entre os resultados de MEIS e STEM/EDS diz respeito à espessura dessas camadas. A dimensão das camadas de As na parede, topo e entre as aletas são de 5, 9 e 10 nm, respectivamente. Entre as aletas, a primeira camada apresenta dimensão de 3 nm e a segunda 7 nm.

As dimensões do arranjo de aletas obtidas via MEIS, SEM e STEM estão resumidas na Tabela 4.2.

Dimensões (nm)	MEIS (I)	SEM (II)	STEM (III)	I-II (%)	I-III (%)	II-III (%)
H_{fin}	53	-	55	-	2,5	-
W_{fin}	51	61	47	17,8	8,1	25,9
$fin-pitch$	146	157	156	7,2	6,6	0,6

Tabela 4.2: Comparação entre as dimensões do arranjo de aletas obtidas pelas técnicas MEIS (I), SEM (II) e STEM (III) e a diferença relativa entre elas.

Estas observações claramente corroboram com a metodologia baseada na técnica MEIS proposta neste trabalho.

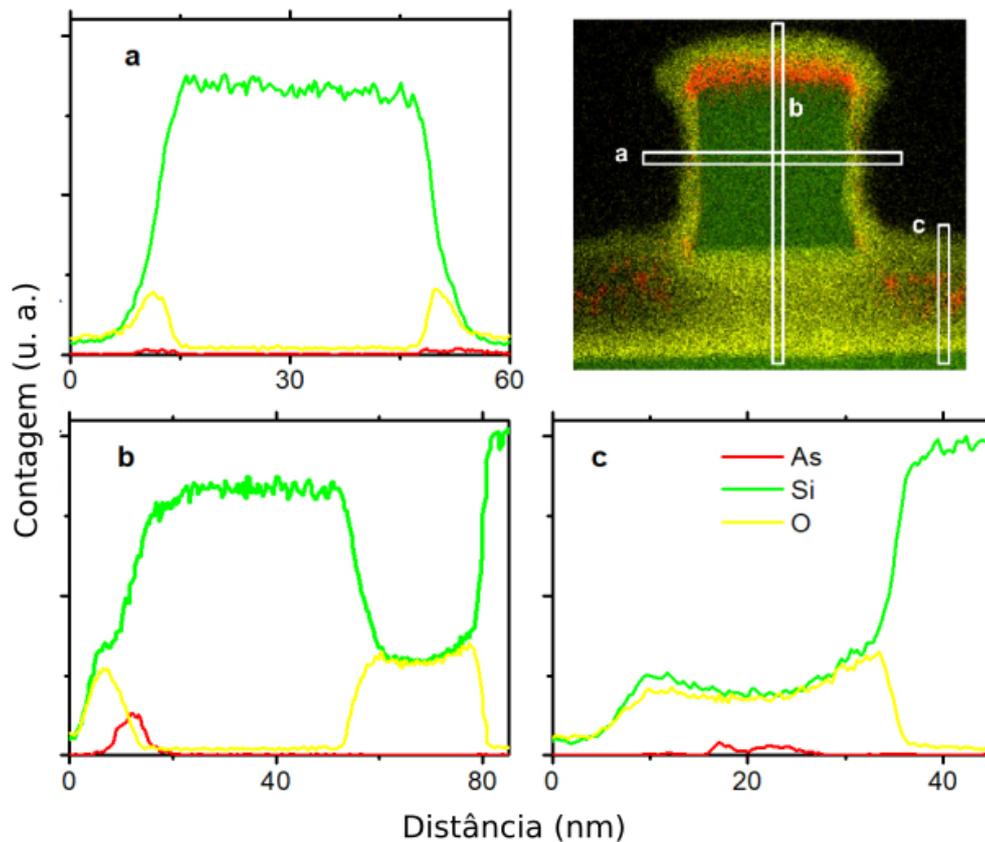


Figura 4.15: Perfil elemental de As, Si e O nas regiões **a**, **b** e **c** indicadas na imagem de STEM/EDS.

Análise da distância percorrida pelo íon no arranjo de aletas

Para visualizar as diferenças de trajetória dos íons no material quando usamos as geometrias $\varphi = 0^\circ$ e 90° , construímos um arranjo de aletas constituído apenas por Si e com as mesmas dimensões apresentadas na Figura 4.9 (a). Essa estrutura foi repetida dez vezes. A distância total percorrida pelo íon na estrutura foi obtida através do código PowerMEIS. Nessas simulações, utilizamos um feixe incidente de H^+ a 200 keV com incidência normal à superfície da amostra e ângulo de espalhamento centrado em 120° com abertura angular de 4° . A Figura 4.16 apresenta a distância percorrida pelo íon no material com relação à profundidade e posição horizontal para as duas geometrias experimentais. Considerando a dependência em profundidade da distância percorrida pelo íon na aleta observamos que para

$\varphi = 0^\circ$ (Figura 4.16 (a)), o íon percorre a mesma distância independentemente da sua posição horizontal. Entretanto, para $\varphi = 90^\circ$ (Figura 4.16 (b)) isso não acontece. Nesse caso, para uma dada profundidade, a distância percorrida pelo íon depende da sua posição horizontal. Isso ocorre porque a probabilidade do íon cruzar uma ou mais aletas durante a trajetória de saída depende da posição horizontal. O mesmo raciocínio é válido para a parte inferior entre as aletas. É este padrão que produz as oscilações nos espectros MEIS [145, 146].

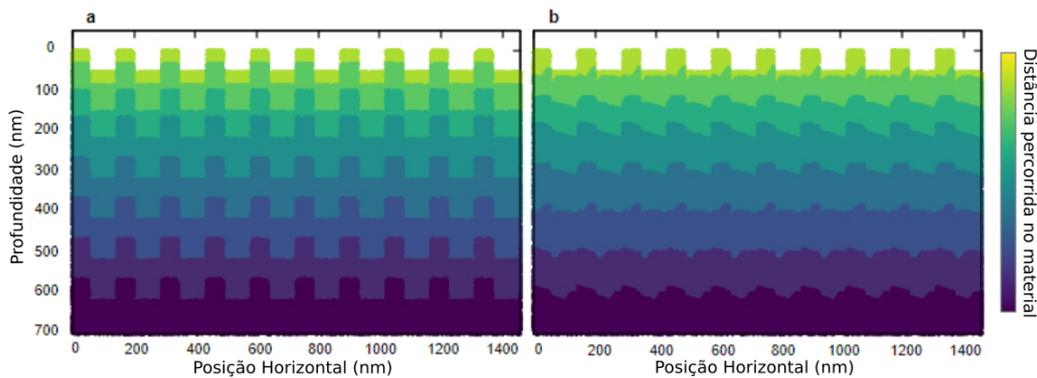


Figura 4.16: Distância percorrida pelo íon no material como função da profundidade e da posição horizontal para as geometrias experimentais com (a) $\varphi = 0^\circ$ e (b) $\varphi = 90^\circ$.

Discussões

Uma abordagem mais convencional para determinar a distribuição de dopante em dispositivos FinFET é a técnica SIMS [50, 135]. Entretanto, para caracterizar estruturas 3D, foi necessário o desenvolvimento de novas metodologias, uma vez que o SIMS tradicional fornece apenas um perfil em profundidade unidimensional (1D). Exemplos dessas novas abordagens são os perfis de matriz [147], o SIMS 1.5D [148, 149] e mais recentemente o SIMS com foco automático (SF-SIMS) [150]. Apesar dos avanços, com exceção do SF-SIMS, essas metodologias requerem um conhecimento prévio da estrutura em análise (imagens de STEM) e além disso, é preciso garantir que a estrutura é altamente reproduzível/periódica [50]. APT (do inglês *Atom Probe Tomography*) e SSRM (do inglês

Scanning Spreading Resistance Microscopy) também foram utilizados para determinar as distribuições de dopantes em dispositivos FinFET com resolução sub-nanométrica. No entanto, essas técnicas ainda apresentam desvantagens práticas, como a preparação da amostra, as condições de análise e a reconstrução de dados 3D (efeitos locais de ampliação) [148, 151, 152].

Neste trabalho, mostramos que a técnica MEIS é capaz de fornecer simultaneamente a distribuição de dopantes ao longo da estrutura 3D e quantificar as dimensões do dispositivo. Atualmente, é a única técnica capaz de, ao mesmo tempo, quantificar os elementos e obter informação estrutural dos dispositivos FinFET estatisticamente. Os resultados obtidos por MEIS são, na verdade, uma média de milhares de estruturas FinFET. Uma desvantagem da técnica MEIS frente à técnica SIMS está associada a sua dependência com a força de freamento e seção de choque. A força de freamento resulta em uma incerteza com relação à profundidade da ordem de 4%. No entanto, o perfil de profundidade dos dopantes medidos por SIMS podem apresentar artefatos para implantações próximas à superfície [153]. A técnica SIMS é mais sensível que a técnica MEIS uma vez que a detecção independe da seção de choque.

Com relação ao As implantado, estimamos a dose total de $2,1 \times 10^{15}$ átomos/cm² o que corresponde a aproximadamente metade da dose nominal de $5,0 \times 10^{15}$ átomos/cm². Esta diferença de dose pode ser entendida pelo fato de que o processo PIII não utiliza um seletor de massa e por isso, uma mistura de compostos são depositadas na superfície do substrato [129]. Os resultados obtidos por MEIS e STEM/EDS estão de acordo. Nosso resultado mostra um perfil uniforme de As no topo da aleta e uma difusão entre elas. Essa diferença provavelmente decorre da camada de SiO₂ no topo e entre as aletas antes da implantação de As. Ao contrário do topo, que possui apenas SiO₂ nativo, a região entre as aletas possui uma camada mais espessa de SiO₂ devido à estrutura SOI utilizada. Estudos em estruturas planares [154, 155] mostram que o As implantado no Si através de um óxido nativo, pode interagir com o oxigênio da atmosfera resultando em uma camada de SiO₂ de aproximadamente 10 nm na qual o As está distribuído quase homogeneamente. Portanto, o perfil de As no topo deve ser mais uniforme do que entre as aletas, onde o As foi implantado apenas na camada SiO₂.

A discordância no valor de W_{fin} obtido via MEIS e STEM com o valor obtido

via SEM pode ser explicado pelo fato de que a parte superior da aleta é mais larga que seu centro devido ao processo de corrosão utilizado para construir as aletas. Para H_{fin} e $fin-pitch$, a comparação entre MEIS e STEM mostra uma diferença de 2,5% e 6,6%, respectivamente. Além disso, o processo de fabricação dessas estruturas não garante que todas as aletas tenham as mesmas dimensões. Por esse motivo, a análise estatística fornecida exclusivamente pela técnica MEIS se torna vantajosa.

