

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**

**Redistribuição e ativação de dopantes em Si com  
excesso de vacâncias**

**Mateus Dalponte**

Tese elaborada sob orientação do prof.  
Dr. Henri Ivanov Boudinov apresentada  
ao Instituto de Física da UFRGS como  
requisito final à obtenção do título de  
Doutor em Física.

Este trabalho foi realizado com o apoio do CNPq e CAPES.

## Resumo

A redistribuição e ativação elétrica dos dopantes tipo n (As e Sb) e tipo p (Ga e In) em Si com excesso de vacâncias foram analisadas. As vacâncias foram geradas por implantação iônica de altas doses de oxigênio ou nitrogênio em alta temperatura, de acordo com procedimentos já estudados. Em seguida foram implantados os dopantes com dose de  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  a 20 keV na região rica em vacâncias. Dopagens idênticas foram realizadas em amostras de Si sem vacâncias e em SIMOX. Em seguida foram feitos recozimentos a 1000°C por 10 s ou 15 min. Os perfis atômicos dos dopantes foram medidos com *Medium Energy Ion Scattering* e os perfis dos dopantes ativados, com Hall diferencial. A redistribuição e as propriedades elétricas de cada um dos dopantes no Si sem vacâncias foram bastante similares às observadas no SIMOX, porém várias diferenças foram observadas em relação às amostras com excesso de vacâncias. As vacâncias reduziram a ativação elétrica do As e do Sb, mas proporcionaram maior estabilidade da ativação após recozimentos longos. A redistribuição destes dopantes foi influenciada pelo íon usado na geração das vacâncias, ou seja, nitrogênio ou oxigênio. O oxigênio proporcionou maior dose retida de As e o nitrogênio, maior dose retida de Sb. Já para o Ga e o In, as vacâncias tiveram papel fundamental na sua redistribuição, diminuindo a difusão para fora das amostras e garantindo maior dose retida. A ativação elétrica do Ga e especialmente a do In foram baixas, onde observamos forte influência do íon pré-implantado, principalmente o oxigênio.

Palavras-chave: engenharia de defeitos, vacâncias, dopagem, implantação iônica, silício, SIMOX.

## Abstract

The redistribution and electrical activation of n type (As and Sb) and p type (Ga and In) dopants in Si with excess vacancy concentration were analyzed. The vacancies were formed by high dose ion implantation of oxygen or nitrogen at high temperature, following previously studied procedures. Dopants were implanted to a dose of  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  at 20 keV in the vacancy rich regions of the samples. Identical doping implantations were performed in bulk Si and SIMOX. Samples were then submitted to thermal annealing at 1000°C for 10 s or 15 min. The dopants atomic profiles were obtained by Medium Energy Ion Scattering and the active dopant profiles, by differential Hall measurements. The redistribution and the electrical properties of each dopant in bulk Si were similar to those observed in SIMOX, but several differences were observed in the vacancy-rich samples. Vacancies reduced the electrical activation of As and Sb, although the activation was maintained stable after long annealing times. The redistribution of these dopants was, otherwise, dominated by the ion used in the vacancy generation, i.e., nitrogen or oxygen. The presence of oxygen resulted in larger As retained dose, while the presence of nitrogen, in larger Sb retained dose. Regarding the p type dopants, Ga and In, the vacancies played an important role in their redistribution, reducing their out-diffusion and allowing larger retained doses. Ga and especially In electrical activation was low, where strong influence of the pre-implanted ions was observed, especially oxygen.

Keywords: defect engineering, vacancy, doping, ion implantation, silicon, SIMOX.

## **Agradecimentos**

Agradeço à minha família por ter me dado condições de me dedicar à carreira científica e, principalmente, por ter me apoiado nas minhas escolhas.

Agradeço também à equipe do Laboratório de Microeletrônica, onde há um grupo de amigos, o que torna o trabalho mais agradável. Em especial ao Prof. Henri Boudinov, pela excelente orientação e companheirismo, e ao aluno de graduação Matheus Adam, que colaborou em parte das medidas elétricas apresentadas nesta tese.



# Índice

<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>6</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>7</b>
<b>2. OBJETIVO DO TRABALHO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....</b>	<b>26</b>
2.1 OBJETIVO .....	26
2.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	27
<b>3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>31</b>
3.1 IMPLANTAÇÃO IÔNICA.....	31
3.2 TRATAMENTO TÉRMICO.....	39
3.3 MEIS .....	42
3.3.1 Canalização.....	47
3.4 MEDIDAS ELÉTRICAS: RESISTÊNCIA DE FOLHA, EFEITO HALL E EFEITO HALL DIFERENCIAL.....	55
3.4.1 Resistência de folha ( $R_S$ ) - Método Van der Pauw.....	55
3.4.2 Medidas de efeito Hall.....	59
3.4.3 Efeito Hall diferencial.....	61
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>66</b>
4.1 DOPANTES TIPO N: ARSÊNIO E ANTIMÔNIO.....	67
4.1.1 Perfis de As.....	67
4.1.2 Perfis de Sb.....	71
4.1.3 Substitucionalidade do As.....	73
4.1.4 Substitucionalidade do Sb.....	75
4.1.5 Medidas elétricas do As.....	77
4.1.6 Medidas elétricas do Sb.....	81
4.2 DOPANTES TIPO P: GÁLIO E ÍNDIO.....	85
4.2.1 Perfis de Ga.....	85
4.2.2 Perfis de In.....	88
4.2.3 Substitucionalidade do Ga.....	90
4.2.4 Substitucionalidade do In.....	92
4.2.5 Medidas elétricas do Ga.....	94
4.2.6 Medidas elétricas do In.....	100
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>104</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>108</b>
<b>7. PUBLICAÇÕES DO AUTOR.....</b>	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>

## Lista de Símbolos

BJT	Bipolar Junction Transistor
BOX	Buried OXide
CVD	Chemical Vapor Deposition
$dE/dx$	perda de energia
$d\sigma/d\Omega$	seção de choque diferencial
EOR	End-Of-Range
FA	Furnace Annealing
fRTP	Flash-assist Rapid Thermal Processing
$I_{DSAT}$	Corrente de saturação de dreno do MOSFET
K	Fator cinemático
L	Comprimento de canal do MOSFET
LTA	Laser Thermal Annealing
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MEIS	Medium Energy Ion Scattering
MOS	Metal-Oxide-Semiconductor
MOSFET	Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor
$\mu$	Mobilidade dos portadores de carga
n	Concentração de elétrons
$n_s$	Concentração de folha de elétrons
$N_{A,D}$	Concentração de dopantes Aceitadores, Doadores
p	Concentração de lacunas
$p_s$	Concentração de folha de lacunas
PDE	Point-Defect Engineering
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry
$R_H$	Resistência Hall
$R_P$	Alcance projetado
$R_S$	Resistência de folha
RTA	Rapid Thermal Annealing
RTP	Rapid Thermal Processing
[S]	Poder ou força de freamento
SDE	Source/Drain Extension
SIMOX	Separation by IMplanted OXYgen
SOI	Silicon-On-Insulator
SRIM	Stopping and Range of Ions in Matter
TED	Transient Enhanced Diffusion
$V_{bi}$	Barreira de potencial intrínseco
$V_{GS}$	Tensão entre porta (G) e substrato do MOSFET
$V_T$	Tensão de limiar do MOSFET

# 1. Introdução

Desde os primórdios da tecnologia de circuitos integrados tem-se buscado aumentar o desempenho dos mesmos agregando-se mais funções, aumentando a velocidade de operação e reduzindo o consumo de energia. O primeiro grande avanço nesta direção foi a introdução dos transistores de efeito de campo com estrutura MOS, os MOSFETs (*Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors*), como substitutos dos transistores bipolares (*Bipolar Junction Transistor*, BJT). Os circuitos inversores construídos com MOSFETs conduzem corrente elétrica apenas durante o estado transiente, ou seja, quando estão mudando do estado lógico 0 para 1 ou vice-versa. Não há consumo de energia para manter o estado no qual se encontra, exceto a perda de energia devido às correntes de fuga. Já nos inversores construídos com BJTs, além das correntes de fuga, é preciso manter correntes elétricas circulando, tanto nos transientes quanto na manutenção dos estados lógicos. Circuitos integrados com densidade muito alta de transistores podem se tornar inviáveis de serem construídos com BJTs devido ao seu alto consumo de energia (potência dissipada) que causaria sobre-aquecimento e degradaria o funcionamento correto do circuito. Por esta razão os BJTs têm sido utilizados preferencialmente em circuitos de potência devido à sua capacidade de fornecer maiores correntes enquanto que os MOSFETs dominam o campo dos circuitos digitais, como os microprocessadores, onde a densidade de transistores por área é altíssima. Considerando-se também que os aparelhos eletrônicos se tornam cada vez mais portáteis, dispositivos de baixo consumo são imprescindíveis para que as fontes de alimentação tenham uma duração o mais longa possível.

Após a introdução dos MOSFETs na tecnologia de circuitos integrados, a próxima estratégia adotada para aumentar o desempenho dos circuitos foi a redução do tamanho dos dispositivos individuais. Esta estratégia contemplava os três principais objetivos em relação aos circuitos integrados: dispositivos menores são mais rápidos, mais econômicos e permitem aumentar a densidade de transistores por *chip*, o que aumenta o número de funções executadas pelo mesmo. Em 1965, Gordon Moore fez uma projeção, que ficou conhecida como a lei de Moore [1], segundo a qual o número de dispositivos por chip dobraria a cada dois anos. Esta “lei” tem servido de guia para a indústria de microprocessadores até os dias de hoje.

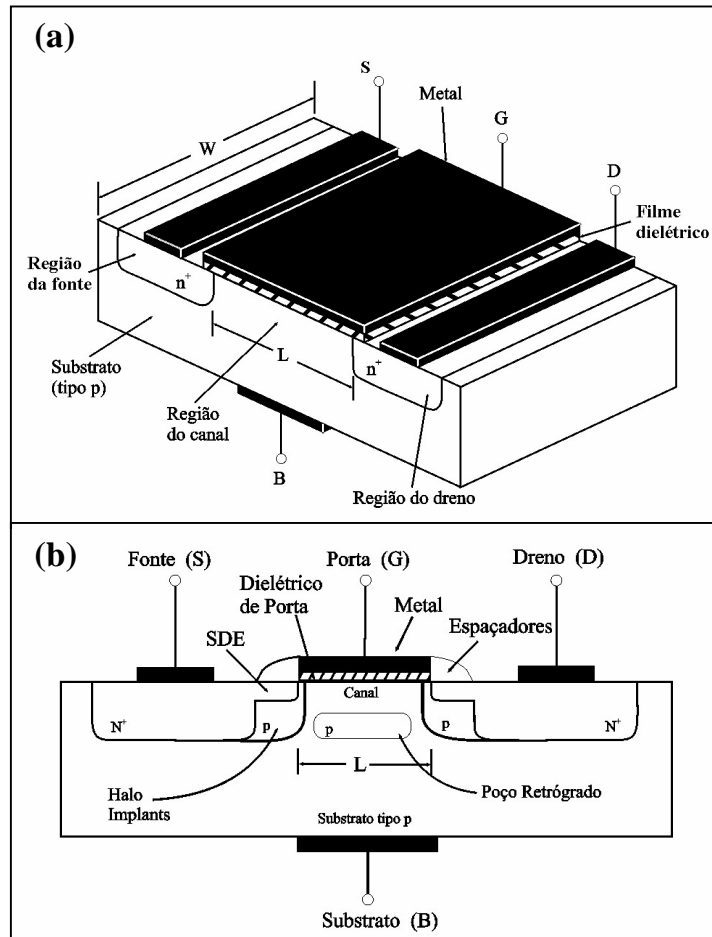


Figura 1.1.(a) Estrutura básica de um MOSFET, com fonte, dreno e porta. Em (b) já são mostradas outras estruturas (como os *halo implants* e o poço retrógrado) utilizadas para eliminar os efeitos de canal curto.

Para que a lei de Moore continue a ser seguida é essencial que os transistores sejam cada vez menores. A redução de um transistor implica na redução de todas as suas dimensões de maneira proporcional. A Figura 1.1 apresenta um diagrama da estrutura básica de um MOSFET. A dimensão que serve de parâmetro para as outras é o comprimento de canal  $L$ . Quando se fala em tecnologia  $0.13 \mu\text{m}$ ,  $90 \text{ nm}$ ,  $65 \text{ nm}$ , etc. é ao comprimento de canal que se está referindo. A Tabela 1.1 mostra como cada parte de um MOSFET deve ser escalonada se  $L$  for reduzido por um fator  $S$ . Alguns efeitos, como o aumento da corrente de dreno e da frequência de chaveamento, bem como a redução da capacitância e da área da célula também são mostrados.

Como pode ser visto na Figura 1.1(b), na região do substrato semiconductor, o que se tem são duas regiões laterais profundas, a fonte e o dreno, mas que nas proximidades do canal apresentam extensões cuja profundidade é bastante reduzida, chamadas de SDE

(*source/drain extensions*, ou extensões de fonte/dreno). A dopagem dessas regiões, tanto da fonte e dreno quanto de suas extensões, é contrária à do substrato, formando, portanto, junções p-n com o mesmo. Devido à sua baixa profundidade, as SDEs são comumente chamadas de junções rasas ou ultra-rasas. Esta camada rasa deve ter baixa resistência elétrica e um perfil de dopantes bastante abrupto [2] para evitar efeitos de canal curto e reduzir correntes de fuga [3, 4]. Como mostra a Tabela 1.1, ao reduzirmos o comprimento de canal  $L$  por um fator  $S$ , a profundidade da junção das SDE deve ser reduzida pelo mesmo fator. Em dispositivos que possuem canal de 45 ou 22 nm, a profundidade da junção deve estar em torno de 17 ou 10 nm, respectivamente.