O arranjo de aletas estudado não foi construído para ser um dispositivo operacional, uma vez que não foram realizados processos de limpeza e recozimento no arranjo. No entanto, a amostra tem todas as características dimensionais que permitem demonstrar a capacidade da técnica MEIS de quantificar a distribuição de dopantes sobre a nanoestrutura 3D (próxima àquela usada em dispositivos FinFET reais) e suas principais dimensões (H_{fin} , W_{fin} e $fin-pitch$). Em resumo, demonstramos a capacidade da técnica MEIS de caracterizar os transistores 3D tipo FinFET. Além dos parâmetros da aleta (H_{fin} , W_{fin} e $fin-pitch$), responsáveis pelas fortes oscilações observadas nos espectros 1D e 2D obtidos por MEIS, a determinação do perfil de As no topo, parede e entre as aletas é o resultado mais promissor. Dessa forma, a metodologia desenvolvida neste trabalho abre novas perspectivas para o uso do espalhamento de íons na indústria de microeletrônica.

Capítulo 5

Explosão Coulombiana

Neste capítulo, vamos mostrar como a técnica MEIS determina a espessura e a densidade absoluta de filmes finos através do uso de feixes moleculares. Para isso, vamos analisar a diferença entre os espectros MEIS convencionais obtidos com feixes de H^+ e H_2^+ . Essa versatilidade da técnica é única para resolver o produto entre a espessura e a densidade obtido por todas as técnicas de espalhamento [70].

5.1 Introdução

Entre as diversas técnicas de caracterização, a análise por feixe de íons é a alternativa utilizada para determinar a distribuição dos dopantes [148, 151]. Entretanto, as técnicas que utilizam feixes de íons estão limitadas a obter a concentração areal em átomos por cm^2 , ou seja, a profundidade é indiretamente obtida considerando um dado valor para a densidade de cada camada. Neste capítulo vamos investigar o perfil em profundidade do As implantado via PLAD (PLAD, do inglês *plasma doping*) em uma lâmina de Si através do espalhamento de H^+ e H_2^+ com energias intermediárias. A utilização de feixes moleculares permite determinar espessuras absolutas e, devido à análise com MEIS convencional utilizando um feixe de H^+ , também permite determinar densidades absolutas. Vamos utilizar essa versatilidade da técnica MEIS para determinar a espessura e a densidade absoluta de uma camada de SiO_2 crescida durante um processo de limpeza realizado pós implantação PLAD. Dessa forma, para demonstrar esse método utilizamos

duas amostras implantadas sob mesma condição e mesmo processo de limpeza sendo que, em uma das amostras realizamos um tratamento térmico adicional. A utilização de um feixe de H^+ e H_2^+ com a mesma energia por núcleon resulta no mesmo espectro de retroespalhamento com exceção de um alargamento devido à explosão Coulombiana para o caso do feixe molecular. Nessas condições, podemos obter o perfil em profundidade conhecendo o tempo entre a dissociação da molécula e o processo de retroespalhamento [70]. Esse procedimento determina diretamente a espessura absoluta da camada de SiO_2 . Além disso, determinamos o perfil em profundidade do As implantado via técnica PLAD e comparamos com resultados obtidos independentemente através das técnicas de STEM/EDS e ERBS.

5.2 Materiais e métodos

5.2.1 Amostras

As amostras utilizadas neste estudo foram disponibilizadas pela Applied Materials[®] [156]. A descrição completa da preparação dessas amostras pode ser encontrada em [117, 157]. Em resumo, foram realizadas implantações de As via PLAD em lâminas de Si através do sistema VISta PLAD[®] em Gloucester [158] que utiliza um plasma gerado a partir de uma mistura de gases contendo AsH_3 (tensão de extração de 7kV). A dose nominal implantada corresponde a 1×10^{16} átomos por cm^2 . Após implantação, as amostras (denominadas de S1 e S2) passaram por um processo de limpeza denominado SPM (uma mistura de ácido sulfúrico com peróxido) que remove grande parte do As implantado e forma uma camada de SiO_2 . Para a amostra S2, realizou-se também um processo de recozimento ($1050^\circ C$ durante 1,7 s) em atmosfera de nitrogênio contendo 100 ppm de oxigênio. A Figura 5.1 mostra uma imagem de TEM das amostras para cada etapa de fabricação: (a) vários dias após a implantação; (b) após limpeza por SPM; (c) após recozimento e (d) após remoção da camada de óxido via ácido fluorídrico diluído (DHF, do inglês *diluted hydrofluoric acid*) [157]. Neste trabalho, a amostra S1 corresponde a Figura 5.1 (b) e a amostra S2 corresponde a Figura 5.1 (c).

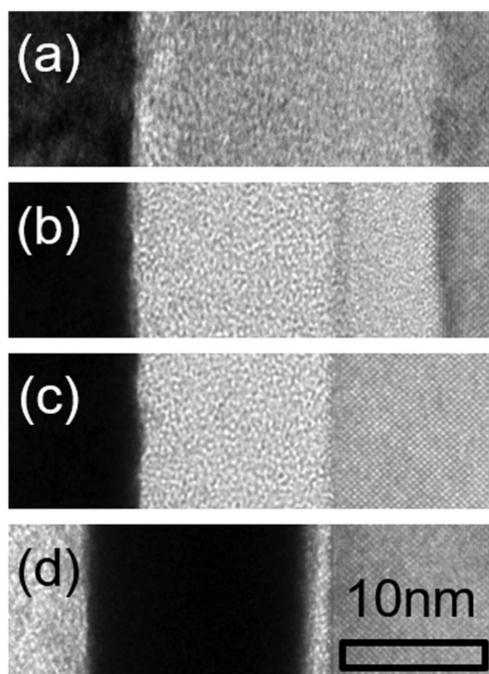


Figura 5.1: Imagens de TEM das amostras para cada etapa de fabricação: (a) vários dias após a implantação; (b) após limpeza por SPM; (c) após recozimento e (d) após a remoção da camada de óxido por DHF. Todas as imagens são mostradas na mesma escala [Adaptado de [157]].

5.2.2 Experimentos

As medidas experimentais obtidas através da técnica MEIS foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. Utilizamos o acelerador eletrostático de 500 keV para obter um feixe incidente de H^+ e H_2^+ com energia nominal de 200 keV por núcleon. S1 e S2 foram colocadas no porta amostra acoplado a um goniômetro de três eixos. Todas as medidas foram realizadas com a pressão da câmara principal em $\approx 10^{-8}$ mbar. A corrente foi mantida em 10 nA e 5 nA para o feixe de H^+ e H_2^+ , respectivamente, acumulando uma carga total inferior a $90 \mu C/mm^2$). O sistema de detecção utilizado é o mesmo descrito no Capítulo 4.

Foram realizadas medidas de MEIS convencional para obter a contagem de íons retroespalhados em função de sua energia e ângulo de espalhamento (mapa 2D). A comparação entre os dados experimentais e simulados foi feita através da

projeção do mapa 2D no eixo de energia. O melhor ajuste foi obtido através do χ^2_γ reduzido [144], descrito no Capítulo 4. Para melhorar a estatística dos dados experimentais foram somadas as contagens de uma região angular com 4° e 2° para as amostras S1 e S2, respectivamente. Três regiões angulares distintas foram selecionadas: 108° – 112° , 118° – 122° e 128° – 132° para S1 e 108° – 110° , 117° – 119° e 126° – 128° para S2. A variação entre as regiões angulares selecionadas ocorre devido à presença de linhas de bloqueio na amostra S2. Cada espectro experimental foi analisado através do código PowerMEIS [10, 63], descrito no Capítulo 4. Essa análise permite quantificar o perfil em profundidade em termos de átomos/cm² tanto para o As quanto para a camada de SiO₂ formada pelo processo de limpeza.

Para quantificar a espessura e a densidade absoluta da camada de SiO₂ é necessário utilizar a informação proveniente da dissociação da molécula H₂⁺ [70, 159]. Comparando os espectros em energia obtidos através do feixe de H⁺ e H₂⁺ com a mesma energia por núcleon, observamos um alargamento no espectro em energia para o feixe de H₂⁺ devido à explosão Coulombiana. Com o código PowerMEIS podemos converter esse alargamento em profundidade absoluta. Dessa forma, podemos obter a densidade absoluta da camada de SiO₂, uma vez que conhecemos, através da análise com feixe de H⁺, o número átomos/cm² presente nesta camada.

Os resultados obtidos foram comparados com resultados de STEM/EDS e ERBS. A descrição dos equipamentos utilizados na obtenção das imagens TEM de campo claro e dos perfis de EDS podem ser encontradas em [157]. Os espectros de retroespalhamento de elétrons foram adquiridos com um analisador eletrostático usando feixes altamente mono-energéticos produzidos a partir de um cátodo de óxido de bário e acelerados por uma semi-esfera de metal mantida em alta voltagem.

5.3 Resultados e discussões

A Figura 5.2 apresenta os mapas 2D com as contagens de íons retroespalhados em função da energia e ângulo de espalhamento para as amostras S1 e S2 obtidos com feixes incidentes de H⁺ e H₂⁺ com energia de 200 keV/u. O sinal proveniente do As, do Si presente na camada de SiO₂ crescida após limpeza e do Si do substrato podem ser facilmente reconhecidos, conforme indicado na figura. Como o Si

presente na camada de SiO_2 crescida está na superfície, sua intensidade depende fortemente do ângulo de espalhamento devido à sua dependência no fator cinemático. Podemos observar que o As está enterrado na amostra através do fator cinemático e também, observando que o início do sinal de As apresenta uma resolução muito inferior à nominal (isso ocorre devido ao straggling). Abaixo de 175 keV, o sinal do Si aumenta devido à contribuição do Si presente no substrato. Esse sinal cai drasticamente em ≈ 170 keV devido ao efeito de canalização do feixe incidente que diminui a probabilidade de retroespalhamento. Linhas verticais de baixa intensidade para alguns ângulos de espalhamento podem ser observadas nas Figuras 5.2 (c e d) e ocorrem devido ao efeito de bloqueio. A presença de linhas de bloqueio no sinal de As indicam que ele está substitucional na rede cristalina do Si. Isso ocorre devido ao tratamento térmico realizado na amostra S2.

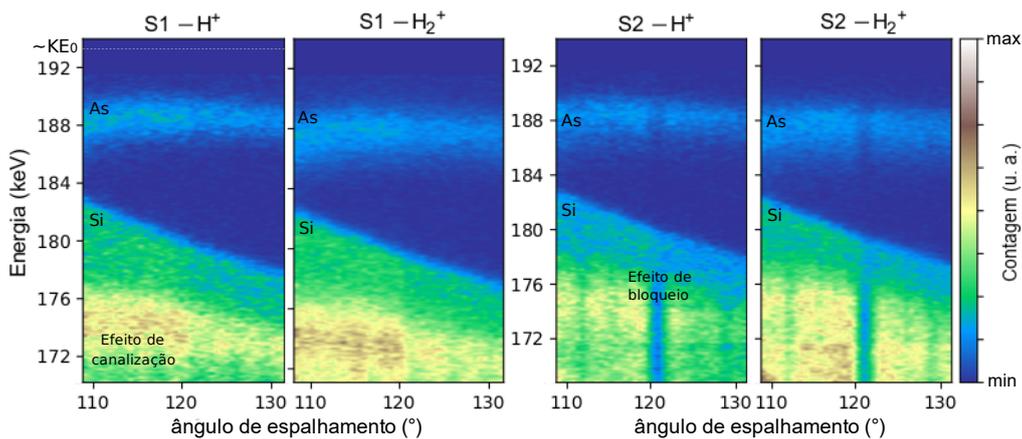


Figura 5.2: Mapas 2D obtidos por MEIS das amostras S1 (esquerda) e S2 (direita) medidas com um feixe incidente de H^+ e H_2^+ com energia de 200 keV/u. Os sinais provenientes do As e Si estão indicados, assim como as reduções de contagem devido aos efeitos de canalização e bloqueio. O alargamento no sinal de As devido à explosão Coulombiana é claramente observado.

Ao comparar os espectros obtidos para a mesma amostra, a principal diferença entre as medidas com H^+ e H_2^+ surge na largura do sinal de As. Para o feixe de H_2^+ , a explosão Coulombiana afeta fortemente o espectro em energia devido à repulsão mútua entre os fragmentos após a dissociação da molécula na superfície (perda do elétron). Uma vez que a velocidade dos fragmentos pode simultaneamente aumentar e diminuir (como observado no referencial do laboratório) ocorre um

alargamento em energia, denominado de alargamento da explosão Coulombiana, que começa após a dissociação da molécula na superfície e termina no processo de retroespalhamento, onde um dos fragmentos é subitamente removido do seu companheiro.

O fragmento retroespalhado possui uma distribuição mais ampla de perda de energia [160] que depende do tempo entre o processo de dissociação e o retroespalhamento. Dessa forma, o alargamento no sinal de As nos permite quantificar a espessura absoluta da camada de SiO₂ crescida durante o processo de limpeza e, uma vez que obtemos o número de átomos/cm² através da análise com MEIS convencional, podemos determinar a densidade absoluta dessa camada [70]. Além da explosão Coulombiana, o poder de freamento dos fragmentos pode ser afetado pelo movimento correlacionado dos mesmos após o rompimento e antes do retroespalhamento. Este efeito é denominado de efeito de vizinhança (ou proximidade) e surge ou devido à interferência na excitação do alvo e ionização dos dois projéteis ou pela superposição dos potenciais de *wake* [161]. Tipicamente, o efeito de vizinhança para altas energias aumenta o poder de freamento de um fragmento em torno de 20% se o outro fragmento estiver próximo. Este efeito também foi levado em conta na presente análise.

Inicialmente realizamos um MEIS convencional com um feixe de H⁺ no qual a distribuição elementar nas amostras S1 e S2 foi obtida em átomos por cm². Nesse caso, as simulações realizadas com o código PowerMEIS foram obtidas com os parâmetros (seção de choque, poder de freamento, straggling, neutralização e função perda de energia) descritos no Capítulo 4. A espessura da camada de SiO₂ crescida após a limpeza foi então determinada através do alargamento adicional no sinal de As devido à explosão Coulombiana. Nesse caso, as simulações foram feitas com os mesmos parâmetros das simulações com H⁺ com exceção de uma diminuição na resolução do sistema (450 eV para H⁺ e 600 eV para H₂⁺). Isso é necessário devido ao efeito Doppler causado pelas vibrações da molécula de H₂⁺. É importante considerar essas flutuações em energia devido às vibrações moleculares do feixe uma vez que também contribuem para a inclinação do sinal de Si da superfície. Além disso, o efeito de vizinhança e os parâmetros do alargamento da explosão Coulombiana devem ser especificados para permitir que o PowerMEIS simule corretamente os espectros em energia com feixes molecula-

res. O parâmetro associado ao efeito de vizinhança afeta o poder de freamento ao longo da trajetória de entrada e foi ajustado em 1,24. Esse valor corresponde a um valor médio do efeito de vizinhança observado em outros trabalhos [89, 162].

O alargamento Coulomb utilizado nas simulações foi calculado em termos da profundidade para o SiO₂ (Figura 5.3) de acordo com o procedimento descrito na referência [159] e utilizando a função perda de energia (ELF, do inglês energy loss function) da referência [163]. O resultado é muito semelhante ao que seria esperado para uma explosão Coulombiana pura e não blindada [70] e foi incluído no PowerMEIS através dos parâmetros mostrados na Figura. 5.3. Uma análise mais simples poderia ser aplicada, onde o alargamento devido à explosão Coulombiana é obtido diretamente da subtração das variâncias do sinal de As para H⁺ e H₂⁺ após correção do efeito Doppler. Através do alargamento devido à explosão Coulombiana podemos obter a espessura absoluta da camada de SiO₂ diretamente através da Figura 5.3, conforme será discutido. Ambos os métodos deram resultados semelhantes, mas as simulações através do código PowerMEIS são mais precisas e acuradas, uma vez que incluíram todos os parâmetros físicos envolvidos, tais como, a dependência em profundidade da explosão Coulombiana e os efeitos de vizinhança [159].

A Figura 5.4 apresenta o modelo utilizado (a e e) para descrever as amostras S1 e S2, respectivamente. A figura também apresenta a projeção do mapa 2D no eixo de energia para a abertura angular de 118°–122° (b e c) e 117°–119° (f e g) e para o feixe de H⁺ (b e f) e H₂⁺ (c e g). Os círculos pretos representam os dados experimentais e a linha azul as simulações. A partir destes resultados é possível verificar a boa concordância entre os dados experimentais e simulados. Para energias inferiores a 172 keV (S1) e 177 keV (S2) o efeito de canalização se torna importante. O sinal de As está claramente mais alargado nas medidas com H₂⁺ para ambas amostras. A Figura 5.4 (d e h) apresentam a análise por χ^2_γ reduzido para as amostras S1 e S2, respectivamente, para as medidas que utilizaram o feixe de H₂⁺. Essa análise foi realizada mantendo-se constante o número de átomos por cm² obtido através da análise com H⁺ e variando a espessura (e conseqüentemente a densidade) da camada de SiO₂. Variações na densidade e espessura mantendo-se constante seu produto apenas afetam os espectros obtidos com H₂⁺. A incerteza associada ao alargamento é ~50 eV e corresponde a 1 nm

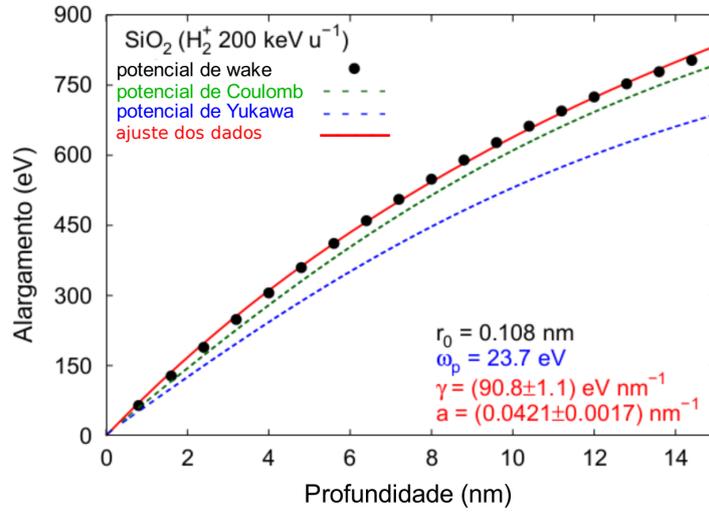


Figura 5.3: Alargamento devido à explosão Coulombiana em função da profundidade para um feixe molecular de H₂⁺ com energia de 200 keV/u em um filme fino de SiO₂. As linhas tracejadas representam os cálculos do alargamento assumindo um potencial repulsivo tipo Coulomb puro (verde) e Yukawa (azul). Os pontos pretos representam os cálculos do alargamento assumindo um potencial de *wake*. A linha vermelha corresponde a um ajuste dos dados com potencial de *wake* através da equação $\sigma_c = (\gamma x)/(1 + ax)$, onde γ e a representam os fatores lineares e não lineares da explosão Coulombiana, respectivamente, e x a profundidade. Esses parâmetros são utilizados nas simulações. r_0 é a separação interatômica da molécula de H₂⁺ e ω_p a energia do plasmon.

conforme mostra a Figura 5.3 para 600 eV.

Nossos resultados mostram um crescimento da camada de SiO₂ de $9 \pm 7 \%$ para a amostra S1 e conseqüentemente uma redução na densidade, comparando com a densidade nominal (bulk) do SiO₂ de $2,2 \text{ g/cm}^3$. Para a amostra S2 essa variação foi ainda maior e corresponde a $17 \pm 7 \%$. A descrição completa das amostras S1 e S2 após a análise com feixe de H₂⁺ é apresentada na Tabela 5.1. Essa descrição está de acordo com os resultados publicados previamente ao se empregar feixes de He⁺ para análise via MEIS convencional [117, 157, 164]. A principal diferença entre os resultados está na quantidade de As que é menor no nosso caso devido ao longo tempo decorrido entre a preparação das amostras e as medidas [117].

A Figura 5.5 (a e b) apresenta uma comparação entre os resultados obtidos por MEIS e STEM/EDS para as amostras S1 e S2. A linha vermelha, preta e azul

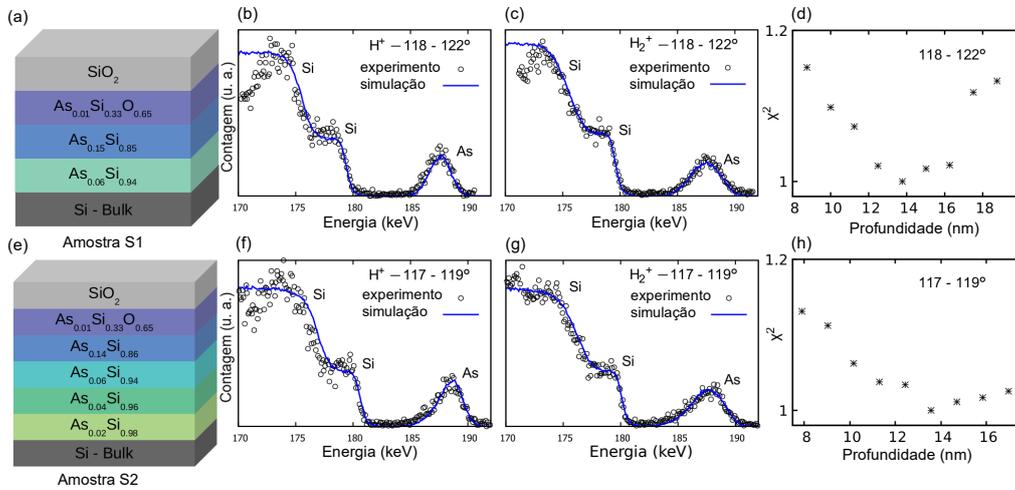


Figura 5.4: Ilustração do modelo obtido para a amostra S1 (a) e S2 (e). Projeção do mapa 2D no eixo de energia para a abertura angular de 118° – 122° (b e c) e 117° – 119° (f e g) e para o feixe de H^+ (b e f) e H_2^+ (c e g). Os círculos pretos representam os dados experimentais e a linha azul as simulações. Análise do χ^2_γ reduzido em função da profundidade para as medidas obtidas via feixe de H_2^+ das amostras S1 (d) e S2 (h).

correspondem, respectivamente, as concentrações (10^{22} átomos/cm³) de O, Si e As obtidas por MEIS, assumindo um SiO₂ estequiométrico. Os pontos vermelhos, pretos e azuis correspondem, respectivamente, as frações atômicas de O, Si e As obtidas por STEM/EDS. A variação de altura ocorre devido à diferença nas escalas. A amostra S1 que foi apenas submetida ao processo de limpeza SPM possui uma camada de SiO₂ de 11,0 nm com densidade reduzida de 2,00 g/cm³ seguida por uma camada de As_{0,01}Si_{0,33}O_{0,65} com 2,75 nm de espessura e 2,03 g/cm³ de densidade. A camada mais externa de Si, que contém a maior concentração de As, foi amorfizada pela implantação. A amostra S2 que após o processo de limpeza SPM sofreu um tratamento térmico possui uma camada de SiO₂ de 12,4 nm com densidade reduzida de 1,83 g/cm³, seguida por uma camada de As_{0,01}Si_{0,33}O_{0,65} com 1,2 nm de espessura e 1,86 g/cm³ de densidade. Nesse caso, a camada com a maior concentração de As está na forma cristalina.