Tabela 1.1. Alteração das dimensões de um MOSFET e alguns de seus efeitos no caso do comprimento de canal  $L$  ser reduzido por um fator  $S$ .

Comprimento de canal	$L$	→	$L/S$
Largura de canal	$W$	→	$W/S$
Espessura do óxido de porta	$t_{ox}$	→	$t_{ox}/S$
Dopagem do substrato	$N_{A,D}$	→	$N_{A,D} \times S^2$
Profundidade de junção (SDE)	$x_j$	→	$x_j/S$
Tensão de limiar	$V_T$	→	$V_T/S$
Corrente de dreno	$I_D$	→	$I_D \times S$
Capacitância de entrada	$C_{in}$	→	$C_{in}/S$
Frequência máxima de chaveamento	$f$	→	$f \times S^2$
Área da célula	$A$	→	$A/S^2$

Porém alguns cuidados devem ser tomados para que uma junção rasa atenda às exigências da tecnologia. A resistência da fonte e do dreno é inversamente proporcional à profundidade das junções, de forma que quanto mais rasa for a junção, maior será a resistência, a menos que a dopagem e/ou a mobilidade dos portadores seja aumentada de modo a compensar o efeito, o que exige altas doses de dopantes com alto percentual de ativação elétrica. A alta dopagem da fonte e dreno exige que a dopagem do canal também seja aumentada, como também está mostrado na Tabela 1.1. Isto se deve ao controle da largura das regiões de depleção das duas junções p-n formadas entre fonte-

canal e dreno-canal. Num cálculo simplificado, a largura total  $W_D$  de cada uma das regiões de depleção pode ser estimada por [5]:

$$W_D = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{q} \left( \frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right) V_{bi}} \quad (1.1)$$

onde  $\epsilon_s$  é a permissividade do semiconductor ( $1,05 \times 10^{-10}$  F/m para o Si),  $q$  é a carga do elétron ( $1,6 \times 10^{-19}$  C),  $V_{bi}$  é o potencial intrínseco cujo valor varia com a dopagem,  $N_A$  e  $N_D$  são as dopagens da região p e n da junção, respectivamente. Para que o transistor funcione corretamente deve existir contato elétrico entre a fonte e o dreno somente quando a tensão de controle aplicada entre a porta e o substrato ( $V_{GS}$ ) for maior ou igual a um determinado valor  $V_T$ , chamado de tensão de limiar. Enquanto  $V_{GS}$  for menor do que  $V_T$ , a fonte e o dreno devem permanecer eletricamente isolados e para tanto as regiões de depleção das junções p-n entre fonte-canal e dreno-canal não devem se encostar. Num transistor de Si com canal de 45 nm e dopagem de fonte e dreno de  $N_D = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , considerando  $V_{bi} = 0,8$  V, utilizando a Equação 1.1, estima-se que a dopagem do canal deve ser superior a  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  para evitar que as duas regiões de depleção se encostem, que é a faixa de dopagens utilizada no canal dos dispositivos atuais.

Outra precaução é referente aos defeitos. Por se encontrarem as junções tão próximas da superfície, aumentam as chances de que um defeito se estenda da superfície e atravesse-as. Esses defeitos acabam agindo como um curto-circuito entre a superfície e o substrato, desviando a corrente de dreno (ou parte dela) em direção ao substrato, o que degrada completamente o funcionamento do transistor. Por essa razão é preciso excelente controle dos defeitos presentes no material ou que possam ser gerados em alguma etapa do processo.

A implantação iônica ainda é a técnica de dopagem mais utilizada pela indústria do Si, tanto para dopagem de fonte e dreno quanto para o canal, e continuará sendo no futuro próximo [4]. A grande vantagem é o controle independente da dose (relacionada à concentração de dopantes) e da energia de implantação (relacionada à profundidade da junção), além de ser uma técnica completamente dominada pela indústria e de alto rendimento em termos de produtividade. A energia usada na implantação deve ser baixa para que a penetração dos íons no substrato seja pequena. Atualmente a implantação iônica apresenta dois grandes problemas: (i) por se tratar de uma técnica balística, o substrato cristalino é danificado durante o processo, tornando necessário um tratamento

térmico subsequente, feito para a reconstrução da rede cristalina e ativação dos dopantes. Ao mesmo tempo em que é preciso utilizar altas temperaturas no recozimento para eliminar os defeitos criados pela implantação e ativar os dopantes é preciso evitar que ocorra a difusão destes últimos, que é favorecida pela alta temperatura. (ii) a natureza estatística da implantação iônica faz que o perfil de concentração dos dopantes implantados tenha uma forma aproximadamente gaussiana, sendo que a largura dessa gaussiana já está se tornando maior do que os limites aceitáveis de profundidade dos dopantes nos transistores mais avançados. Por ser uma característica inerente ao processo de implantação, torna-se um problema muito complicado de ser resolvido, especialmente considerando-se que após a implantação há uma etapa térmica em alta temperatura que pode alargar a gaussiana ainda mais. Nos dispositivos mais avançados, a forma final do perfil dos dopantes das SDE deve se parecer muito com o perfil implantado, sendo que a contribuição da difusão deve ser mínima ou zero. Pequenas variações nos parâmetros da implantação podem causar uma redução no desempenho dos transistores [6]. A Figura 1.2 mostra a variação da corrente de dreno de um

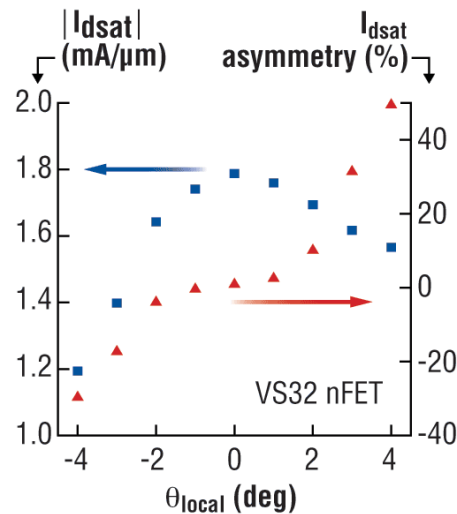


Figura 1.2. Corrente de dreno de transistores com canal de 25 nm em função do desvio do ângulo do feixe de implantação de As na formação das SDE (pontos azuis). Assimetria dos transistores em função do mesmo parâmetro (pontos vermelhos). Gossman *et al.* [6]

transistor ( $I_{DSAT}$ ) com canal de 25 nm em função do desvio do ângulo de inclinação do feixe de implantação em relação ao substrato do valor de ângulo desejado durante a implantação de As para a formação das SDE. A corrente do transistor chega a ter até 33% de redução para desvios de ângulo grandes ( $-4^\circ$ ). Vale ressaltar que esse desvio mencionado se refere a variações da inclinação do feixe durante a varredura sobre a lâmina e não à inclinação da mesma. Na mesma Figura também é mostrada a assimetria

dos transistores, ou seja, a diferença da corrente de saturação quando as medidas são feitas nos sentidos fonte-dreno e dreno-fonte. Devido a uma leve diferença de inclinação do feixe, o perfil de dopagem é alterado e o transistor deixa de ser simétrico. A Figura 1.3 mostra os impactos de diversas variáveis do processo na corrente de dreno do transistor. É bastante nítido que os desvios no ângulo de implantação das SDE são as maiores fontes de variações nos valores de corrente de dreno, tendo um efeito muito mais pronunciado do que desvios na dose de implantação. Isso deixa muito clara a importância que tem o perfil de dopagem das SDE sobre o funcionamento de um dispositivo.

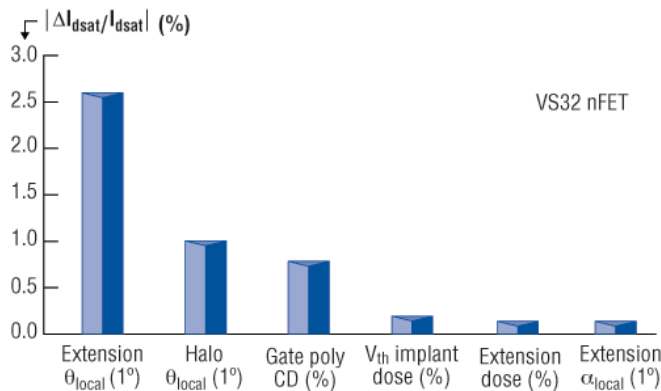


Figura 1.3. Impacto dos desvios de diversos parâmetros de processo sobre a corrente de dreno. Desvios no ângulo do feixe de implantação das SDE causam maiores diferenças entre valores projetados e obtidos. Gossman *et al.* [6]

Os recozimentos térmicos para a eliminação dos defeitos e também para a ativação dos dopantes devem ser rápidos como o RTA ou RTP (*Rapid Thermal Annealing* ou *Processing*) ou seus derivados, como o *spike anneal* ou fRTP (*flash-assist RTP*), que devem ser os métodos mais usados na indústria nas próximas gerações de dispositivos [4, 7]. Para se obter altos percentuais de ativação elétrica de dopantes não é necessário o uso de temperaturas muito altas, sendo que tratamentos na faixa de 600-800 °C, já são suficientes para alcançar níveis altos de ativação elétrica [8]. Porém, estas baixas temperaturas não são suficientes para remover defeitos cristalinos que podem causar excesso de corrente de fuga e até mesmo degradar completamente o desempenho elétrico de um dispositivo. Portanto, daí surge a necessidade do recozimento em alta temperatura, em torno de 1000 °C, para que a quantidade de defeitos residuais, principalmente os *End-Of-Range* (EOR), seja a menor possível. Os defeitos EOR se formam logo abaixo do perfil implantado e se devem ao acúmulo de intersticiais gerados durante a implantação. Eles comumente formam discordâncias que podem



cruzar a junção p-n formando assim um curto-circuito entre a fonte e o substrato e/ou entre o dreno e o substrato, desviando a corrente de dreno (ou parte dela) em direção ao substrato, degradando o funcionamento do transistor. Sabendo que a profundidade de difusão dos dopantes depende do tempo de recozimento, se procura elevar a amostra às altas temperaturas necessárias para eliminar os defeitos da implantação durante tempos muito curtos, da ordem de segundos ou mili-segundos, para que o perfil de dopantes seja minimamente alterado, no processo que é referido como *diffusion-less annealing*, ou recozimento sem difusão.

Para dispositivos antigos (junções com mais de 150 nm de profundidade) os recozimentos eram feitos em fornos convencionais, nos quais a temperatura de recozimento era ajustada, as lâminas eram introduzidas e lá ficavam por alguns minutos até serem retiradas. Com a redução da profundidade das junções os tempos de recozimento também foram sendo reduzidos até chegar à ordem de alguns segundos, no chamado RTA. Nesse processo, tanto a taxa de aquecimento quanto a taxa de resfriamento da amostra são importantes para que a amostra permaneça somente o mínimo tempo necessário em alta temperatura. Contudo, para os dispositivos mais modernos os tempos característicos do RTA já não são mais suficientemente curtos. As taxas de aquecimento e resfriamento são muito baixas devido a dois fatores principais: (i) a inércia térmica das lâmpadas que fazem o aquecimento e (ii) durante o recozimento toda a lâmina é aquecida sendo que tanto o aquecimento quanto o resfriamento dependem da taxa com a qual a lâmina absorve ou dissipa a energia. Ambas taxas são lentas para as exigências atuais. Como alternativa ao RTA foi proposto o recozimento a laser (LTA, *Laser Thermal Annealing*). Um feixe de laser de alta potência era varrido sobre a lâmina fazendo o recozimento nas regiões por onde passava. A potência do laser podia ser ajustada para que ele fundisse ou não a superfície da lâmina. As vantagens eram os curtíssimos tempos de recozimento (da ordem de nano-segundos) e os perfis abruptos obtidos, com alta ativação. Como apenas a superfície da lâmina era aquecida, o resfriamento também era muito rápido. As maiores desvantagens eram a alta taxa de desativação dos dopantes em etapas térmicas posteriores (colocação de contatos, deposição de dielétricos para isolamento de linhas metálicas de interconexão, etc.), a quantidade de defeitos residuais nas laterais da trajetória feita pelo feixe durante a varredura e o fato de ser um processo lento que não atraiu o interesse das indústrias do setor [9].