Com relação ao As implantado, nós estimamos uma dose total de $\sim 2,1 \times 10^{15}$ átomos/cm² para S1 e $\sim 2,7 \times 10^{15}$ átomos/cm² para S2, o que corresponde a um quarto da dose nominal ($1,0 \times 10^{16}$ átomos/cm²). Tais discrepâncias podem ser

Tabela 5.1: Descrição dos modelos que melhor descrevem os dados experimentais obtidos para as amostras S1 e S2. Estequiometria, espessura, densidade e dose de As presente em cada camada dos modelos apresentados na Figura 5.4 (a e e).

Camada	Estequiometria	Espessura (nm)	Densidade (g/cm ³)	Dose de As (átomos/cm ²)
<i>S1 (SPM)</i>				
1 ^a	SiO ₂	11,0	2,00	—
2 ^a	As _{0,01} Si _{0,33} O _{0,65}	2,75	2,03	1,8 × 10 ¹⁴
3 ^a	As _{0,15} Si _{0,85}	0,8	2,88	5,9 × 10 ¹⁴
4 ^a	As _{0,06} Si _{0,94}	4,5	2,55	1,3 × 10 ¹⁵
<i>S2 (SPM e tratamento térmico)</i>				
1 ^a	SiO ₂	12,4	1,83	—
2 ^a	As _{0,01} Si _{0,33} O _{0,65}	1,2	1,86	7,9 × 10 ¹³
3 ^a	As _{0,14} Si _{0,86}	1,5	2,85	1,0 × 10 ¹⁵
4 ^a	As _{0,06} Si _{0,94}	3,5	2,55	1,0 × 10 ¹⁵
5 ^a	As _{0,04} Si _{0,96}	1,0	2,47	2,0 × 10 ¹⁴
6 ^a	As _{0,02} Si _{0,98}	4,3	2,40	4,3 × 10 ¹⁴

explicadas pelo fato de que, durante processos de dopagem com plasma, um seletor de massa não é usado e, portanto, uma mistura de compostos é depositada na superfície do substrato [129]. Assim, quando colocado perto de uma amostra, o detector de Faraday mediu todos os compostos carregados [132]. Além disso, comparando os resultados presentes com medidas anteriores de MEIS realizadas imediatamente após a preparação da amostra [157], estima-se uma perda de 20% As em nossas amostras. A maior quantidade de As observada em S2 possivelmente está relacionada à menor difusividade do As substitucional na rede do Si. A quantificação do As na amostra S2 apresenta maior incerteza com relação a amostra S1 uma vez que o As está substitucional na rede cristalina e observou-se efeitos de canalização [117].

O código TRIDYN [165], que calcula a magnitude do fluxo de compostos carregados e neutros durante a implantação PLAD prediz uma camada de ~12 nm de SiO₂ com densidade reduzida para a amostra S1. Esse resultado está de acordo com os nossos. As simulações TRIDYN também sugerem que a densidade do óxido diminui em direção à superfície como consequência da mistura do feixe

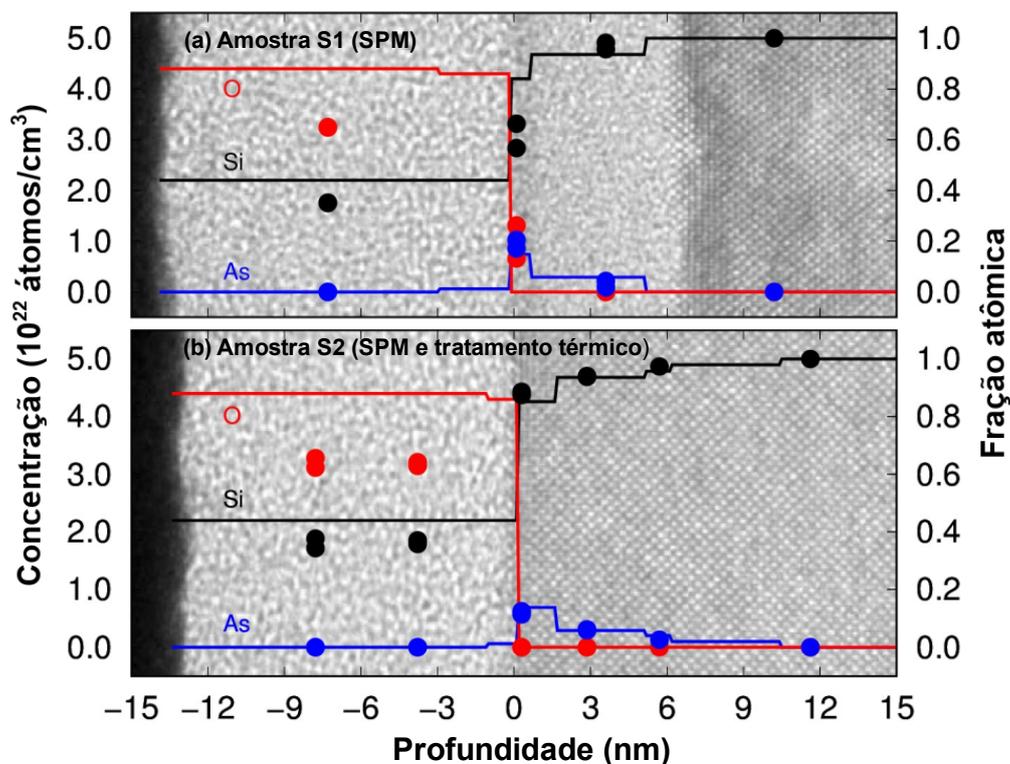


Figura 5.5: Perfis em profundidade obtidos por MEIS (linhas) em termos da concentração atômica e por STEM/EDS (pontos) em termos da fração atômica para a amostra S1 (a) e S2 (b). Ao fundo estão as imagens em escala obtidas por TEM.

de íons [157, 164].

As mesmas amostras foram medidas utilizando-se um feixe incidente de elétrons a 40 keV e ângulo de espalhamento de 135° . Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.6. Para baixas perdas de energia obtemos a informação da massa dos átomos espalhadores. Para altas perdas de energia a energia é principalmente determinada por excitações eletrônicas e nesse caso, não temos a informação da massa dos elementos que constituem o alvo. Como referência, mostramos na Figura 5.6 (a) os espectros correspondentes a um Si puro e um SiO_2 puro. A perda de energia no processo de retroespalhamento para elétrons com 40 keV de energia e ângulo de espalhamento de 135° nos átomos de Si, O e As corresponde a 2,77, 4,86 e 1,04 eV, respectivamente. O pico de plasmon para

o Si puro que aparece em ~ 20 eV corresponde à soma da perda de energia no retroespalhamento (2,77 eV) e a energia de excitação do plasmon (~ 17 eV). O pico elástico desse espectro é constituído apenas pelos elétrons que foram retroespalhados na direção do detector sem perder energia através da excitação de um plasmon. A espessura que contribui para o pico elástico é, portanto, da ordem do livre caminho médio inelástico do elétron.

O espectro da amostra S1 mostrado na Figura 5.6 (b e c) apresenta três picos elásticos que correspondem ao As, Si e O, conforme indicado. O pico de O aparece menos intenso em comparação com o SiO₂ puro, especialmente quando o feixe incide normal à superfície da amostra. Nessa situação, o Si do substrato também contribui para o pico elástico do Si. Quando a amostra é rotacionada 34°, a medida é realizada em uma configuração mais sensível à superfície e a altura do pico de O aumenta com relação ao pico de Si. Isso ocorre porque a contribuição do Si do substrato diminui. A altura do pico de As (em relação ao pico de O) diminui na geometria sensível à superfície, indicando que o As está enterrado. Os espectros obtidos para a amostra S2 são muito similares aos apresentados na Figura 5.6 (b e c).

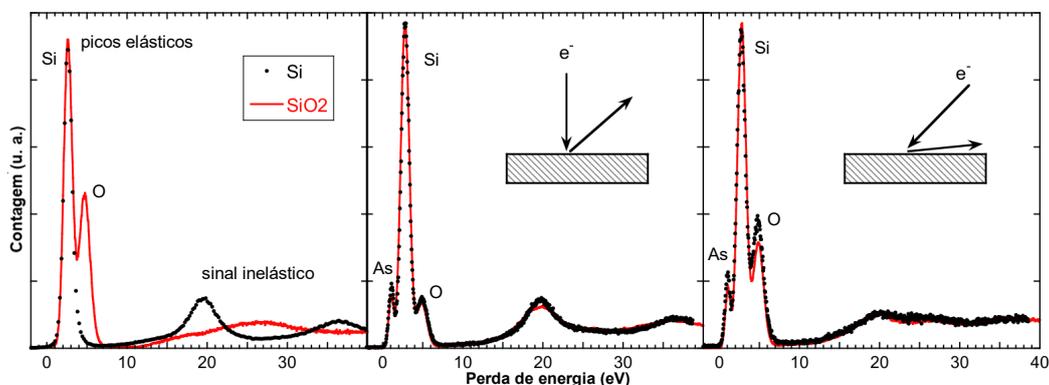


Figura 5.6: Espectros obtidos através do espalhamento de elétrons com energia de 40 keV e ângulo de espalhamento de 135°. (a) Espectros de referência para Si puro (pontos) e SiO₂ puro (linha). Espectro da amostra S1 para um feixe de elétrons incidindo (b) normal à superfície da amostra, *i.e.* na geometria sensível ao bulk, e (c) com a amostra rotacionada 34°, *i.e.* na geometria sensível à superfície. Os pontos representam o espectro experimental e as linhas representam os espectros simulados através do código PowerMEIS com o modelo apresentado na Tabela 5.1.

As variações observadas entre o espectro experimental e o simulado possivelmente ocorrem devido ao efeito de canalização (efeito Kikuchi no caso dos elétrons) o qual afeta a intensidade de retroespalhamento quando os elétrons interagem com o substrato de Si. No entanto, a mesma tendência geral foi sempre observada. Os espectros simulados através do código PowerMEIS com o modelo descrito na Tabela 5.1 também pode ser visto na Figura 5.6 (b e c). Nesse caso, as funções dielétricas do Si e SiO₂ são utilizadas como parâmetros de entrada nas simulações. A partir dessas funções, o livre caminho médio inelástico foi calculado junto com a perda de energia que o projétil sofre durante o evento inelástico. É importante ressaltar que na incidência do feixe normal à superfície da amostra o plasmon que domina a parte inelástica do espectro corresponde ao plasmon do Si, enquanto que para a geometria sensível à superfície, tanto o sinal do Si quanto do SiO₂ contribuem significativamente para o sinal inelástico. Esta é uma evidência direta de que a estrutura eletrônica da camada superior se assemelha a do SiO₂, e a estrutura eletrônica do substrato a do Si.

Neste capítulo, medimos a composição atômica de amostras implantadas via PLAD e exploramos as potencialidades da explosão Coulombiana em moléculas de H₂⁺ para determinar espessura e densidade absolutas. Dois conjuntos de amostras foram estudados, um que sofre uma limpeza SPM após o processo de implantação (S1) e outro que além da limpeza sofre um tratamento térmico (S2). Medimos uma redução média na densidade de 13 % para camada de SiO₂ crescida devido ao processo de limpeza. Os dados obtidos foram comparados com técnicas que utilizam feixes de elétrons (STEM/EDS e ERBS) e apresentaram um bom acordo entre as técnicas. No entanto, o método de explosão de Coulombiana é único para determinar espessuras e densidades absolutas abrindo novas perspectivas para o uso de feixes moleculares em microeletrônica.

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho, aplicamos a técnica MEIS na caracterização de materiais e dispositivos avançados. Para isso, utilizamos a técnica MEIS de três maneiras distintas: através da análise dos íons retroespalhados em função (i) do ângulo (cartografia MEIS), (ii) da energia (MEIS convencional) e (iii) da energia usando feixes moleculares (explosão Coulombiana).

Para a cartografia MEIS, analisamos o monocristal de GaP com estrutura tipo blenda de zinco. Através dessa análise foi possível determinar a completa orientação do monocristal de GaP [objetivo (i)]. Mostramos que a cartografia obtida através da técnica MEIS é sensível à ausência de um centro de simetria nessas estruturas [objetivo (ii)]. A comparação dos nossos resultados com os obtidos na literatura, através de técnicas que utilizam feixes de elétrons, mostraram que a técnica MEIS é mais sensível à ausência de um centro de simetria no monocristal com estrutura blenda de zinco [objetivo (iii)].

Com relação ao MEIS convencional, mostramos que a completa caracterização do FinFET pode ser realizada através de duas medidas, considerando a saída do feixe ao longo e cruzando as trincheiras do FinFET [objetivo (i)]. Essas geometrias de irradiação permitem caracterizar a altura, largura e espaçamento entre canais [objetivo (ii)] e também, quantificar a dose de As implantado em toda estrutura do dispositivo [objetivo (iii)]. Através do cálculo de qui-quadrado entre os resultados experimentais e simulados, determinamos que a técnica MEIS é sensível a variações de ≈ 3 nm, o que representa, em média, um erro inferior a 7%

nos resultados obtidos através dessa técnica. A comparação entre os resultados obtidos por MEIS e STEM/EDS mostram um bom acordo entre as técnicas [objetivo (iv)]. A caracterização de dispositivos FinFET através de MEIS convencional fornece informações que auxiliam na compreensão do processo de fabricação e na otimização de desempenho desses dispositivos.

Por último, utilizamos a explosão Coulombiana para quantificar a espessura e a densidade absoluta de uma camada de SiO_2 crescida devido ao processo de limpeza SPM realizado após implantação de As via o processo PLAD [objetivo (i)]. Além disso, determinamos o perfil em profundidade do As implantado [objetivo (ii)]. Essa análise foi realizada em dois conjuntos de amostras, um que sofre uma limpeza SPM após o processo de implantação (S1) e outro que além da limpeza sofre um tratamento térmico (S2). Estimamos uma redução média de 13 % na densidade da camada de SiO_2 crescida pelo processo SPM. A comparação entre os resultados obtidos por MEIS, STEM/EDS e ERBS mostram um bom acordo [objetivo (iii)]. No entanto, o método de explosão de Coulombiana é único para determinar espessuras e densidades absolutas uma vez que as técnicas de espalhamento apenas fornecem o perfil em profundidade em termos da densidade areal.

Cada estudo neste trabalho utilizou uma potencialidade da técnica MEIS, mostrando a abrangência dessa técnica. Com esses resultados, mostramos que a versatilidade da técnica MEIS permite caracterizar tanto materiais como dispositivos avançados, apresentando novas perspectivas para o uso de feixe de íons e moléculas na caracterização nanométrica.

Apêndice A

Trabalhos apresentados em congressos e artigos publicados em periódicos

A.1 Apresentação de trabalho em congressos científicos

[i] H. Trombini, G. G. Marmitt, I. Alencar, M. Hatori, P. L. Grande, J. F. Dias. Characterization of ejected CaF_2 by swift heavy ion bombardment using MEIS. 8th International Workshop on High-Resolution Depth Profiling, v. 8. p. 94-94, 2016.

[ii] H. Trombini, G. G. Marmitt, P. L. Grande, I. Alencar, J. G. England. 3D characterization of nanostructures using MEIS. 8th International Workshop on High-Resolution Depth Profiling, v. 8. p. 95-95, 2016.

[iii] H. Trombini, G. G. Marmitt, I. Alencar, P. L. Grande, J. G. England. MEIS technique applied in 3D characterization of nanostructures. VIII Taller de colisiones inelásticas en la materia, v.8. p. 50-50, 2016.

[iv] H. Trombini, I. Alencar, G. G. Marmitt, M. Hatori, P. L. Grande, J. F. Dias, R. M. Papaleo, W. Assmann, M. Toulemonde, C. Trautmann. Characterization of ejecta emitted by swift Au ion irradiation of CaF_2 . XVI Brazil MRS Meeting, 2017.

[v] H. Trombini, G. G. Marmitt, I. Alencar, P. L. Grande, F. Mazen, S. Reboh, D. F. Sanchez. MEIS characterization of arsenic PIII implants in FinFETs devices. XX Escola de Verão Jorge André Swieca de Física Nuclear Experimental, 2018.

[vi] H. Trombini; G.G. Marmitt; I. Alencar; D.L. Baptista; S. Reboh; F. Mazen; R.B. Pinheiro; D.F. Sanchez; C.A. Senna; B.S. Archanjo; C.A. Achete; P.L. Grande. The use of MEIS technique to characterize arsenic PIII implants in FinFETs devices. 9th International Workshop on High-Resolution Depth Profiling, 2018.

[vii] H. Trombini; P. L. Grande; A. Hentz; M. Vos; A. Winkelmann. Analysis of non-centrosymmetric materials using electron and ion beam. 10th International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter (SHIM) & 28th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS), 2018.

[viii] H. Trombini; P. L. Grande; A. Hentz; M. Vos; A. Winkelmann. Analysis of non-centrosymmetric materials using electron and ion beam. IX Conferencia Sudamericana de Colisiones Inelásticas en la Materia, 2018.

[ix] H. Trombini; G.G. Marmitt; I. Alencar; D.L. Baptista; S. Reboh; F. Mazen; R.B. Pinheiro; D.F. Sanchez; C.A. Senna; B.S. Archanjo; C.A. Achete; P.L. Grande. Unraveling structural and compositional information in 3D FinFET electronic devices. V Mostra do Centro de Nanociência e Nanotecnologia - CNANO/UFRGS, 2019.

A.2 Artigos publicados em periódicos

[i] H. Trombini; P. L. Grande; A. Hentz; M. Vos; A. Winkelmann. A comparison of the analysis of non-centrosymmetric materials based on ion and electron beams. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 431, p. 31-37, 2018.

[ii] H. Trombini; G.G. Marmitt; I. Alencar; D.L. Baptista; S. Reboh; F. Mazen; R.B. Pinheiro; D.F. Sanchez; C.A. Senna; B.S. Archanjo; C.A. Achete; P.L. Grande. Unraveling structural and compositional information in 3D FinFET electronic devices. Scientific Reports, v. 9, p. 11629, 2019.

[iii] H. Trombini; I. Alencar; G.G. Marmitt; R. Fadanelli; P.L. Grande; M. Vos; J.G. England. Profiling As plasma doped Si/SiO₂ with molecular ions. Thin

Solid Films, v. 692, p. 137536, 2019.

Referências Bibliográficas

- [1] Foresight Institute. A short history of nanotechnology. <http://www.foresight.org/nano/history.html>.
- [2] National Nanotechnology Initiative. What is nanotechnology? <http://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition>.
- [3] M. Daniel and D. Astruc. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*, 104(1):293–346, 2004.
- [4] M. C. Roco, C. A. Mirkin, and M. C. Hersam. Nanotechnology research directions for societal needs in 2020. *Retrospective and Outlook. National Science Foundation (Sponsor)*, 2010.
- [5] D. R. Baer, M. H. Engelhard, G. E. Johnson, J. Laskin, J. Lai, K. Mueller, P. Munusamy, S. Thevuthasan, H. Wang, N. Washton, et al. Surface characterization of nanomaterials and nanoparticles: Important needs and challenging opportunities. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 31(5):050820, 2013.
- [6] M. J. Yacamán, J. A. Ascencio, H. B. Liu, and J. Gardea-Torresdey. Structure shape and stability of nanometric sized particles. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 19(4):1091–1103, 2001.

- [7] D. Jalabert, Y. Curé, K. Hestroffer, Y. M. Niquet, and B. Daudin. Strain state of GaN nanodisks in AlN nanowires studied by medium energy ion spectroscopy. *Nanotechnology*, 23(42):425703, 2012.
- [8] J. Li, D. Stein, C. McMullan, D. Branton, M. J. Aziz, and J. A. Golovchenko. Ion-beam sculpting at nanometre length scales. *Nature*, 412(6843):166, 2001.
- [9] J. A. van den Berg, M. A. Reading, P. Bailey, T. Q. C. Noakes, C. Adelman, M. Popovici, H. Tielens, T. Conard, S. De Gendt, and S. Van Elshocht. Medium energy ion scattering for the high depth resolution characterisation of high-k dielectric layers of nanometer thickness. *Applied Surface Science*, 281:8–16, 2013.
- [10] M. A. Sortica, P. L. Grande, G. Machado, and L. Miotti. Characterization of nanoparticles through medium-energy ion scattering. *Journal of Applied Physics*, 106(11), 2009.
- [11] D. F. Sanchez, G. Marmitt, C. Marin, D. L. Baptista, G. M. Azevedo, P. L. Grande, and P. F. P. Fichtner. New approach for structural characterization of planar sets of nanoparticles embedded into a solid matrix. *Scientific Reports*, 3:3414, 2013.
- [12] V. Z. C. Paes, M. V. Castegnaro, D. L. Baptista, P. L. Grande, and J. Morais. Unveiling the inner structure of PtPd nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(35):19461–19466, 2017.
- [13] William Thornton Read. *Dislocations in crystals*. McGraw-Hill, 1953.
- [14] J. R. Sizelove D. C. Look. Dislocation scattering in GaN. *Physical Review Letters*, 82(6):1237, 1999.
- [15] Y. Miaolei, M. De Graef, Y. N. Picard, and P. A. Salvador. Electron channeling contrast imaging of anti-phase boundaries in coherently strained $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films on (110)-oriented SrTiO_3 . *Applied Physics Letters*, 107(4):041601, 2015.