Outra alternativa foi então proposta, o fRTA que é uma evolução do RTA [9]. O processo consiste em usar um forno de RTA para aquecer a lâmina até uma temperatura intermediária na faixa de 800-900 °C, então é acionada uma lâmpada de arco de alta potência localizada acima da superfície da lâmina que a aquece a temperaturas de até mais de 1300 °C. Como a constante de tempo térmica da lâmpada é da ordem de 1 ms e da lâmina é de 10-20 ms, o resultado é que apenas a superfície da amostra é aquecida a essas temperaturas tão elevadas, enquanto o resto da lâmina se mantém à temperatura intermediária. Isso permite a obtenção de taxas de aquecimento e resfriamento da ordem de  $10^3$  °C/ms, que é muito superior aos 300 °C/s do RTA. Outra vantagem é que ao atingir temperaturas tão altas a ativação de dopantes também aumenta, pois a solubilidade sólida dos dopantes é maior em temperaturas maiores e como o resfriamento é muito rápido, eles ficam aprisionados em estados substitucionais metaestáveis onde estão eletricamente ativos. Parte destes dopantes acabam sendo desativados em recozimentos posteriores, assim como no LTA, porém a taxa de desativação é menor no fRTA. O mesmo fenômeno ocorre no RTA, porém com níveis de ativação mais baixos. As vantagens desse método são a possibilidade de processar a lâmina inteira de uma vez (sem fazer varredura de feixe sobre a superfície), o baixo nível de defeitos residuais e a facilidade de integração com os processos já existentes. A desvantagem é que isto é uma solução temporária e os tempos característicos do fRTA,

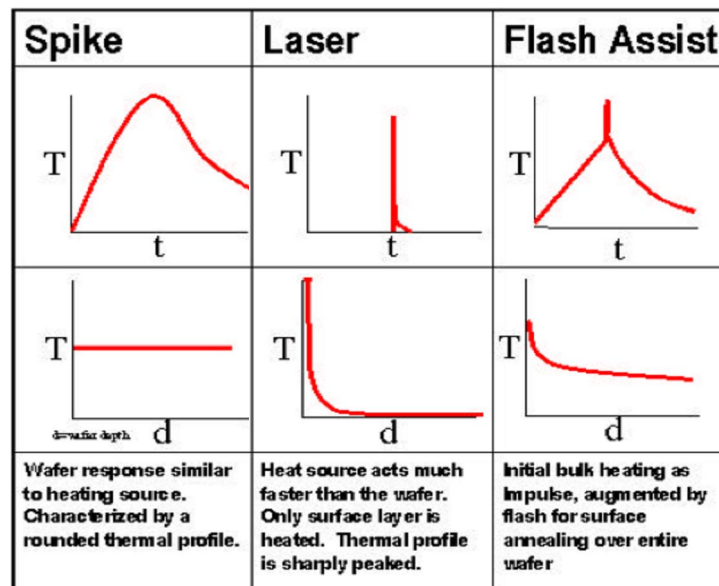


Figura 1.4. Comparação entre *spike* (RTA), LTA e fRTA. Na linha superior são mostradas as temperaturas (T) atingidas em função do tempo de processo (t). Na linha inferior são mostrados os perfis de temperatura em função da profundidade (d) da lâmina. Adaptado de [9].

que se mostraram úteis para dispositivos atuais, podem não servir para futuras gerações de transistores [9]. A Figura 1.4 apresenta uma comparação entre diferentes processos de recozimento, sendo eles, o *spike* (ou RTA), LTA e fRTA. Na linha superior é mostrada a temperatura atingida em função do tempo e na linha inferior o perfil de temperatura em função da profundidade da lâmina.

No entanto, o fenômeno da *Transient Enhanced Diffusion* (TED) [10], que consiste numa difusão extremamente rápida que ocorre nos instantes iniciais do recozimento e é causada pela interação dos dopantes implantados com os defeitos gerados durante a implantação, principalmente intersticiais, pode trazer dificuldades para obtenção de controle sobre perfis rasos. Até pouco tempo atrás a TED era um problema quase exclusivo do boro (podendo aumentar a difusividade em até duas ordens de grandeza [11]) como mostra a Figura 1.5. Na Figura são apresentados 4 perfis de boro: uma simulação de boro implantado em substrato amorfo ( $\alpha$ ), uma medida experimental do perfil de boro implantado em substrato cristalino sem recozimento (X) e 2 perfis após recozimento a 1000 °C, um durante 3 s e ou outro por 10 s. No perfil X já se percebe o

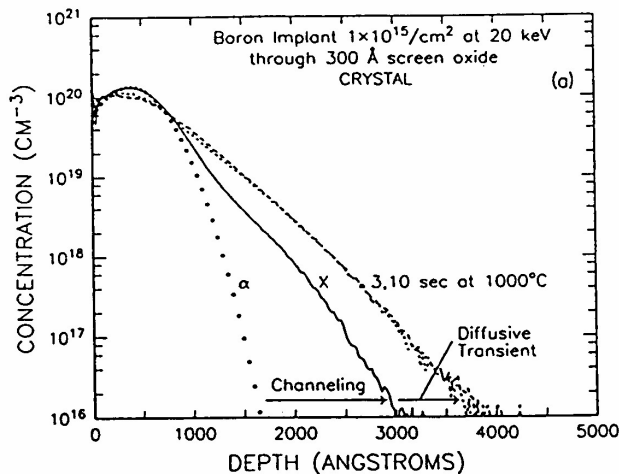


Figura 1.5. TED do boro após implantação. O perfil do boro após 3 ou 10 segundos de recozimento é praticamente o mesmo, mostrando que a difusão anômala ocorre apenas no início do recozimento. Sedgwick [10]

aumento da profundidade do perfil devido à canalização sofrida pelo boro durante a implantação. Comparando os perfis recozidos com o perfil X nota-se claramente que após 3 s de recozimento houve grande difusão e que após 10 s de recozimento o perfil não sofreu praticamente nenhuma alteração em relação ao perfil de boro recozido por 3 s. Estes dados evidenciam que a difusão mais pronunciada do boro ocorreu nos instantes iniciais do recozimento, juntamente com a recuperação dos defeitos cristalinos criados

durante a implantação, que acarretam grande fluxo de intersticiais que carregam consigo o boro e causam o aumento da sua difusividade.

Com a redução da profundidade das junções abaixo de 100 nm, os efeitos da TED em dopantes como o arsênio, que antes eram desprezados, também passaram a ser preocupantes. Porém, a difusão do As é mais complicada do que a do boro. Enquanto que o boro difunde exclusivamente auxiliado por intersticiais, o arsênio pode difundir através de intersticiais e vacâncias, dependendo das circunstâncias. Nesse contexto, a palavra “circunstâncias” significa concentração de As, concentração de defeitos, temperatura e tempo de recozimento, formação de clusters As-vacância ou precipitados AsSi, interface amorfo-cristalina e diferentes combinações desses fatores. Ou seja, é um processo bastante complexo. Existe também o fato de que as doses de interesse do As são altas, de modo que a concentração do dopante atinge valores para os quais a difusão é influenciada pela posição do nível de Fermi [12], ou seja, é função da ativação do dopante. Portanto, é difícil, ao se calcular os coeficientes de difusividade, separar com confiabilidade qual é a contribuição de cada um dos fatores. No entanto, a formação de precipitados de SiAs ocorre somente para concentrações de As muito elevadas, a partir de  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [13], podendo ser descartada em boa parte dos casos, onde as concentrações são da ordem de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , porém os outros fatores permanecem.

Tradicionalmente, considerava-se que as vacâncias tinham um papel predominante sobre os intersticiais devido à facilidade do As formar clusters com vacâncias ( $\text{As}_n\text{V}_m$ ) e difundir sob a forma de cluster [14, 15]. Mais recentemente, começou-se a atribuir maior importância à presença de intersticiais na difusão do As, principalmente nos estágios iniciais do recozimento. Nesse ponto, os clusters  $\text{As}_n\text{V}_m$  ainda não estão formados e o As difunde por intermédio de intersticiais. Estudos teóricos mostraram que a energia de migração do par As-intersticial (0,4 eV) [16] é menor do que a do cluster  $\text{As}_n\text{V}_m$  (0,9 eV) [15] e também que a recombinação dos clusters  $\text{As}_n\text{V}_m$  com intersticiais é energeticamente favorável, reduzindo a concentração destes clusters. Contudo, para que isso ocorra é preciso que exista excesso de intersticiais à disposição, o que geralmente ocorre após as implantações iônicas. Em outras palavras, a TED do As se deve aos intersticiais, porém a sua difusão em condições normais (quando não existe excesso de defeitos pontuais da implantação) é dominada pelas vacâncias através dos clusters  $\text{As}_n\text{V}_m$ . Na realidade, em situações onde há excesso de intersticiais, a presença dos clusters  $\text{As}_n\text{V}_m$  atua até mesmo como retardador da difusão, devido à sua maior energia de migração e por absorver os intersticiais através de recombinação.

Como se percebe, o comportamento dos dopantes (tanto a difusão quanto a ativação elétrica) é fortemente influenciado pela presença de defeitos. O uso destes defeitos para controlar o comportamento de dopantes é chamado de engenharia de defeitos, e tem sido estudada para uso em conjunto principalmente com a implantação iônica. Os primeiros trabalhos em engenharia de defeitos estavam relacionados a implantações de amorfização do substrato realizadas anteriormente a implantações de boro. Essas implantações permitiam melhor controle do perfil do boro implantado, evitando a canalização e a TED. Trabalhos mais recentes têm substituído camadas amorfizadas por camadas com alta concentração de vacâncias ou combinações destas duas técnicas. As vacâncias são introduzidas de maneira controlada para que se obtenham as propriedades desejadas dos dopantes [17, 18]. Em geral, em substratos de silício, as vacâncias são geradas por implantação de íons de Si para eliminar possíveis efeitos químicos, pois a concentração de vacâncias geradas também está relacionada ao íon utilizado. Os íons implantados transferem momentum para os átomos do substrato empurrando-os para dentro da amostra. Assim sendo, ocorre uma separação espacial de intersticiais e vacâncias, sendo que a região mais próxima da superfície fica com falta de átomos na sua estrutura cristalina, ou seja, excesso de vacâncias. A profundidade da camada com vacâncias e a concentração das mesmas pode ser controlada através da escolha dos parâmetros da implantação de  $\text{Si}^+$ , como dose e energia. A grande maioria dos trabalhos de engenharia de defeitos usa o boro como dopante. Alguns poucos estudos são feitos com As, mas em geral procuram apenas entender os mecanismos da TED e não tratam de outras propriedades, como a ativação elétrica, como é feito para o boro. Em trabalhos realizados com boro [17, 18] obteve-se redução da difusividade e aumento da ativação elétrica em camadas com excesso de vacâncias em comparação ao Si comum. Em [17] foram feitos estudos da influência da implantação de Si em substratos do tipo *Silicon-On-Insulator* (SOI, ver página 22) posteriormente dopados com boro. O  $\text{Si}^+$  era implantado com alta energia para que ficasse confinado na região abaixo do óxido enterrado do SOI. As vacâncias, por sua vez, ficavam confinadas à camada de Si superficial do SOI, isoladas pelo óxido enterrado do resto do substrato. O boro era então implantado na região com alta concentração de vacâncias e diferentes recozimentos eram realizados. Os resultados mostraram que aumentando a dose de Si implantado, o que corresponde a aumentar a concentração de vacâncias, a resistência de folha da camada implantada com boro diminui, para um mesmo regime de recozimento (Figura 1.6).

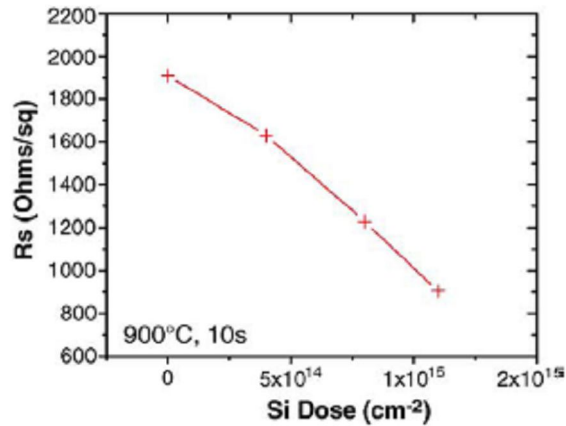


Figura 1.6. Aumentando a dose de Si implantado, o que corresponde a aumentar a concentração de vacâncias, ocorre uma redução da resistência de folha da camada dopada com boro. [17]

Além disso, para uma concentração de vacâncias fixa (dose de Si de  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ), foram feitos diversos recozimentos em temperaturas na faixa de 700 a 1000 °C e observou-se que a ativação elétrica do boro nas amostras com vacâncias atingiu valores maiores do que nas amostras de silício sem vacâncias, como mostra a Figura 1.7.

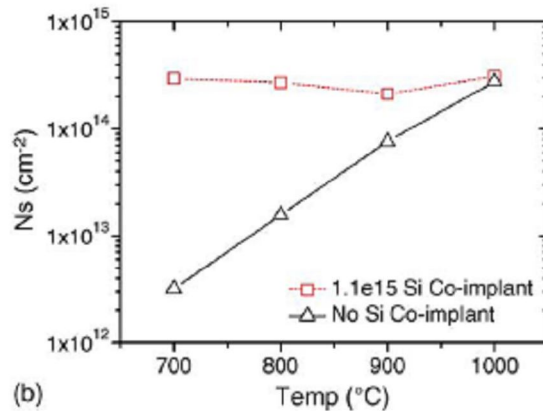


Figura 1.7. Ativação elétrica do boro em amostras com e sem vacâncias após recozimento em diferentes temperaturas por 10 s. [17]

Saho *et al.* [18] investigaram a difusividade do boro em amostras com e sem engenharia de defeitos (*point-defect engineering*, PDE). Os defeitos utilizados eram vacâncias. As amostras foram preparadas por *Molecular Beam Epitaxy* (MBE) com uma série de camadas muito finas dopadas com boro, chamadas de dopagem delta pela semelhança da sua forma com a representação gráfica da função matemática delta de Dirac, e em seguida feitas implantações de Si. Uma das implantações de Si foi feita com

baixa energia (40 keV,  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ,  $R_p \approx 0,06 \text{ }\mu\text{m}$ ) para criar intersticiais na região dopada com boro mais próxima da superfície e aumentar a TED. As outras implantações de Si foram com energia de 1 MeV ( $R_p \approx 1,13 \text{ }\mu\text{m}$ ) e dose de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  para gerar as vacâncias que cobriam todas as camadas de boro. A Figura 1.8 resume os resultados obtidos. Em (a) são mostrados os perfis de boro antes e depois dos recozimentos de 30

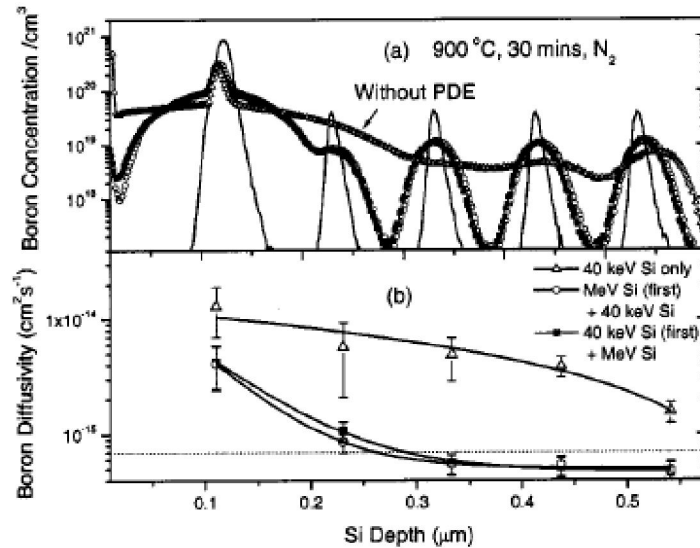


Figura 1.8. (a) Perfis de boro antes e depois do recozimento em amostras com e sem PDE. (b) Difusividade do boro em amostras com diferentes implantações de Si. [18]

minutos a 900 °C. Nas amostras onde não foi feita PDE as camadas de boro chegaram a se encontrar e formar uma única camada dopada extensa enquanto que nas amostras com vacâncias a difusão do boro sofreu uma forte redução. Em (b) são mostrados os valores da difusividade do boro calculados para cada uma das camadas mostradas em (a). A amostra que recebeu apenas a implantação de Si de 40 keV apresentou enorme difusividade devido a TED. Nas amostras que receberam duas implantações de Si, de 40 keV e 1 MeV, a difusividade foi bastante reduzida, sendo que as vacâncias criadas pela implantação de 1 MeV foram suficientes inclusive para anular a TED provocada pela implantação de Si de 40 keV. A ordem em que as implantações de Si foram feitas não alterou os resultados.