- [16] G. Naresh-Kumar, A. Vilalta-Clemente, H. Jussila, A. Winkelmann, G. Nolze, S. Vespucci, S. Nagarajan, A. J. Wilkinson, and C. Trager-Cowan. Quantitative imaging of anti-phase domains by polarity sensitive orientation mapping using electron backscatter diffraction. *Scientific Reports*, 7(1):10916, 2017.
- [17] E. K. Richman and J. E. Hutchison. The nanomaterial characterization bottleneck, 2009.
- [18] D. Cressey. Tiny traits cause big headaches, 2010.
- [19] R. M. Crist, J. H. Grossman, A. K. Patri, S. T. Stern, M. A. Dobrovolskaia, P. P. Adisheshaiah, J. D. Clogston, and S. E. McNeil. Common pitfalls in nanotechnology: lessons learned from NCI's Nanotechnology Characterization Laboratory. *Integrative Biology*, 5(1):66–73, 2013.
- [20] J. M. Pettibone, J. Gigault, and V. A. Hackley. Discriminating the states of matter in metallic nanoparticle transformations: what are we missing? *Acs Nano*, 7(3):2491–2499, 2013.
- [21] D. R. Baer, J. E. Amonette, M. H. Engelhard, D. J. Gaspar, A. S. Karakoti, S. Kuchibhatla, P. Nachimuthu, J. T. Nurmi, Y. Qiang, V. Sarathy, et al. Characterization challenges for nanomaterials. *Surface and Interface Analysis*, 40(3-4):529–537, 2008.
- [22] S. V. N. T. Kuchibhatla, A. S. Karakoti, D. R. Baer, S. Samudrala, M. H. Engelhard, J. E. Amonette, S. Thevuthasan, and S. Seal. Influence of aging and environment on nanoparticle chemistry: implication to confinement effects in nanocerium. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(26):14108–14114, 2012.
- [23] B. Balke M. C. M. Alves J. Morais M. V. Castegnaro, A. Gorgeski. Charge transfer effects on the chemical reactivity of Pd_xCu_{1-x} nanoalloys. *Nanoscale*, 8(1):641–647, 2016.

- [24] D. R. Baer and M. H. Engelhard. XPS analysis of nanostructured materials and biological surfaces. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 178:415–432, 2010.
- [25] T. Carlson. *Photoelectron and Auger spectroscopy*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [26] P. Fratzl. Small-angle scattering in materials science—a short review of applications in alloys, ceramics and composite materials. *Journal of Applied Crystallography*, 36(3):397–404, 2003.
- [27] M. E. Abrishami R. Yousefi A. K. Zak, W. H. A. Majid. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. *Solid State Sciences*, 13(1):251–256, 2011.
- [28] R. Osgood Z. Song, J. Hrbek. Formation of TiO₂ nanoparticles by reactive-layer-assisted deposition and characterization by XPS and STM. *Nano letters*, 5(7):1327–1332, 2005.
- [29] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.
- [30] P. Eaton and P. West. *Atomic force microscopy*. Oxford University Press, 2010.
- [31] F. J. Giessibl. Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics*, 75(3):949, 2003.
- [32] C. B. Carter D. B. Williams. The transmission electron microscope. In *Transmission electron microscopy*, pages 3–17. Springer, 1996.
- [33] G. H. Michler. Problems associated with the electron microscopy of polymers, 2008.
- [34] S. Lu A. McTeer W. Morinville K. Noehring S. Qin, K. Zhuang. SIMS/ARXPS—A new technique of retained dopant dose and profile me-

- asurement of ultralow-energy doping processes. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 37(1):139–145, 2009.
- [35] D. Briggs J. C. Vickerman. *ToF-SIMS: surface analysis by mass spectrometry*. IM, 2001.
- [36] J. A. E. Johansson. PIXE: a novel technique for elemental analysis. *Endeavour*, 13(2):48–53, 1989.
- [37] J. L. Colaux C. Jeynes. Thin film depth profiling by ion beam analysis. *Analyst*, 141(21):5944–5985, 2016.
- [38] N. Added M. A. Rizutto M. H. Tabacniks J. B. Neira J. B. F. Neto M. Moro, T. F. da Silva. High sensitivity boron quantification in bulk silicon using the $^{11}\text{B}(\text{p},\alpha_0)^8\text{Be}$ nuclear reaction. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1529, pages 110–112. AIP, 2013.
- [39] J. F. van der Veen. Ion beam crystallography of surfaces and interfaces. *Surface Science Reports*, 5(5-6):199–287, 1985.
- [40] M. R. Went and M. Vos. Rutherford backscattering using electrons as projectiles: underlying principles and possible applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(6):998–1011, 2008.
- [41] R. Payling and T. Nelis. *Glow discharge optical emission spectroscopy: a practical guide*. Royal Society of Chemistry, 2007.
- [42] R. Hu, J. Xue, X. Wu, Y. Zhang, H. Zhu, and G. Sha. Atom Probe Tomography Characterization of Dopant Distributions in Si FinFET: Challenges and Solutions. *Microscopy and Microanalysis*, pages 1–10, 2019.
- [43] B. Wang, Z. Zhang, and N. Zhang. Fabrication and optical properties of gallium phosphide nanoparticulate thin film. *Solid State Sciences*, 12(7):1188–1191, 2010.
- [44] V. A. Melnikov, L. A. Golovan, S. O. Konorov, A. B. Fedotov, G. I. Petrov, L. Li, V. V. Yakovlev, S. A. Gavrillov, A. M. Zheltikov, V. Y. Timoshenko,

- et al. Porous gallium phosphide: challenging material for nonlinear-optical applications. *Physica Status Solidi (C)*, 2(9):3248–3252, 2005.
- [45] A. R. Aparna, V. Brahmajirao, and T. V. Karthikeyan. Review on synthesis and characterization of gallium phosphide. *Procedia Materials Science*, 6:1650–1657, 2014.
- [46] T. E. Zipperian, R. J. Chaffin, and L. R. Dawson. Recent advances in gallium phosphide junction devices for high-temperature electronic applications. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, (2):129–136, 1982.
- [47] T. Song, W. Rim, J. Jung, G. Yang, J. Park, S. Park, Y. Kim, K. Baek, S. Baek, S. Oh, S.-K. Oh, J. Jung, S. Kim, G. Kim, J. Kim, Y. Lee, S.-P. Simand J. S. Yoon, K.-M. Choi, H. Won, and J. Park. A 14 nm FinFET 128 Mb SRAM with V_{MIN} enhancement techniques for low-power applications. *IEEE J. Solid-State Circ.*, 50(1):158–169, 2015.
- [48] N. Loubet, T. Hook, P. Montanini, C. K. Yeung, S. K. Kanakasabapathy, M. Guillom, T. Yamashita, J.-G. Zhang, X. Y. Miao, J. H. Wang, A. B. Young, R. Chao, M. Kang, Z. Liu, S. Fan, B. M. Hamieh, S. Sieg, Y. Mignot, W. Xu, S. Seo, J. Yoo, S. Mochizuki, M. Sankarapandian, O. N. Kwon, A. S. Carr, A. S. Greene, Y.-W. Park, J. Frougier, R. Galatage, R. Bao, J. Shearer, R. Conti, H. H. Song, D. Lee, X. Kong, Y. Xu, A. Arceo, Z. Bi, P. Xu, R. Muthinti, J. Li, R. Cs. Wong, D. F. Brown, P. Oldiges, R. Robison, J. A. Arnold, N. T. Felix, S. Skordas, J. G. Gaudiello, T. Standaert, H. Jagannathan, D. Corliss, M.-H. Na, A. Knorr, T. Wu, D. Gupta, S. Lian, R. Divakaruni, T. Gow, C. Labelle, S.-B. Lee, V. Paruchuri, H. Bu, and M. Khare. Stacked nanosheet gate-all-around transistor to enable scaling beyond FinFET. In *2017 Symposium on VLSI Technology*, pages T230–T231. IEEE, 2017.
- [49] S. Reboh, R. Coquand, S. Barraud, N. Loubet, N. Bernier, G. Audoit, J.L. Rouviere, E. Augendre, J. Li, J. Gaudiello, et al. Strain, stress, and mechanical relaxation in fin-patterned Si/SiGe multilayers for sub-7 nm nanosheet gate-all-around device technology. *Appl. Phys. Lett.*, 112(5):051901, 2018.

- [50] P. A. W. van der Heide. Critical need and future directions of SIMS depth profiling in CMOS fabrication. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 36(3):03F105, 2018.
- [51] W. Vandervorst, J. Everaert, E. Rosseel, M. Jurczak, T. Hoffman, P. Eyben, J. Mody, G. Zschätzsch, S. Koelling, M. Gilbert, et al. Conformal doping of FINFETs: a fabrication and metrology challenge. In *AIP Conf. Proc.*, volume 1066, pages 449–456. AIP, 2008.
- [52] Dushyant Gupta. Plasma immersion ion implantation (PIII) process–physics and technology. *Int. J. Adv. Technol.*, 2(4):471–490, 2011.
- [53] A. Anders. From plasma immersion ion implantation to deposition: a historical perspective on principles and trends. *Surface and Coatings Technology*, 156(1):3–12, 2002.
- [54] M. Tenfelde U. Kreibig A. Hilger, N. Cüppers. Surface and interface effects in the optical properties of silver nanoparticles. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 10(1):115–118, 2000.
- [55] N. Zheng B. Wu. Surface and interface control of noble metal nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications. *Nano Today*, 8(2):168–197, 2013.
- [56] D. W. Grainger and D. G. Castner. Nanobiomaterials and nanoanalysis: opportunities for improving the science to benefit biomedical technologies. *Advanced Materials*, 20(5):867–877, 2008.
- [57] H. Zhang, B. Gilbert, F. Huang, and J. F. Banfield. Water-driven structure transformation in nanoparticles at room temperature. *Nature*, 424(6952):1025, 2003.
- [58] D. P. Woodruff. *Modern techniques of surface science*. Cambridge university press, 2016.
- [59] A. B. Stefaniak, V. A. Hackley, G. Roebben, K. Ehara, S. Hankin, M. T. Postek, I. Lynch, W. Fu, T. P. J. Linsinger, and A. F. Thünemann. Na-

- noscale reference materials for environmental, health and safety measurements: needs, gaps and opportunities. *Nanotoxicology*, 7(8):1325–1337, 2013.
- [60] R. P. Pezzi, P. L. Grande, M. Copel, G. Schiwietz, C. Krug, and I. J. R. Baumvol. Advanced ion energy loss models: Applications to subnanometric resolution elemental depth profiling. *Surface Science*, 601(23):5559–5570, 2007.
- [61] R. P. Pezzi, C. Krug, P. L. Grande, E. B. O. da Rosa, G. Schiwietz, and J. R. Israel. Analytical energy loss distribution for accurate high resolution depth profiling using medium energy ion scattering. *Applied Physics Letters*, 92(16):164102, 2008.
- [62] M. A. Reading A. K. Rossall J. A. van den Berg P. C. Zalm, P. Bailey. Quantitative considerations in medium energy ion scattering depth profiling analysis of nanolayers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 387:77–85, 2016.
- [63] G. G. Marmitt. Powermeis simulation code. <http://tars.if.ufrgs.br/>.
- [64] W. K. Chu, J. W. Mayer, and M. A. Nicolet. *Backscattering Spectrometry*. Academic Press, 1987.
- [65] R. D. Geil, B. R. Rogers, R. A. Weller, and J. L. Hilton. Evaluation of depth resolution with time-of-flight medium energy backscattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 243(2):377–384, 2006.
- [66] M. A. Muñoz-Márquez, G. S. Parkinson, P. D. Quinn, M. J. Gladys, R. E. Tanner, D. P. Woodruff, T. C. Q. Noakes, and P. Bailey. N-induced pseudo-(100) reconstruction of Cu (111): One layer or more? *Surface Science*, 582(1):97–109, 2005.