Quanto ao As, a Figura 1.9, adaptada de [19], deixa bastante claro os efeitos dos intersticiais e das vacâncias sobre a sua difusividade nos instantes iniciais de recozimento. Neste trabalho, o As foi implantado a uma dose de  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  com energia de 5 keV em amostras de Si e SOI. Em seguida foi feito um recozimento a 1025 °C por 10 s para remover os danos da implantação do As. O passo seguinte foi

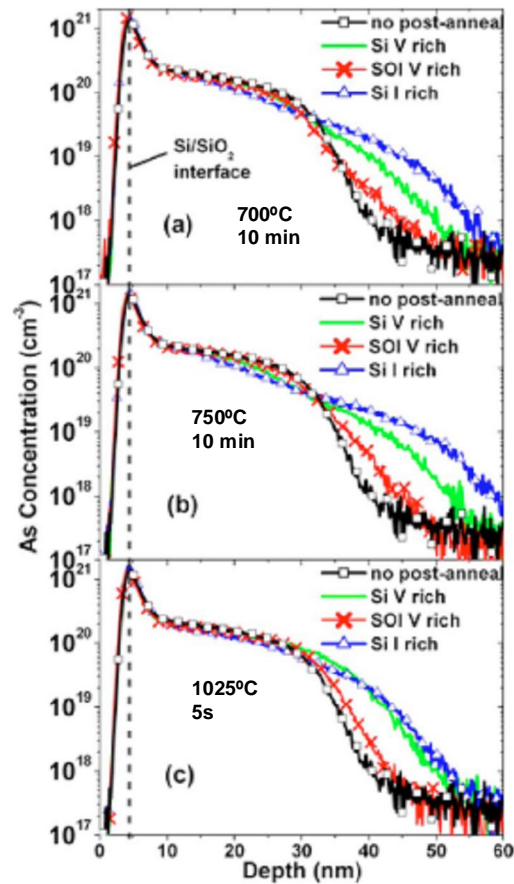


Figura 1.9. Efeitos de intersticiais e vacâncias sobre a difusividade do As durante recozimentos em diferentes temperaturas, (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 1025 °C. Adaptada de [19].

implantação de Si<sup>+</sup> para gerar excesso de vacâncias ou intersticiais na região dopada com As (dependendo da energia da implantação do Si<sup>+</sup>), tanto no Si quanto no SOI. No SOI, as vacâncias ficam no filme de Si superficial e estão isoladas dos intersticiais do substrato pelo BOX (ver Figura 1.10), impedindo que ocorra a aniquilação das mesmas, da mesma forma que foi feito num dos experimentos com boro descrito anteriormente. Já no Si, não há nada que impeça a recombinação das vacâncias e intersticiais, dependendo apenas das condições de temperatura a que as amostras serão submetidas. Este processo resultou em 3 tipos de amostras: Si com excesso de intersticiais (Si I rich), Si com excesso de vacâncias (Si V rich) e SOI com excesso de vacâncias (SOI V rich). Essas amostras passaram por um segundo recozimento, desta vez para avaliar os efeitos dos defeitos sobre os dopantes. Três regimes de recozimento foram usados: 700 °C, 10 min; 750 °C, 10 min; 1025 °C, 5 s. Uma amostra de Si usada como referência (chamada de *no post-anneal*) recebeu apenas a implantação de As e passou pelo primeiro recozimento da implantação do As, não recebendo a implantação de Si e nem o



segundo recozimento. Na figura observa-se que nos recozimentos em baixa temperatura (700 e 750 °C), onde há pouca recombinação entre intersticiais e vacâncias no Si, a difusividade do As foi menor quanto maior a concentração de vacâncias, sendo que no SOI houve muito pouca difusão e a alteração do perfil foi pequena em relação à amostra de referência. Já no recozimento em alta temperatura (1025 °C) houve aniquilação de vacâncias e intersticiais nas amostras de Si e, portanto, não houve efeitos dos defeitos pontuais sobre o As. No SOI, onde as vacâncias sobrevivem, novamente se observa uma forte redução da difusividade.

de Souza *et al.*, em trabalhos que serviram de base para a preparação das amostras utilizadas nas medidas feitas para esta tese, estudaram camadas de defeitos geradas pela implantação de diferentes íons [20, 21]. Nestes estudos, a variação do parâmetro de rede na direção perpendicular à superfície  $(\Delta d/d)_{\perp}$  da camada superficial de cada amostra implantada foi medida por difração de raios-X. As variações detectadas foram sempre negativas, o que significa uma compressão dos planos cristalinos, e foram atribuídas à presença de vacâncias. As amostras foram implantadas com diferentes doses de  $O^{+}$ ,  $N^{+}$ ,  $Ne^{+}$  ou  $Mg^{+}$  com diferentes energias e em temperaturas entre 200 e 600 °C. Esta é a temperatura na qual a amostra era mantida durante a implantação. Não se trata de recozimento. Os resultados mostraram que todos os parâmetros afetaram a concentração de vacâncias. Mesmo quando a implantação de diferentes íons havia sido projetada para resultar em perfis de defeitos semelhantes, diferenças puderam ser observadas em função da temperatura. As análises mostraram que as implantações de nitrogênio provocaram maior variação do parâmetro de rede do que as de oxigênio, utilizando as mesmas doses e temperaturas de implantação, levando à conclusão que o nitrogênio gerou uma concentração maior de vacâncias do que o oxigênio, apesar de sua massa ser menor. Estes dados estão de acordo com outros trabalhos [22] que mostram que a presença de nitrogênio no silício causa um aumento na densidade de pequenos aglomerados de vacâncias devido à formação de complexos nitrogênio-vacância. Também foi mostrado que cristais de Si dopados com nitrogênio durante o crescimento apresentam excesso de vacâncias sob a forma de pequenos complexos  $N_2V_2$  [23].

A engenharia de defeitos pode ter uma outra aplicação além de proporcionar maior controle dos perfis de dopantes já utilizados. Ela pode ser usada como tentativa para introduzir novos dopantes à tecnologia do silício. Atualmente as SDE dos MOSFETs são dopadas com boro (tipo p) ou arsênio (tipo n). A escolha desses dopantes se deve aos altos percentuais de ativação elétrica que se obtêm, próximos de 100%. O boro é um

elemento leve o que exige que a energia de implantação seja muito baixa para que ele seja implantado a profundidades pequenas. Ele também apresenta problemas relacionados à difusão (TED) durante o recozimento feito após a implantação. O caso do arsênio não é tão crítico, mas já está se tornando problemático devido às baixas profundidades de junções exigidas para os MOSFETs de última geração. Uma opção a esses dopantes seria o uso de outros dopantes mais pesados, como o gálio ou índio para substituir o boro e o antimônio ou bismuto para substituir o arsênio. No entanto, muito poucos trabalhos de engenharia de defeitos com esses dopantes foram realizados. A Tabela 1.2 apresenta dados de interesse tecnológico a respeito de cada um dos dopantes. A primeira vantagem é a própria massa desses elementos candidatos a substitutos, que, por ser maior, faz que a profundidade alcançada durante a implantação iônica seja menor do que a dos elementos mais leves para uma mesma energia de implantação, facilitando a obtenção de perfis rasos. Além da profundidade ser menor, a largura do perfil gaussiano também é menor, permitindo a obtenção de um perfil mais abrupto. Outra vantagem, no caso do antimônio e do bismuto sobre o arsênio, é a difusividade menor fazendo que os perfis sofram menos alterações durante tratamentos térmicos, mesmo a temperaturas em torno de 1000°C. No caso do gálio e do índio, em relação ao boro, as difusividades têm valores próximos. Além disso, tanto o gálio quanto o índio têm extrema facilidade de difundir para fora do silício [24, 25, 26], mesmo quando existe uma camada de óxido de silício na superfície. Esses dopantes atravessam o óxido e são perdidos na atmosfera. A perda de índio é controlada apenas pelo fluxo de átomos que chega à superfície, ou seja, para evitar que eles evaporem é preciso impedir que eles cheguem à superfície. No entanto, a maior desvantagem, e que é a principal razão pela qual esses dopantes mais pesados ainda não foram incorporados à tecnologia, é a sua baixa solubilidade no Si. Por este motivo, dopantes como índio e antimônio têm sido usado apenas para dopagens de *halo* (ver Figura 1.1(b)) ou de ajuste de  $V_T$  [27], que são dopagens baixas (da ordem de  $10^{17}$ - $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>, o que está dentro da faixa de solubilidade desses elementos) feitas para ajustar a concentração de dopantes próximas às SDE e no canal do transistor e assim ajustar o funcionamento do dispositivo e eliminar o risco do efeito *punchthrough* [3] abaixo do canal. A energia de ionização do índio (distância da banda de valência do Si) é consideravelmente alta quando comparada aos outros dopantes, o que dificulta a sua ativação elétrica. Para contornar este problema, embora apenas parcialmente, se introduz carbono para que se formem complexos In-C, cuja energia de ionização é de 0,111 eV, mais baixa que os 0,160 eV do In puro, e permite

melhorar a ativação elétrica [28, 29, 30]. O caso menos promissor é o do bismuto, cuja solubilidade é extremamente baixa, o que o torna inviável para aplicações eletrônicas no silício utilizando os métodos conhecidos.

Tabela 1.2. Propriedades de interesse tecnológico de alguns dopantes do Si.

Dopante (tipo)	Massa (u.m.a.)	Difusividade a 1000 °C (cm <sup>2</sup> /s)	Limite de solubilidade sólida a 1000 °C (cm <sup>-3</sup> )	Distância da banda de valência (eV) [5]	Distância da banda de condução (eV) [5]
B (p)	10.8	1.5x10 <sup>-14</sup> [31]	2x10 <sup>20</sup> [31]	0,045	-
Ga (p)	69.7	8x10 <sup>-14</sup> [31]	3x10 <sup>19</sup> [31]	0,072	-
In (p)	114.8	1x10 <sup>-14</sup> [11]	1.6x10 <sup>18</sup> [32]	0,160	-
As (n)	74.9	2x10 <sup>-15</sup> [33]	2x10 <sup>21</sup> [32]	-	0,054
Sb (n)	121.76	1x10 <sup>-15</sup> [11]	5x10 <sup>19</sup> [32]	-	0,039
Bi (n)	208.98	2x10 <sup>-16</sup> [11]	8x10 <sup>17</sup> * [34]	-	0,069

\* a 1300 °C

No entanto, os avanços alcançados em termos de desempenho não vieram somente à custa da miniaturização. Houve também modificações importantes no substrato e que devem continuar ocorrendo. As mudanças mais importantes são o uso de SOI e substratos tensionados (com SiGe) [4]. O SOI é composto por uma lâmina de silício com uma camada de material isolante enterrada, como mostra a Figura 1.10. O isolante mais

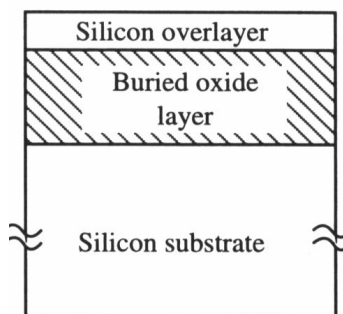


Figura 1.10. Estrutura SOI contendo uma camada de óxido de silício enterrada (BOX).

utilizado é o dióxido de silício, que recebe a denominação BOX (*Buried OXide*), pela sua compatibilidade com a tecnologia do silício e com o próprio silício. As espessuras do filme superficial de silício e do BOX podem variar de acordo com o método de

fabricação. O SOI apresenta várias vantagens em relação ao substrato de Si *bulk*. A isolamento de dispositivos construídos sobre uma lâmina SOI é extremamente simplificada, pois é feita apenas removendo todo o silício localizado entre os dispositivos até atingir o BOX e preenchendo o local com material isolante. Também não há necessidade de se fazer poços para a construção de transistores com canal de mesmo tipo que o substrato, como mostra a Figura 1.11. Essas duas diferenças, além de simplificarem o processo de fabricação pela ausência dos poços e das trincheiras de isolamento, permitem que se possam construir os dispositivos mais próximos uns dos outros e também eliminam o *latch-up*, que consiste no acionamento indesejado de algum dispositivo parasita, como o transistor NPN formado pelo dreno do *n*-MOSFET, o substrato *p* e o poço *n* da Figura 1.11(a), que no SOI simplesmente não existe. Na fonte e no dreno, que se estendem até o BOX, apenas uma das suas laterais (lado que está em contato com o canal) fica sendo realmente uma junção p-n, o que reduz a área das junções quando comparadas ao Si *bulk*. O resultado disto é uma redução nas capacitâncias parasitas e, por conseqüência, redução nos tempos de atraso e na dissipação de potência do circuito. Na prática isto permite que, para uma certa tecnologia (determinada pelo comprimento de canal dos transistores), se possa construir circuitos muito mais densos e rápidos em SOI do que em Si.

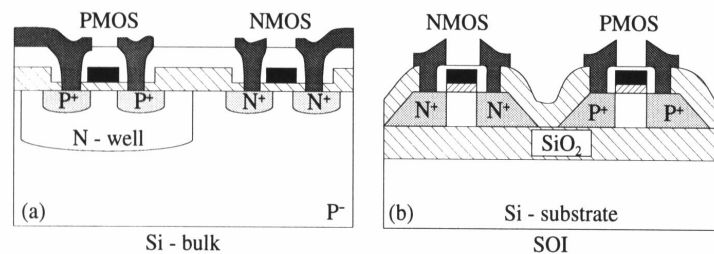


Figura 1.11. (a) dispositivos construídos em Si *bulk* e (b) em SOI. O substrato SOI permite processos mais simples e evita surgimento de dispositivos parasitas como acontece no Si *bulk*.

Existem diversos métodos para se fabricar um substrato SOI e dentre eles o SIMOX (*Separation by IMplanted OXygen*) tem sido considerado um dos mais promissores. O processo de fabricação é bastante simples sendo formado basicamente por duas etapas: (1) implantação de altas doses de oxigênio e (2) longos tratamentos térmicos em altas temperaturas para sintetizar o óxido de silício estequiométrico enterrado e recuperar a qualidade cristalina do filme de silício danificado pela implantação. Estas duas etapas oferecem várias possibilidades, como variações na dose, energia e temperatura da implantação e variações na temperatura e tempo de recozimento. Estas variações nos

parâmetros do processo resultam em diferenças nas espessuras do filme de Si, do BOX e na qualidade do material. Os defeitos dominantes no SIMOX são as discordâncias, mas outros tipos de defeitos presentes na camada SOI são as vacâncias criadas durante a implantação do oxigênio, que mesmo após os recozimentos continuam existindo [35, 36], sob a forma de complexos estáveis. Apesar de estarem presentes, elas não provocam tensionamento mecânico do filme de silício e, em geral, se encontram adjacentes a precipitados de oxigênio.

Em resumo, o controle dos perfis de dopantes é de extrema importância. Diversas técnicas estão sendo empregadas em conjunto: aperfeiçoamento dos sistemas de implantação e recozimento, engenharia de defeitos, novos substratos, etc. e o futuro está aberto. A indústria demonstra certa preferência por algumas técnicas, mas a verdadeira preferência é para a técnica que, seja ela qual for, der maior competitividade. Para isso, deve atender a requisitos de capacidade de produção em grande escala, com excelente nível de qualidade e, se possível, mas não necessariamente, ser compatível com os processos atuais para reduzir custos de transferência de tecnologia.

O texto deste trabalho está dividido em 7 capítulos. O primeiro capítulo foi esta introdução que tem por objetivo situar o tema estudado nesta pesquisa no mundo prático real. O próximo capítulo apresentará os objetivos da tese e descreve a preparação das amostras. O capítulo 3 descreve as técnicas experimentais utilizadas na preparação das amostras e nas análises, explicando seus princípios físicos e como interpretar os dados apresentados. O capítulo seguinte apresenta os resultados e sua discussão. Após os resultados são apresentadas as conclusões. O sexto são as referências bibliográficas e o sétimo traz as publicações do autor.

## 2. Objetivo do trabalho e preparação das amostras

### 2.1 Objetivo

O objetivo desta tese é estudar a ativação elétrica e a redistribuição de dopantes em substratos de Si sob o efeito de excesso de vacâncias. Estas mesmas propriedades foram analisadas em amostras de Si sem vacâncias (melhor dito, com concentração de equilíbrio térmico de vacâncias) e SIMOX.

Nós investigamos os efeitos das vacâncias sobre os seguintes dopantes: Ga e In (tipo p) e As e Sb (tipo n). A intenção, quanto aos dopantes tipo p, era de se obter resultados que permitam que esses dopantes possam ser usados como substitutos do boro. Sabendo que o Ga e o In difundem com muita facilidade no Si e possuem baixa solubilidade, procuramos, através do uso de vacâncias, reduzir a difusividade e aumentar a solubilidade, uma vez que resultados semelhantes foram obtidos com o boro. Quanto aos dopantes tipo n, no caso do As, o desafio era reduzir a difusividade e a acumulação na interface com o óxido superficial sem afetar a ativação elétrica, que já apresenta valores em torno de 100%. Já o Sb apresenta baixa difusividade, porém sua ativação também é baixa. O papel das vacâncias seria o de facilitar a incorporação do dopante à rede cristalina através da presença desses espaços vazios no cristal e, assim, aumentar a sua ativação elétrica.

Como o uso de vacâncias para engenharia de defeitos é bastante comum, decidimos ampliar o estudo para analisar não somente os efeitos das vacâncias sobre os dopantes, mas também os efeitos dos íons usados para gerá-las por implantação iônica. Os íons escolhidos para os experimentos foram o oxigênio e o nitrogênio. A escolha do oxigênio se deve ao fato dele ser o íon usado no processo de fabricação do SIMOX e desta forma podemos analisar se certas diferenças de comportamento do As observadas no SIMOX em relação ao Si [37, 38] estão ligadas apenas à presença de defeitos ou também ao fato destes defeitos terem sido gerados por uma implantação de oxigênio. Já o nitrogênio foi escolhido para servir de comparação ao oxigênio e também, como já foi discutido anteriormente, por criar uma concentração de vacâncias maior do que o oxigênio em condições semelhantes de implantação. Segundo o procedimento estudado [20, 21], implantações de altas doses de oxigênio ou nitrogênio feitas em alta temperatura resultam numa redução da distância entre os planos cristalinos (na direção normal à

superfície do cristal) da camada superficial do Si. Essa redução da distância interplanar é atribuída à presença de alta concentração de vacâncias naquela região da amostra. Devido à amplitude da redução da distância interplanar ( $\Delta d/d$ ) obtida no processo usado neste trabalho, a concentração de vacâncias é estimada em aproximadamente  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  numa camada que se estende até 150 nm de profundidade a partir da superfície. Já no SIMOX as vacâncias são detectadas através de outras técnicas, geralmente aniquilação de prótons [35, 36], pois sua concentração é baixa e sua presença não acarreta alterações na rede cristalina e, portanto, não podem ser medidas por difração de raios-X.

## 2.2 Preparação das amostras

Para os experimentos deste trabalho foram preparados 4 tipos de substratos (identificados pelos nomes entre parênteses) para cada dopante estudado:

1. **SIMOX *standard* (X)**: 200 nm de Si cristalino (100) sobre 400 nm de SiO<sub>2</sub> (BOX). O óxido enterrado é formado por uma implantação de  $1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  de O<sup>+</sup>, 190 keV, a 600 °C seguido de um recozimento a 1320 °C em Ar + 1-2% O<sub>2</sub>, por 6 h. A camada de Si superficial resultante é mono-cristalina e segue a mesma orientação do substrato abaixo do BOX. Ela contém pequeno excesso de vacâncias sob forma de complexos que envolvem 4 a 6 vacâncias em média [36]. Esses complexos são bastante estáveis e possuem baixa mobilidade nas temperaturas usadas em nossos experimentos. As lâminas foram recebidas como doações da IBM, não foram produzidas aqui. Todas eram tipo n, com resistividade de 20  $\Omega \cdot \text{cm}$ .
2. **Si *bulk* (Si)**: Si (100) sem pré-implantações, para servir como referência. Para os dopantes tipo p o substrato era tipo n e vice-versa, sendo que as resistividades eram de 1-20  $\Omega \cdot \text{cm}$  para ambos os tipos.
3. **Si pré-implantado com oxigênio (Q)**: Si (100) com uma implantação de O<sup>+</sup> a uma dose de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  com energia de 120 keV a 400 °C. As vacâncias criadas neste processo estão sob forma de defeitos pontuais, pois são defeitos de implantação e não foram recozidas. A alta temperatura na pré-implantação é usada para aumentar a separação entre vacâncias e intersticiais e criar com mais eficiência a camada superficial de vacâncias. As lâminas iniciais eram as mesmas descritas no item 2. Si *bulk*.

4. **Si pré-implantado com nitrogênio (N)**: semelhante à amostra O, porém com pré-implantação de nitrogênio ao invés de oxigênio. As amostras implantadas com nitrogênio apresentam maior concentração de vacâncias. Por este motivo, será verificado se essa diferente concentração de vacâncias exerce algum efeito sobre os dopantes que serão implantados e posteriormente recozidos, em comparação à amostra O. As lâminas iniciais eram as mesmas descritas no item 2. Si *bulk*.

Depois de preparados os substratos, foram feitas as implantações dos dopantes. Foram utilizados quatro dopantes: As, Sb, Ga e In. A dose e energia dessas implantações foram de  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  e 20 keV, respectivamente, para todos os dopantes. Foi implantado um único dopante em cada amostra. Por último foram feitos os recozimentos a 1000 °C por 10 s (RTA) ou por 15 min (FA). É importante notar que as amostras O e N não foram recozidas após as pré-implantações, mas somente após a implantação dos dopantes. As vacâncias estavam, portanto, sob forma de defeitos pontuais, diferente do SIMOX onde elas estão sob forma de complexos devido ao recozimento pelo qual já passaram durante a fabricação do material. Outro ponto importante é que, devido à baixa energia usada na implantação dos dopantes, os mesmos ficam totalmente contidos na camada superficial que possui alta concentração de vacâncias, sendo que o  $R_p$  dessas implantações é de aproximadamente 20 nm, enquanto as vacâncias se estendem até 150 nm de profundidade. A Figura 2.1 apresenta os perfis dos dopantes, do nitrogênio, do oxigênio e das vacâncias geradas nas pré-implantações. Os perfis foram calculados pelo simulador SRIM [39]. Vale ressaltar que a simulação do SRIM não considera a temperatura da implantação, sendo que na simulação a temperatura é de zero Kelvin. Os perfis simulados pelo SRIM dos dopantes, do oxigênio e do nitrogênio apresentam alta acuracidade comparados a perfis medidos experimentalmente, em relação à sua forma e concentração, mesmo para implantações em temperatura ambiente, como já foi demonstrado por inúmeros trabalhos. As grandes diferenças ocorrem na concentração das vacâncias. Segundo o manual do SRIM, aproximadamente 99% dos defeitos (vacâncias e intersticiais) gerados durante a implantação se recombinaem quando a implantação é feita em temperatura ambiente. Portanto, a concentração de vacâncias mostrada na Figura 2.1 não é correta. Como já foi mencionado, o valor da concentração de vacâncias das nossas amostras foi estimado a partir de medidas de difração de raios-X. No entanto, os perfis mostrados são suficientes



para ilustrar as estruturas presentes nas amostras. Como se vê, os perfis de dopantes são bastante rasos e estão totalmente contidos na camada rica em vacâncias. Os perfis de nitrogênio e oxigênio são mais profundos e estão afastados dos dopantes. A Figura 2.2 traz um diagrama esquemático do processo de preparação das amostras.

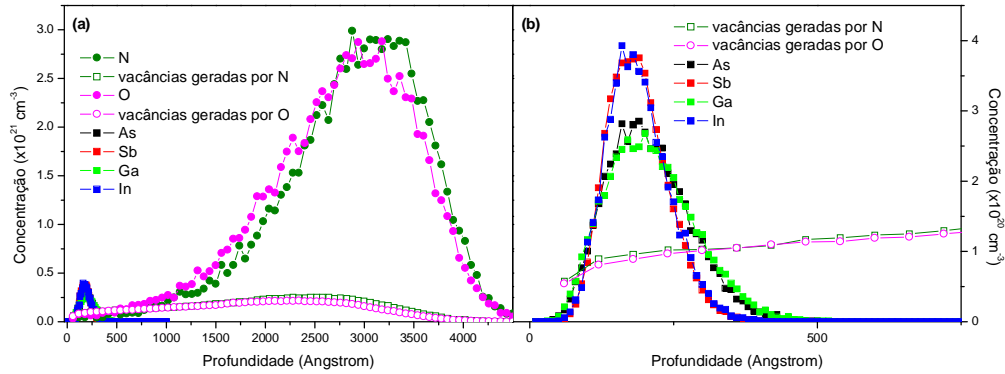


Figura 2.1. Perfis dos dopantes, do oxigênio, do nitrogênio e das vacâncias. Em (a) todos os perfis são mostrados juntos e em (b) é mostrada uma ampliação da região onde os dopantes e as vacâncias se encontram. As concentrações e a forma dos perfis das vacâncias não são precisas, mas servem como ilustração. Os perfis dos dopantes, do oxigênio e do nitrogênio são muito similares aos perfis reais, tanto em concentração quanto em forma.

Para analisar as amostras foram empregadas 2 tipos de técnicas: (1) *Medium Energy Ion Scattering* (MEIS) usado para detectar os perfis de concentração dos dopantes. Tanto os perfis totais quanto os perfis de intersticiais dos dopantes podem ser medidos através desta técnica com resolução em profundidade de até 5 Å para os dopantes com os quais trabalhamos. Utilizando os dados do MEIS foram calculadas as doses retidas, substitucionais e acumuladas na interface com o óxido superficial; (2) medidas elétricas que incluem medidas de resistência de folha e medidas de efeito Hall, que forneceram dados sobre a concentração de portadores de carga e sua mobilidade. Também foram feitas medidas de Hall diferencial para obter os perfis de dopantes ativados.