- [67] D. P. Woodruff. Solved and unsolved problems in surface structure determination. *Surface Science*, 500(1):147–171, 2002.
- [68] I. Konomi, S. Hyodo, and T. Motohiro. Simulation of MEIS spectra for quantitative understanding of average size, composition, and size distribution of Pt–Rh alloy nanoparticles. *Journal of Catalysis*, 192(1):11–17, 2000.
- [69] P. D. Quinn, N. R. Wilson, S. A. Hatfield, C. F. McConville, G. R. Bell, T. C. Q. Noakes, P. Bailey, S. Al-Harhi, and F. Gard. Composition profiles of InAs–GaAs quantum dots determined by medium-energy ion scattering. *Applied Physics Letters*, 87(15):153110, 2005.
- [70] S. M. Shubeita, R. C. Fadanelli, J. F. Dias, and P. L. Grande. Determination of film thicknesses through the breakup of H_2^+ ions. *Surface Science*, 608:292–296, 2013.
- [71] D. Jalabert. Real space structural analysis using 3D MEIS spectra from a toroidal electrostatic analyzer with 2D detector. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 270:19–22, 2012.
- [72] T. S. Avila, P. F. P. Fichtner, A. Hentz, and P. L. Grande. On the use of MEIS cartography for the determination of $Si_{1-x}Ge_x$ thin-film strain. *Thin Solid Films*, 611:101–106, 2016.
- [73] M. A. Sortica. *Caracterização estrutural de nanocristais compostos via espalhamento de íons de alta resolução*. Tese de doutorado, PPGFis-UFRGS, 2013.
- [74] H. Goldstein, C. P. Poole, and J. L. Safko. *Classical Mechanics*. Addison Wesley, 2002.
- [75] J. F. Ziegler. The stopping and range of ions in solids. In *Ion Implantation Science and Technology (Second Edition)*, pages 3–61. Elsevier, 1988.
- [76] Y. Wang and M. A. Nastasi. *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Materials Research Society Warrendale, PA, 2009.

- [77] J. F. Ziegler. The stopping and range of ions in matter. <http://www.srim.org/>.
- [78] S. M. Shubeita. *Análise do efeito de profundidade e explosão Coulombiana de íons moleculares em filmes ultrafinos*. Tese de Doutorado, PPGFis-UFRGS, 2010.
- [79] Q. Yang, D. J. O'Connor, and Zhonglie W. Empirical formulae for energy loss straggling of ions in matter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 61(2):149–155, 1991.
- [80] J. Lindhard and M. Scharff. Energy loss in matter by fast particles of low charge. *Matematisk-Fysiske Meddelelser Kongelige Danske Videnskaberne Selskab*, 27(15):1–31, 1953.
- [81] P. L. Grande and G. Schiwietz. Casp. convolution approximation for swift particles, version 5.2, 2014. http://www.helmholtz-berlin.de/people/gregor-schiwietz/casp_en.html.
- [82] J. B. Marion and F. C. Young. *Nuclear Reaction Analysis, Graphs and Tables*, 1968.
- [83] H. Knudsen, H.K. Haugen, and P. Hvelplund. Single-electron-capture cross section for medium-and high-velocity, highly charged ions colliding with atoms. *Physical Review A*, 23(2):597, 1981.
- [84] L. C. Feldman and J. W. Mayer. *Fundamentals of surface and thin film analysis*. North Holland, Elsevier Science Publishers, P. O. Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands, 1986., 1986.
- [85] D. S. Gemmell and R. E. Holland. Blocking effects in the emergence of charged particles from single crystals. *Physical Review Letters*, 14(23):945, 1965.
- [86] W. F. Smith and J. Hashemi. *Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais*. AMGH Editora, 2013.

- [87] I. D. Williams, J. Geddes, and H. B. Gilbody. Collisional destruction of fast H_2 , H_2^+ and H_3^+ . *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 17(5):811, 1984.
- [88] J. Steinbeck and K. Dettmann. Energy loss of fast H_2^+ molecules in solids. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 11(14):2907, 1978.
- [89] S. de Morais, M. A. Sortica, P. L. Grande, J. F. Dias, and N. R. Arista. Signature of plasmon excitations in the stopping ratio of fast hydrogen clusters. *Physical Review B*, 77(11):115327, 2008.
- [90] R. M. Tromp, H. H. Kersten, E. Granneman, F. W. Saris, R. Koudijs, and W. J. Kilsdonk. A new UHV system for channeling/blocking analysis of solid surfaces and interfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 4(1):155–166, 1984.
- [91] P. M. Zagwijn, A. M. Molenbroek, J. Vrijmoeth, G. J. Ruwiel, R. M. Uiterlinden, J. Ter Horst, J. Ter Beek, and J. W. M. Frenken. Two-dimensional position sensitive detection for medium-energy ion scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 94(1-2):137–149, 1994.
- [92] R. G. Smeenk, R. M. Tromp, H. H. Kersten, A. J. H. Boerboom, and F. W. Saris. Angle resolved detection of charged particles with a novel type toroidal electrostatic analyser. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 195(3):581–586, 1982.
- [93] J. L. Wiza. Microchannel plate detectors. *Nuclear Instruments and Methods*, 162(1-3):587–601, 1979.
- [94] H. Liu H. Cai C. Wang Y. Xu, T. Xu. Gain regulation of the microchannel plate system. *International Journal of Mass Spectrometry*, 421:234–237, 2017.

- [95] M. Copel. Medium-energy ion scattering for analysis of microelectronic materials. *IBM Journal of Research and Development*, 44(4):571–582, 2000.
- [96] R. M. Tromp, M. Copel, M. C. Reuter, M. Horn von Hoegen, J. Speidell, and R. Koudijs. A new two-dimensional particle detector for a toroidal electrostatic analyzer. *Review of Scientific Instruments*, 62(11):2679–2683, 1991.
- [97] A. J. Window, A. Hentz, D. C. Sheppard, G. S. Parkinson, D. P. Woodruff, W. Unterberger, T. C. Q. Noakes, P. Bailey, M. V. Ganduglia-Pirovano, and J. Sauer. The structure of epitaxial V_2O_3 films and their surfaces: A medium energy ion scattering study. *Surface Science*, 606(21-22):1716–1727, 2012.
- [98] A. Hentz, G. S. Parkinson, P. D. Quinn, M. A. Muñoz-Márquez, D. P. Woodruff, P. L. Grande, G. Schiwietz, P. Bailey, and T. C. Q. Noakes. Direct observation and theory of trajectory-dependent electronic energy losses in medium-energy ion scattering. *Physical Review Letters*, 102(9):096103, 2009.
- [99] G. Van Tendeloo, O. I. Lebedev, and S. Amelinckx. Atomic and microstructure of CMR materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 211(1-3):73–83, 2000.
- [100] R. Khazaka, M. Grundmann, M. Portailand P. Vennéguès, M. Zielinski, T. Chassagne, D. Alquier, and J. Michaud. Realization of minimum number of rotational domains in heteroepitaxied Si (110) on 3C-SiC (001). *Applied Physics Letters*, 108(1):011608, 2016.
- [101] A. Beyer, B. Haas, K. I. Gries, K. Werner, M. Luysberg, W. Stolz, and K. Volz. Atomic structure of (110) anti-phase boundaries in GaP on Si (001). *Applied Physics Letters*, 103(3):032107, 2013.
- [102] M. R. Kemper, T. Schupp, M. Häberlen, T. Niendorf, H. Maier, A. Dempewolf, F. Bertram, J. Christen, R. Kirste, A. Hoffmann, et al. Anti-phase domains in cubic GaN. *Journal of Applied Physics*, 110(12):123512, 2011.

- [103] M. J. Marcinkowski and N. Brown. Direct observation of antiphase boundaries in the Fe_3Al superlattice. *Journal of Applied Physics*, 33(2):537–552, 1962.
- [104] S. P. Venkateswaran, N. T. Nuhfer, and M. De Graef. Anti-phase boundaries and magnetic domain structures in Ni_2MnGa -type Heusler alloys. *Acta Materialia*, 55(8):2621–2636, 2007.
- [105] A. Winkelmann, K. Aizel, and M. Vos. Electron energy loss and diffraction of backscattered electrons from silicon. *New Journal of Physics*, 12(5):053001, 2010.
- [106] M. Vos and A. Winkelmann. Element-resolved Kikuchi pattern measurements of non-centrosymmetric materials. *Materials Characterization*, 123:328–338, 2017.
- [107] T. M. Buck and G. H. Wheatley. Studies of solid surfaces with 100 keV $^4\text{He}^+$ and H^+ ion beams. *Surface Science*, 33(1):35–55, 1972.
- [108] X. F. Gu, T. Furuhashi, and W. Z. Zhang. PTCLab: free and open-source software for calculating phase transformation crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 49(3):1099–1106, 2016.
- [109] J. W. M. Frenken, R. M. Tromp, and J. F. Van der Veen. Theory and simulation of high-energy ion scattering experiments for structure analysis of surfaces and interfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 17(4):334–343, 1986.
- [110] G. Nolze, C. Grosse, and A. Winkelmann. Kikuchi pattern analysis of noncentrosymmetric crystals. *Journal of Applied Crystallography*, 48(5):1405–1419, 2015.
- [111] A. Winkelmann and G. Nolze. Channeling-enhanced EDX for polarity resolved crystal orientation determination. *Crystal Research and Technology*, 51(12):752–756, 2016.

- [112] A. C. Chami, E. Ligeon, R. Danielou, and J. Fontenille. Polarity determination in compound semiconductors by channeling: Application to hetero-epitaxy. *Applied Physics Letters*, 52(18):1502–1504, 1988.
- [113] D. N. Wijesundera, Q. Chen, K. B. Ma, X. Wang, B. Tilakaratne, and W. Chu. Planar channeling in wurtzite structured ZnO (0 0 0 1): Anisotropic effects due to the non-centrosymmetric structure. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 281:77–81, 2012.
- [114] J. L. Den Besten, L. J. Allen, and D. N. Jamieson. Quantum mechanical model for rutherford backscattering of ion beams by thin crystalline lattices. *Physical Review B*, 60(5):3120, 1999.
- [115] L. R. Logan, M. G. Cottam, and P. J. Schultz. Analytic quantum theory of planar positron channeling. *Physical Review B*, 40(10):6485, 1989.
- [116] A. Winkelmann and G. Nolze. Point-group sensitive orientation mapping of non-centrosymmetric crystals. *Applied Physics Letters*, 106(7):072101, 2015.
- [117] J. van den Berg, A. Rossall, and J. England. Characterization of arsenic plasma doping and postimplant processing of silicon using medium energy ion scattering. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 37(3):032901, 2019.
- [118] A. S. Sedra and K. C. Smith. *Microelectronic circuits*, volume 1. New York: Oxford University Press, 1998.
- [119] R. M. Warner and B. L. Grung. *MOSFET theory and design*. Oxford University Press on Demand, 1999.
- [120] R. H. Dennard, F. H. Gaensslen, V. L. Rideout, E. Bassous, and A. R. LeBlanc. Design of ion-implanted MOSFET's with very small physical dimensions. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, 9(5):256–268, 1974.
- [121] V. P. Trivedi J. G. Fossum. *Fundamentals of Ultra-thin-body MOSFETs and FinFETs*. Cambridge University Press, 2013.

- [122] M. Bohr and K. Mistry. Intel's revolutionary 22 nm transistor technology. *Intel website*, 2011.
- [123] D. J. Frank, R. H. Dennard, E. Nowak, P. M. Solomon, Y. Taur, and H. P. Wong. Device scaling limits of si mosfets and their application dependencies. *Proceedings of the IEEE*, 89(3):259–288, 2001.
- [124] I. Ferain, C. A. Colinge, and J. Colinge. Multigate transistors as the future of classical metal–oxide–semiconductor field-effect transistors. *Nature*, 479(7373):310, 2011.
- [125] B. Hoefflinger. Itrs: The international technology roadmap for semiconductors. In *Chips 2020*, pages 161–174. Springer, 2011.
- [126] J. Colinge et al. *FinFETs and other multi-gate transistors*, volume 73. Springer, 2008.
- [127] J. Yang D. Pham, L. Larson. FinFET device junction formation challenges. In *International Workshop on Junction Technology, 2006*, pages 73–77. IEEE, 2006.
- [128] R. Dorai Z. Fang B. W. Koo C. Cardinaud G. Cartry D. Lenoble A. Grouillet S. Radovanov, L. Godet. Ion energy distributions in a pulsed plasma doping system. *Journal of Applied Physics*, 98(11):113307, 2005.
- [129] D. M. Goebel, R. J. Adler, D. F. Beals, and W. A. Reass. Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition. *Andre Anders, New York*, pages 472–477, 2000.
- [130] P. L. Kellerman, J. D. Bernstein, and M. P. Bradley. Ion energy distributions in plasma immersion ion implantation-theory and experiment. In *International Conference on Ion Implantation Technology Proceedings*, pages 484–487. IEEE, 2000.
- [131] S. Mändl, J. Brutscher, R. Günzel, and W. Möller. Ion energy distribution in plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 93(2-3):234–237, 1997.

- [132] S. Qin, M. P. Bradley, and P. L. Kellerman. Faraday dosimetry characteristics of PIII doping processes. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 31(3):369–376, 2003.
- [133] K. B. Meura, F. Torregrosa, A. Robbes, S. Choi, A. Merkulov, M. P. Moret, J. Duchaine, N. Horiguchi, L. Li, and C. Mitterbauer. Characterization of arsenic PIII implants in FinFETs by LEXES, SIMS and STEM-EDX. In *20th International Conference on Ion Implantation Technology (IIT)*, pages 1–4. IEEE, 2014.
- [134] S. Felch, C. Hobbs, J. Barnett, H. Etienne, J. Duchaine, M. Rodgers, S. Bennett, F. Torregrosa, Y. Spiegel, and L. Roux. Plasma doping of silicon fin structures. In *11th International Workshop on Junction Technology (IWJT)*, pages 22–25. IEEE, 2011.
- [135] J. Duchaine, F. Torregrosa, Y. Spiegel, G. Borvon, S. Qin, Y. J. Hu, and A. McTeer. Study of AsH₃ plasma immersion ion implantation using PULSION®. In *20th International Conference on Ion Implantation Technology (IIT)*, pages 1–4. IEEE, 2014.
- [136] S. Cristoloveanu C. K. Celler. Frontiers of silicon-on-insulator. *Journal of Applied Physics*, 93(9):4955–4978, 2003.
- [137] Ion Beam Solutions IBS. PULSION® plasma implant update. https://nccavs-usergroups.avs.org/wp-content/uploads/JTG2015/JTG2015_7_3Turnbaugh.pdf.
- [138] Z. E. Fabrim M. A. Sortica P. F. P. Fichtner P. L. Grande D. F. Sanchez, F. P. Luce. Structural characterization of Pb nanoislands in SiO₂/Si interface synthesized by ion implantation through MEIS analysis. *Surface Science*, 605(7-8):654–658, 2011.
- [139] A. Hentz. *Estudo de superficies metálicas utilizando o MEIS*. Tese de Doutorado, PPGFis-UFRGS, 2007.
- [140] Z. L. Wang N. Yao. *Handbook of microscopy for nanotechnology*. Springer, 2005.

- [141] J. F. Ziegler and J. P. Biersack. The stopping and range of ions in matter. In *Treatise on Heavy-Ion Science*, pages 93–129. Springer, 1985.
- [142] D. A. Bromley J. B. Marion, F. C. Young. Nuclear reaction analyses—graphs and tables. *American Journal of Physics*, 37(10):1070–1070, 1969.
- [143] D. P. Woodruff, D. Brown, P. D. Quinn, T. C. Q. Noakes, and P. Bailey. Structure determination of surface adsorption and surface alloy phases using medium energy ion scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 183(1-2):128–139, 2001.
- [144] K. J. Mighell. Parameter estimation in astronomy with poisson-distributed data. i. the χ^2 statistic. *The Astrophysical Journal*, 518(1):380, 1999.
- [145] R. Behrisch et al. Influence of surface roughness on measuring depth profiles and the total amount of implanted ions by RBS and ERDA. *Nucl. Instrum. and Methods Phys. Res. B*, 136:628–632, 1998.
- [146] R. D. Edge and U. Bill. Surface topology using Rutherford backscattering. In *Ion Beam Analysis*, pages 157–162. Elsevier, 1980.
- [147] C. C. Parks, H. Glawischnig, M. Levy, R. Stengl, C. Dieseldorff, et al. Secondary ion mass spectrometry of deep trench capacitors in dynamic random access memory. *J. Vac. Sci. & Technol. A*, 17(4):1130–1134, 1999.
- [148] W. Vandervorst, C. Fleischmann, J. Bogdanowicz, A. Franquet, U. Celano, K. Paredis, and A. Budrevich. Dopant, composition and carrier profiling for 3D structures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 62:31–48, 2017.
- [149] W. Vandervorst, A. Schulze, A. K. Kambham, J. Mody, M. Gilbert, and P. Eyben. Dopant/carrier profiling for 3D-structures. *Phys. Stat. Sol. C*, 11(1):121–129, 2014.

- [150] A. Franquet, B. Douhard, D. Melkonyan, P. Favia, T. Conard, and W. Vandervorst. Self Focusing SIMS: Probing thin film composition in very confined volumes. *Applied Surface Science*, 365:143–152, 2016.
- [151] J. P. Barnes, A. Grenier, I. Mouton, S. Barraud, G. Audoit, J. Bogdanowicz, C. Fleischmann, D. Melkonyan, W. Vandervorst, S. Duguay, et al. Atom probe tomography for advanced nanoelectronic devices: Current status and perspectives. *Scripta Mater.*, 148:91–97, 2018.
- [152] J. Mody, A. Kambham, G. Zschätzsch, P. Schatzer, T. Chiarella, N. Collaert, L. Witters, M. Jurczak, N. Horiguchi, M. Gilbert, et al. Dopant and carrier profiling in FinFET-based devices with sub-nanometer resolution. In *Symposium on Technology*, pages 195–196. IEEE, 2010.
- [153] P. Hönicke, B. Beckhoff, M. Kolbe, D. Giubertoni, J. van den Berg, and G. Pepponi. Depth profile characterization of ultra shallow junction implants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396(8):2825–2832, 2010.
- [154] V. Vishwanath, E. Demenev, D. Giubertoni, L. Vanzetti, A. L. Koh, G. Steinhauer, G. Pepponi, M. Bersani, F. Meirer, and M. A. Foad. Evolution of arsenic in high fluence plasma immersion ion implanted silicon: Behavior of the as-implanted surface. *Applied Surface Science*, 355:792–799, 2015.
- [155] F. Meirer, E. Demenev, D. Giubertoni, L. Vanzetti, S. Gennaro, M. Fedrizzi, G. Pepponi, G. Steinhauser, V. Vishwanath, M. Foad, et al. Surface evolution of very high dose arsenic implants in silicon formed by plasma immersion ion implantation—a long term study. *physica status solidi (c)*, 11(1):28–31, 2014.
- [156] Applied Materials. <http://www.appliedmaterials.com/semiconductor>.
- [157] J. England, J. van den Berg, and A. Rossall. Use of TRIDYN and medium energy ion scattering to calibrate an industrial arsenic plasma doping process. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 37(3):031206, 2019.

- [158] T. Miller, L. Godet, G. D. Papasouliotis, and V. Singh. Plasma Doping—Enabling technology for high dose logic and memory applications. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1066, pages 457–460. AIP, 2008.
- [159] L. F. S. Rosa, P. L. Grande, J. F. Dias, R. C. Fadanelli, and M. Vos. Neutralization and wake effects on the coulomb explosion of swift H_2^+ ions traversing thin films. *Phys. Rev. A*, 91(4):042704, 2015.
- [160] D. S. Gemmell, J. Remillieux, J. C. Poizat, M. J. Gaillard, R. E. Holland, and Z. Vager. Evidence for an alignment effect in the motion of swift ion clusters through solids. *Phys. Rev. Lett.*, 34(23):1420, 1975.
- [161] W. Brandt, A. Ratkowski, and R. H. Ritchie. Energy loss of swift proton clusters in solids. *Phys. Rev. Lett.*, 33(22):1325, 1974.
- [162] N. E. Koval, A. G. Borisov, L. F. S. Rosa, E. M. Stori, J. F. Dias, P. L. Grande, D. Sánchez-Portal, and R. D. Muiño. Vicinage effect in the energy loss of H_2^+ dimers: Experiment and calculations based on time-dependent density-functional theory. *Phys. Rev. A*, 95(6):062707, 2017.
- [163] S. Heredia-Avalos, R. Garcia-Molina, J. M. Fernández-Varea, and I. Abril. Calculated energy loss of swift He, Li, B, and N ions in SiO_2 , Al_2O_3 , and ZrO_2 . *Phys. Rev. A*, 72(5):052902, 2005.
- [164] Jonathan England, W Möller, JA van den Berg, Andrew Rossall, WJ Min, and J Kim. Combining dynamic modelling codes with medium energy ion scattering measurements to characterise plasma doping. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 409:60–64, 2017.
- [165] W. Möller and W. Eckstein. TRIDYN – A TRIM simulation code including dynamic composition changes. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 2:814–818, 1984.