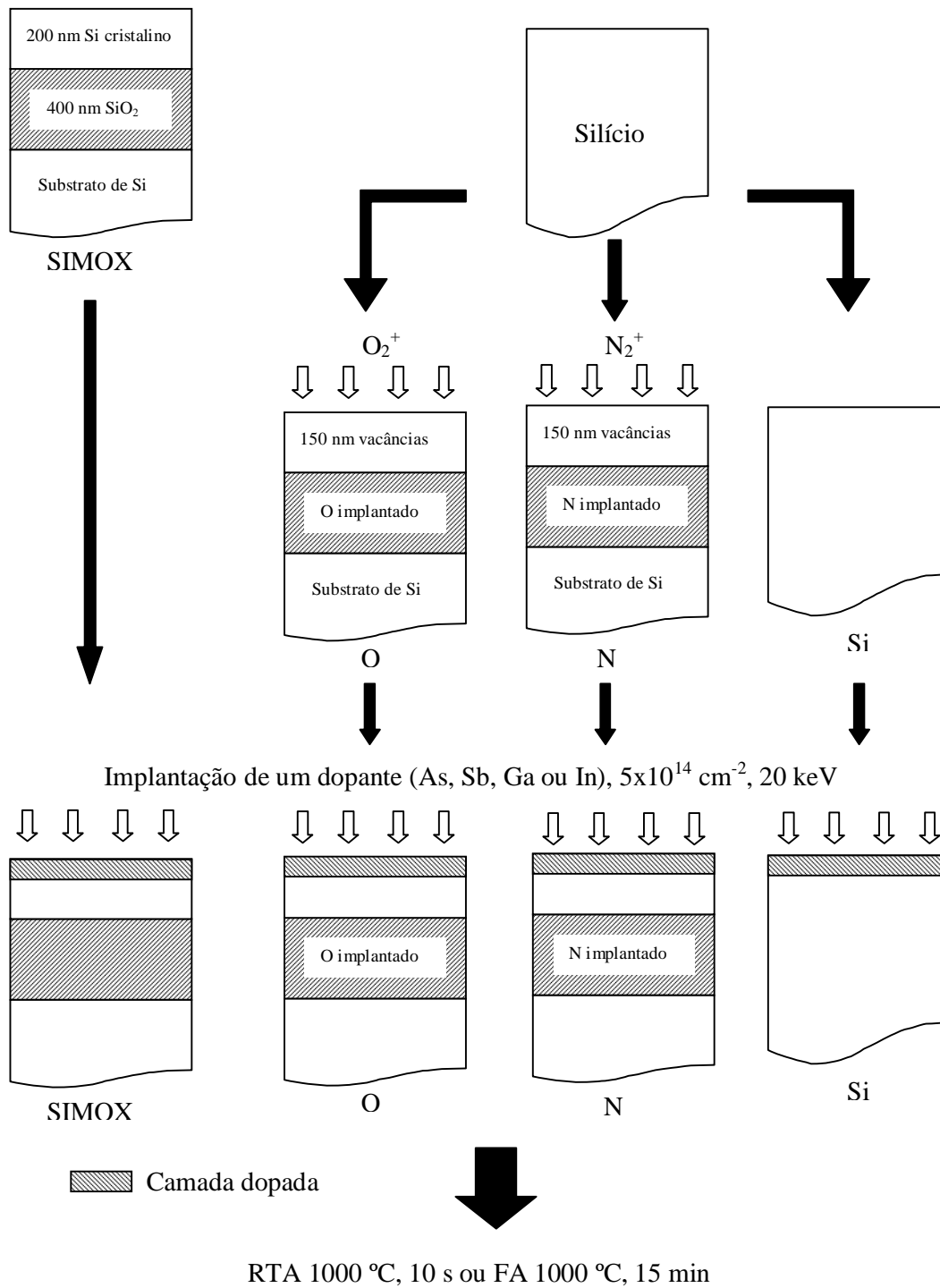


Figura 2.2. Etapas da preparação das amostras. Dois substratos são usados, SIMOX e Si. O Si recebe pré-implantações de O ou N para criar uma camada de vacâncias. Uma amostra de Si fica sem receber essa pré-implantação para servir de referência. Em seguida, são implantados os dopantes (apenas um por amostra) em todas as amostras, inclusive SIMOX e Si. Por último são feitos os recozimentos, RTA ou FA.

## 3. Técnicas experimentais

### 3.1 Implantação iônica

A implantação iônica [31] consiste numa técnica balística usada para introduzir impurezas em amostras de qualquer espécie ou modificar as propriedades das camadas superficiais dos materiais. Na microeletrônica, sua principal utilização se dá na introdução de dopantes em substratos semicondutores como alternativa ao uso da difusão. As principais características desta técnica são:

- Separação de massa, que permite a obtenção de feixes de íons monoenergéticos e de alta pureza, evitando a contaminação das amostras. Isto também permite que a mesma máquina possa ser usada para implantação de diferentes íons.
- Ampla faixa de doses de dopantes pode ser implantada, de  $10^{11}$  a  $10^{18}$  íons por  $\text{cm}^2$ , com controle de cerca de 1-5% da dose absoluta. Já a difusão, nos melhores casos, apresenta controle de 5-10%.
- A implantação pode ser realizada em temperatura ambiente, o que permite o uso de diversos materiais (fotorresiste, alumínio, nitreto de silício) como máscara na produção de circuitos integrados.
- Controle da dose de dopantes e da energia de implantação independentes, o que permite a formação de diversas formas de perfis de dopantes que com a difusão seriam muito difíceis ou até impossíveis de se obter.
- É uma técnica de não-equilíbrio termodinâmico, o que permite introduzir impurezas nos substratos em concentrações bem acima do seu limite de solubilidade.

Existem, no entanto, algumas desvantagens. A principal delas vem do fato de se tratar de uma técnica balística. Sendo assim, os dopantes ao serem implantados criam danos no substrato cristalino, tornando necessário um recozimento posterior para eliminar os defeitos criados.

Durante a implantação, o íon ao penetrar no substrato começa a perder energia à medida que avança dentro do material até atingir o repouso. A perda de energia se dá principalmente por dois mecanismos: por colisões com núcleos de átomos do substrato (chamada de perda de energia nuclear,  $(dE/dx)_n$ ) e por colisões com elétrons dos átomos do substrato (chamada de perda de energia eletrônica,  $(dE/dx)_e$ ). As colisões com os núcleos provocam desvios na trajetória dos íons e deslocamentos dos átomos do

substrato. As colisões eletrônicas transferem energia do íon para os elétrons do material. A perda total de energia dos íons durante sua trajetória dentro do material se dá pela soma das perdas de energia nuclear e eletrônica. Ao final da trajetória, a distância do íon até a superfície é chamada de alcance projetado,  $R_p$ . Devido às colisões sofridas pelos íons e por se tratar de um processo de natureza estatística, nem todos os íons terminarão sua trajetória no mesmo ponto (mesmo  $R_p$ ), havendo então uma variação deste parâmetro, que é chamada de *stragglings*,  $\Delta R_p$ . Ambos estão ilustrados na Figura 3.1. No caso de um substrato amorfo, o perfil de concentração final dos dopantes pode ser aproximado pela gaussiana abaixo [31]:

$$N(x) = \frac{Q_0}{(2\pi)^{1/2} \Delta R_p} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{x - R_p}{\Delta R_p} \right)^2 \right] \quad (3.1)$$

onde  $N(x)$  é a concentração de dopantes em função da profundidade e  $Q_0$  é a dose de implantação.

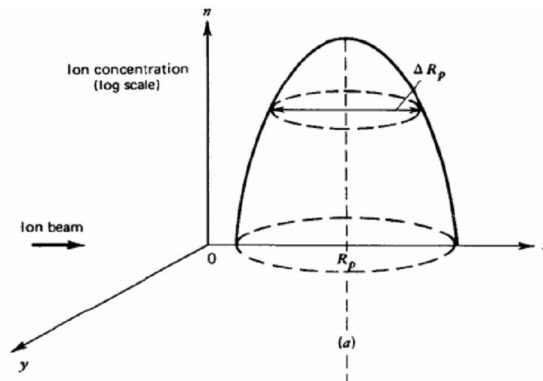


Figura 3.1. Perfil gaussiano de dopantes implantados, ilustrando o alcance projetado,  $R_p$ , e *stragglings*,  $\Delta R_p$ . [31]

O  $\Delta R_p$  serve para determinar com mais precisão a forma final do perfil dos íons implantados. Em alvos cristalinos, o perfil de dopantes pode sofrer desvios em relação ao que é dado pela equação anterior. A razão destes desvios é a possibilidade dos íons se alinharem num eixo cristalino, de modo que sua perda de energia passa a ser somente eletrônica permitindo que eles alcancem profundidades muito maiores no substrato. Esse fenômeno é conhecido como canalização e é responsável pela formação de caudas nos perfis dos íons implantados, como mostra a Figura 3.2. A canalização ocorre principalmente com íons leves (como P e B), que penetram com mais facilidade nos canais. Já os íons pesados (como As) criam mais danos à rede cristalina, bloqueando os canais e impedindo, desta forma, que ocorra a canalização. Na fabricação de circuitos

integrados, especialmente na formação de junções rasas de SDE, procura-se evitar ao máximo a canalização.

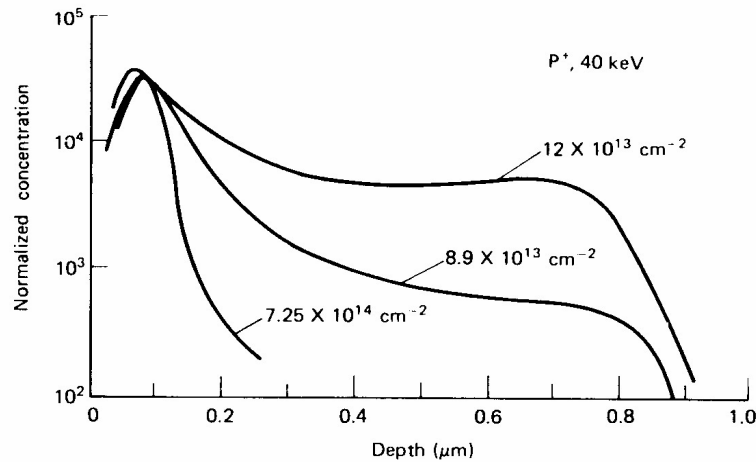


Figura 3.2. Cauda de canalização de íons de fósforo implantados em Si cristalino. O aumento da dose gera mais defeitos e diminui a canalização. [31].

A perda de energia nuclear se dá através de colisões elásticas do íon com os átomos do substrato. Em algumas colisões, a energia transferida é suficientemente grande para arrancar o átomo do seu sítio no substrato, sendo que ele passa a ser um novo projétil que irá colidir com outros átomos e também arrancá-los de seus sítios e assim sucessivamente, formando-se as chamadas cascatas de colisão. Desta maneira são criados os defeitos cristalinos de implantação. A energia necessária para arrancar um átomo de Si do seu sítio é de aproximadamente 15 eV, o que significa que cerca de  $10^3$ - $10^4$  átomos são deslocados por íon incidente, que são implantados, geralmente, com energias na faixa de dezenas a centenas de keV. A forma das cascatas depende da massa do íon incidente. Íons leves transferem pouca energia aos átomos do alvo, arrancando poucos átomos de seus sítios e, mesmo os que são arrancados, possuem pouca energia e, portanto, não poderão arrancar outros átomos de seus sítios. Como resultado, forma-se uma cascata com poucos defeitos e o íon implantado atinge profundidades maiores, pois a sua perda de energia é predominantemente eletrônica (Figura 3.3a). No caso de íons pesados, a energia transferida é grande, gerando uma cascata com alta densidade de defeitos e reduzindo o alcance de penetração do íon (Figura 3.3b). Por esta razão, íons pesados amorfizam o substrato com doses de implantação relativamente baixas ( $10^{13}$ -

$10^{14}$  íons. $\text{cm}^{-2}$ ). Para íons de massa média, a cascata de colisão tem um aspecto intermediário entre as de íons leves e de íons pesados.

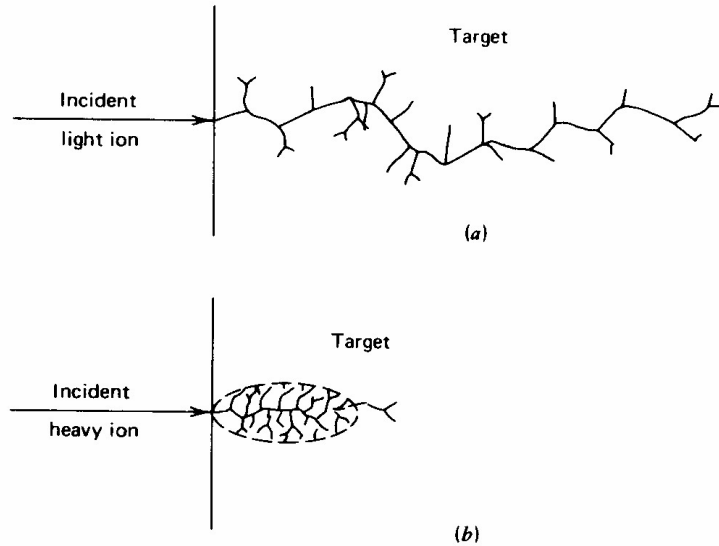


Figura 3.3. Cascatas de colisão geradas pela implantação de íons (a) leves e (b) pesados. Íons de massa média geram cascata com aspecto intermediário entre as de íons leves e pesados. [31].

O perfil de defeitos formado durante a implantação não necessariamente coincidirá com o perfil dos íons implantados. Em geral os defeitos apresentam um perfil mais raso, sendo que o pico fica localizado a uma profundidade chamada de  $R_d$ . A diferença entre  $R_d$  e  $R_p$  depende da massa. Por exemplo, para  $\text{As}^+$ ,  $R_d \sim 0,7 R_p$ , para  $\text{B}^+$ ,  $0,9 R_p$  e para  $\text{H}^+$ ,  $\sim R_p$  [41].

A perda de energia eletrônica [41] ocorre por meio de colisões inelásticas do íon com os elétrons dos átomos do alvo, provocando excitações eletrônicas e ionizações. Ela pode ser dividida em 3 regiões: íons com energia baixa ( $v < v_0 Z_1^{2/3}$ ), média ( $v \sim v_0 Z_1^{2/3}$ ) e alta ( $v > v_0 Z_1^{2/3}$ ), onde  $v$  é a velocidade do íon e  $v_0$  é a velocidade de Bohr, igual a  $2,1 \times 10^8 \text{ cm s}^{-1}$ . A compreensão completa dos processos de perda de energia só é possível através da mecânica quântica, porém boas estimativas são obtidas com aproximações semi-empíricas [42]. Os valores de perda de energia eletrônica utilizados neste trabalho foram extraídos do software SRIM [39]. As colisões eletrônicas não geram defeitos cristalinos, na faixa de energia utilizada para implantações de dopagem.

Tanto a perda de energia eletrônica quanto a nuclear são funções da energia de incidência do íon, sendo que a perda de energia nuclear tem seu máximo em baixas energias e a eletrônica, em energias mais altas, como mostra a Figura 3.4.

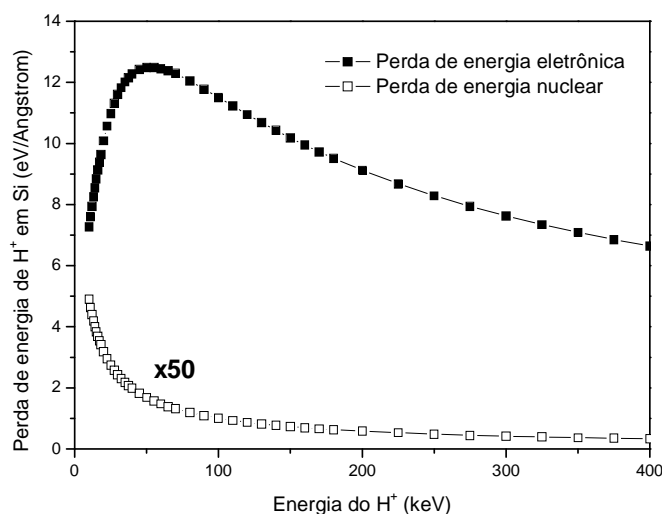


Figura 3.4. Perdas de energia nuclear e eletrônica de H<sup>+</sup> em Si em função da energia de incidência do feixe de H<sup>+</sup>. Dados calculados no SRIM [39].

Os equipamentos utilizados para realizar as implantações são chamados de implantadores iônicos.

Os implantadores são formados pelos seguintes componentes: uma fonte de íons, onde os íons são extraídos, uma região de aceleração, um separador de massa e uma câmara de implantação, onde são colocadas as amostras, como mostra a Figura 3.5.

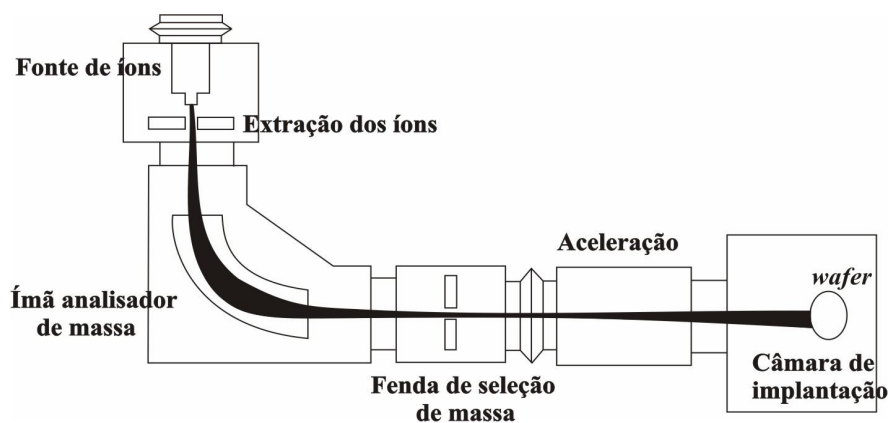


Figura 3.5. Principais componentes de um implantador iônico. [3]

Na fonte de íons, os íons são gerados através da aplicação de descargas elétricas ou rádio frequência sobre um gás ou vapor que contém o elemento a ser implantado e em seguida são extraídos da fonte por uma tensão de alguns quilovolts. Neste estágio o feixe ainda está contaminado, ou seja, além dos íons a serem implantados também existem íons de outros elementos ou moléculas que estejam presentes na fonte, mesmo em pequenas quantidades, e que não são de interesse para a aplicação.

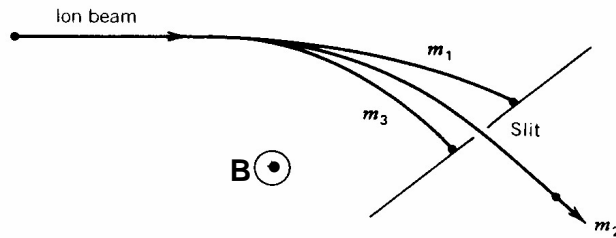


Figura 3.6. Fenda de seleção de massa. Somente os íons com uma determinada energia e razão massa/carga atravessam a fenda. [31]

A purificação do feixe é feita por um separador de massa. Nesse componente do implantador, as impurezas que foram ionizadas juntamente com os elementos a serem implantados são retiradas do feixe. A separação é feita por analisadores magnéticos. Aplica-se um campo magnético B tal que somente os íons acelerados por um potencial V e com a razão massa (m)/ carga (q) desejada sofram uma deflexão correspondente ao raio de curvatura (r) do analisador e consigam atravessar a fenda colocada na sua saída, como mostra a Figura 3.6. O valor de B que deve ser aplicado é dado pela equação:

$$B = \frac{1}{r} \left( \frac{2mV}{q} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

A aceleração do feixe é feita através de eletrodos em forma de anel posicionados ao longo do tubo de aceleração, formando um divisor de tensão. A tensão final determina a energia de implantação do íon (e, portanto, a profundidade de penetração do íon no substrato). A dose de implantação é determinada pelo tempo de implantação, sabendo-se a corrente de feixe e a área implantada, ou seja, o número de íons por segundo por cm<sup>2</sup> que atinge a amostra.

Na câmara de implantação são colocadas as amostras a serem implantadas. Existe um sistema de varredura do feixe para que a implantação seja uniforme em toda a superfície da amostra e um circuito integrador da corrente de feixe para determinar a carga total que atinge a amostra (dose implantada).

Todo o sistema é mantido em vácuo, em pressões de cerca de 10<sup>-7</sup>-10<sup>-6</sup> Torr, o que, juntamente com o sistema de separação de massa, garante alta pureza dos íons implantados.

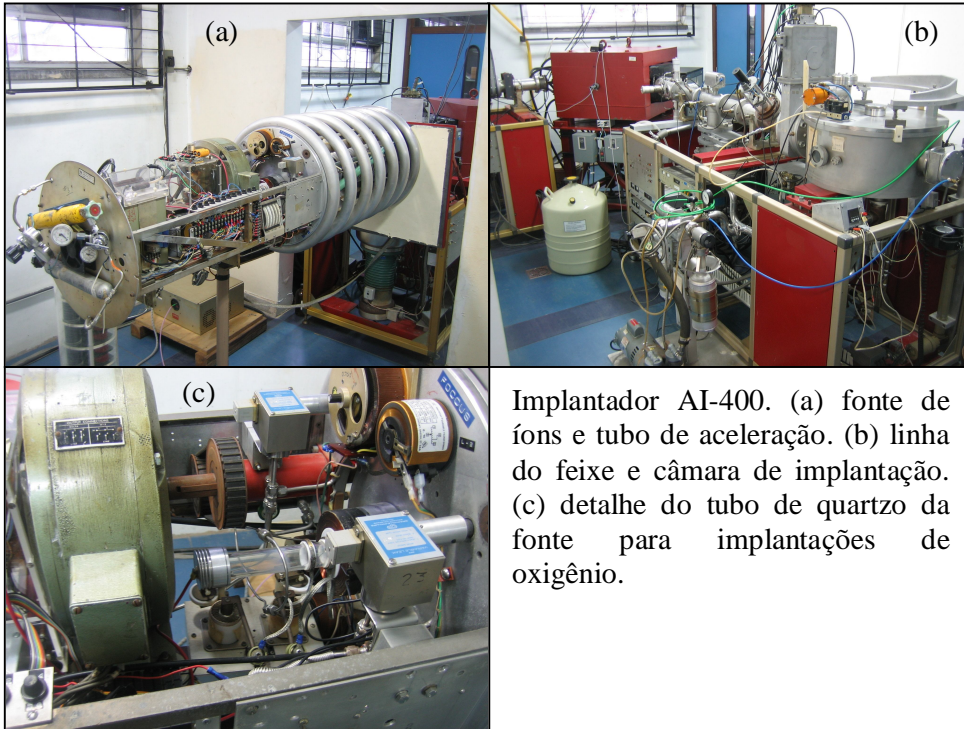
As implantações para os experimentos desta tese foram todas feitas nos implantadores do Instituto de Física da UFRGS. As implantações de oxigênio foram feitas no implantador AI-400 com fonte de íons de RF (rádio frequência), que ioniza o



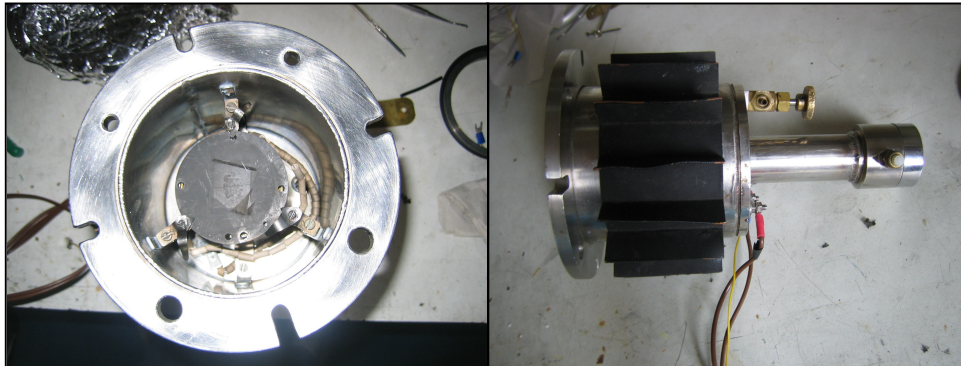
gás através da aplicação de um campo eletro-magnético. Neste tipo de fonte o gás fica confinado em um tubo de quartzo ao qual estão presos os eletrodos do RF. Este sistema é ideal para a implantação de oxigênio, pois permite a obtenção de altas correntes de feixe (30 $\mu$ A) necessárias para as altas doses que implantamos, além da estabilidade do feixe. Em fontes que utilizam filamento de tungstênio em lugar do RF, o oxigênio ionizado reage com o filamento, oxidando-o e causando queda de rendimento (redução da corrente do feixe) ao longo da implantação, sendo necessário interromper a implantação para a troca do filamento ou sendo muitas vezes difícil até mesmo de se extrair qualquer feixe. As implantações de nitrogênio também foram feitas neste mesmo implantador, por motivo de praticidade, já que o nitrogênio não costuma trazer dificuldades para implantar em nenhum dos tipos de fonte mencionados. Para elevar as amostras à alta temperatura usada durante as implantações foi usado um suporte preparado no próprio laboratório, que utiliza uma lâmpada halógena como fonte de aquecimento e um controlador de temperatura para manter a temperatura estável durante a implantação, com variação de aproximadamente 2 °C. Foi aplicado um revestimento de ouro ao refletor da lâmpada para permitir que se atinja temperaturas de até 600 °C (nós utilizamos 400 °C).

As implantações dos dopantes foram feitas em outro implantador, um modelo da High Voltage Engineering com fonte íons com filamento e que permite implantações com energias que vão de 10 a 500 keV. A energia das implantações dos dopantes foi de 20 keV, em temperatura ambiente.

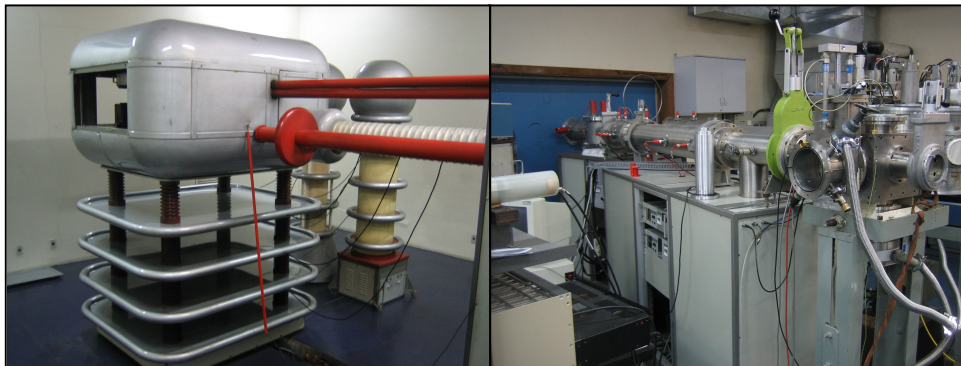
Abaixo são mostradas algumas fotografias dos equipamentos descritos.



Implantador AI-400. (a) fonte de íons e tubo de aceleração. (b) linha do feixe e câmara de implantação. (c) detalhe do tubo de quartzo da fonte para implantações de oxigênio.



Suporte para amostra para implantações em alta temperatura.



Implantador High Voltage Engineering, usado nas implantações dos dopantes.

### **3.2 Tratamento térmico**

Nesta seção serão tratados apenas os recozimentos utilizados no presente trabalho: o recozimento em forno convencional (FA) e em forno rápido (RTA).

Os danos ao substrato cristalino causados pela implantação iônica degradam as propriedades do material, como mobilidade dos portadores de carga e tempo de vida de minoritários [31]. Além disso, os dopantes implantados não estão eletricamente ativos e, portanto, sem nenhuma função. Para eliminar os danos de implantação e ativar os dopantes é realizado um tratamento térmico numa combinação adequada de temperatura e tempo de recozimento. Na escolha do tratamento térmico a ser utilizado deve-se levar em conta o compromisso da eliminação dos defeitos e da ativação dos dopantes com a difusão destes últimos, que em determinados dispositivos deve ser evitada ao máximo, para que o perfil de dopantes se mantenha semelhante ao perfil implantado.

Quando se tem uma camada amorfa, a recristalização da camada ocorre em temperaturas baixas, na faixa de 500-600 °C. Porém o material resultante conterá muitos defeitos devido ao lento rearranjo dos átomos de Si de volta aos sítios da rede. Estes defeitos se localizam na interface amorfo-cristalina original (defeitos EOR). Impurezas metálicas ligam-se com facilidade a esses defeitos e atuam como centros de captura de portadores, degradando o tempo de vida e mobilidade dos mesmos. Nessa faixa de temperaturas pode-se obter ativação dos dopantes de 50 a 90% [31], o que deixa claro que a ativação é obtida muito antes da eliminação dos defeitos. Os defeitos formados na interface amorfo-cristalina são do tipo anéis de deslocação. Estes anéis tendem a crescer durante recozimentos feitos em temperaturas de até 800 °C. A eliminação dos defeitos inicia tipicamente em temperaturas da ordem de 950 °C, sendo que uma recuperação completa ocorre na faixa dos 1000-1100 °C.

Quando a região danificada pela implantação não chega a se tornar amorfa, a eliminação dos defeitos se torna mais difícil. Para reconstruir uma camada amorfa os átomos precisam percorrer pequenas distâncias para ocuparem um sítio substitucional, já numa camada não-amorfa, a distância entre os defeitos é bem maior, exigindo recozimentos em temperaturas altas e tempos mais longos para eliminá-los. Esse tipo de situação é comum em implantações de doses baixas e íons leves (como o boro). Essa é uma das razões pela qual é comum se fazer uma implantação de pré-amorfização do substrato antes da implantação do dopante (outra razão é evitar a canalização dos íons durante a implantação).

Um dos métodos mais eficientes de recozimento é o RTA. Ele consiste em aquecer a amostra até as temperaturas altas necessárias para eliminar os defeitos (1000-1100 °C) durante intervalos de tempos muito curtos, da ordem de segundos ou poucos minutos. A taxa de aquecimento também é alta ( $10^2$ - $10^3$  °C/s), fazendo que a amostra passe rapidamente pela faixa de temperatura em torno de 800 °C que favorece o crescimento dos defeitos e atinja as temperaturas mais altas que favorecem a dissolução dos mesmos. Desta maneira é possível se recozer os defeitos, ativar os dopantes e evitar a difusão destes últimos [3].

A implantação iônica, por ser uma técnica de dopagem de natureza de não-equilíbrio termodinâmico, permite introduzir dopantes em concentrações superiores à sua solubilidade sólida nos materiais. Esses materiais, ao passarem por uma etapa de RTA após a implantação podem ser mantidos em estados metaestáveis, ou seja, a concentração de dopantes ativados pode superar a sua solubilidade sólida [31]. Em recozimentos mais longos, os dopantes tendem a voltar à sua concentração de solubilidade, reduzindo a sua ativação, num fenômeno chamado de recozimento reverso. O As é um exemplo bastante conhecido de dopante com este tipo de comportamento [43].

Os equipamentos utilizados são relativamente simples. Um forno convencional é composto basicamente de resistências e um tubo, geralmente de quartzo, onde são introduzidas as amostras para o recozimento. Nesses sistemas, os fornos são elevados até a temperatura desejada e então as amostras são introduzidas e lá permanecem durante o tempo necessário. As amostras são então retiradas com o forno ainda na temperatura do recozimento. A parte mais sofisticada destes equipamentos é o controle de temperatura que deve garantir precisão de  $\sim 1$  °C. Esse tipo de forno é usado para recozimentos longos devido à sua grande inércia térmica, ou seja, as taxas de subida e descida de temperatura são muito baixas.

Os fornos de RTA também são equipamentos simples, sendo que, assim como nos fornos convencionais, o controle de temperatura é a parte mais sofisticada do equipamento. Nestes fornos, além da precisão na temperatura ( $\sim 5$  °C), é preciso se obter taxas de aquecimento e resfriamento altas e bem controladas, para garantir que as altas temperaturas serão mantidas por tempos muito curtos, de apenas alguns segundos ou minutos, conforme o caso. Por esse motivo o controle é feito por computador. Esses fornos, em geral, usam lâmpadas halógenas como fonte de aquecimento. A amostra é

colocada num tubo de quartzo que está posicionado sobre as lâmpadas. O sistema está representado na Figura 3.7.

Em ambos os tipos de forno existe um fluxo controlado de gás através do tubo de quartzo, garantido a pureza do ambiente no qual a amostra será recozida. Gases como  $N_2$  ou Ar com alto grau de pureza (99,999%) são comumente utilizados.

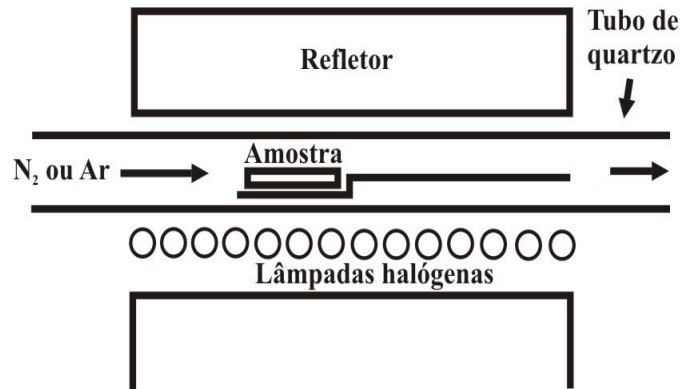


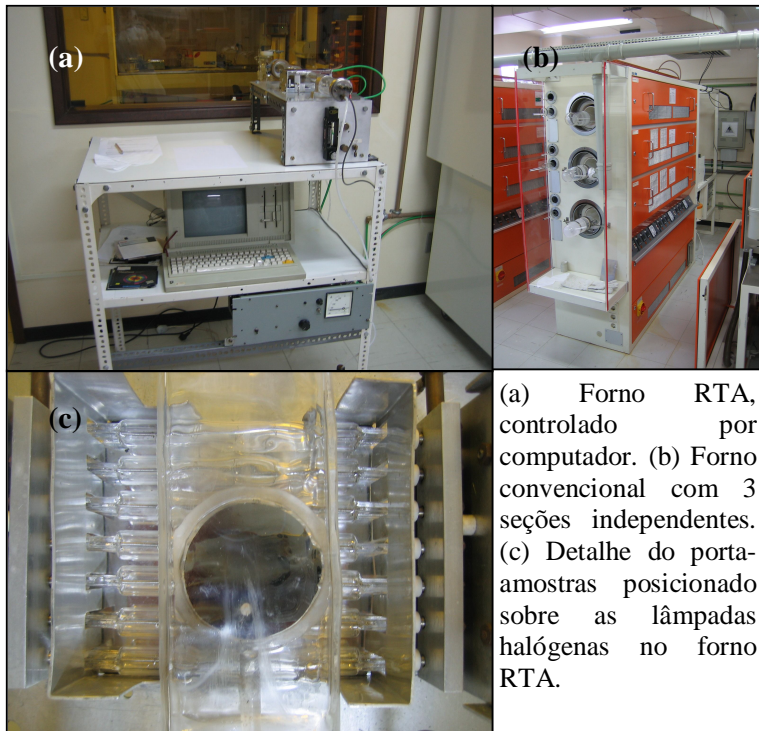
Figura 3.7. Representação esquemática de um forno para RTA com lâmpadas halógenas.

Os recozimentos das amostras deste trabalho foram todos feitos nos fornos do Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS. O forno para recozimentos longos é um equipamento que foi adquirido da Icotron, uma extinta fabricante de transistores, através de um projeto em conjunto com outra empresa, a Equitel, e pode processar lâminas de 2 polegadas de diâmetro. Os fornos permitem atingir temperaturas de até 1200 °C com controle de temperatura com precisão de 1 °C. Eles são mantidos com fluxo constante de  $N_2$ , estando ou não em uso, para manter o nível de limpeza do interior do tubo. Além do  $N_2$ , outros gases estão conectados aos fornos, como Ar,  $N_2$  super seco e  $O_2$ , que podem ser usados durante os recozimentos. Os nossos recozimentos foram feitos em fluxo de 0,4 l/min de  $N_2$ .

O forno para RTA é um sistema construído no próprio Laboratório de Microeletrônica, consistindo de um jogo de 7 lâmpadas halógenas de 1000 W cada uma conectadas a uma fonte de alta corrente controlada por computador. A temperatura é lida com um termopar de Pt-PtRh em contato com uma lâmina de silício que serve de suporte para as amostras a serem recozidas. Este sistema é bem menor que os fornos convencionais o que reduz a inércia térmica e permite variações de temperatura mais rápidas. A taxa de aquecimento do nosso forno é de 50 °C/s. A desvantagem é que apenas amostras pequenas podem ser processadas, com diâmetro máximo de 4 cm. Os

recozimentos no RTA também foram feitos em fluxo de de  $N_2$ , porém com vazão de 4,0 l/min.

Abaixo estão algumas fotografias dos fornos do Laboratório de Microeletrônica. Ambos se encontram no interior da sala limpa.



(a) Forno RTA, controlado por computador. (b) Forno convencional com 3 seções independentes. (c) Detalhe do porta-amostras posicionado sobre as lâmpadas halógenas no forno RTA.

### 3.3 MEIS

A técnica de MEIS (*Medium Energy Ion Scattering*) é baseada na detecção de partículas que são incididas numa amostra e espalhadas em grandes ângulos (maiores do que  $90^\circ$ ) [44]. Tipicamente é usado um feixe monoenergético de prótons ( $^1H$ ) ou de partículas alfa ( $^4He$ ). Ao penetrar na amostra, as partículas sofrerão colisões com os átomos da mesma e serão espalhadas em diferentes ângulos e com diferentes valores de energia, de acordo com os parâmetros da colisão. Algumas destas partículas irão atingir o detector, que, então, através de um analisador eletrostático toroidal, selecionará as partículas cuja energia está dentro de uma determinada faixa de energia e fará a contagem do número de partículas com estes valores de energia. O detector faz então uma varredura em todos os valores de energia de interesse determinando o número de partículas espalhadas em cada uma das faixas de energia e desta forma será montado um espectro completo. A energia final da partícula espalhada depende da sua massa, da massa do átomo que ela atingiu, da sua energia antes da colisão e do ângulo de



espalhamento. Como o detector está numa posição fixa (num ângulo entre 110° e 150°, geralmente), somente serão detectadas as partículas que sofrerem espalhamento na direção do detector e, portanto, o ângulo de espalhamento está fixo e as diferenças de energia entre as partículas detectadas estarão relacionadas apenas à sua massa e à massa dos átomos do alvo nos quais elas colidiram, já que a energia inicial também é conhecida. A Figura 3.8 representa uma colisão.

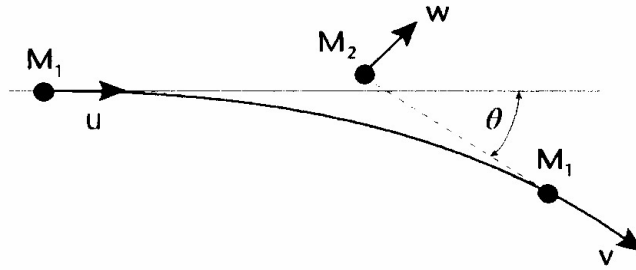


Figura 3.8. Colisão coulombiana entre íon de massa  $M_1$  e velocidade inicial  $u$  e átomo do alvo de massa  $M_2$ , inicialmente em repouso. Após a colisão, a velocidade do íon passa a ser  $v$  e a do átomo,  $w$ .  $\theta$  é o ângulo de espalhamento. [45]

Considerando que não ocorrem reações nucleares, a colisão é elástica e a partir da conservação de energia e momentum linear obtemos o fator cinemático  $K$ , que é a razão entre a energia da partícula após a colisão pela energia antes da colisão.  $K$  é dado por:

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad (3.3)$$

$$K = \left[ \frac{\left( M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (3.4)$$

onde os índices 1 e 2 referem-se ao íon e ao átomo do alvo atingido, respectivamente. Como se vê na equação acima, cada combinação de projétil, alvo e ângulo de espalhamento terá seu fator cinemático característico. Conhecendo-se a massa e a energia das partículas do feixe incidente e medindo a energia das partículas retroespalhadas é possível calcular o fator cinemático e então, conhecendo o ângulo de detecção (que é fixo), pode-se calcular a massa do átomo do alvo com o qual a partícula colidiu. Desta forma, átomos de diferentes massas aparecerão em posições diferentes no espectro (mesmo que na amostra eles estejam misturados) devido às diferenças na energia que transferem às partículas.

A probabilidade de que uma determinada colisão ocorra e de que, após a colisão, o íon seja espalhado num determinado ângulo está relacionada à seção de choque diferencial para as colisões nucleares,  $d\sigma/d\Omega$ , onde  $\Omega$  é o ângulo de detecção (abertura do detector).  $d\sigma/d\Omega$  é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 q^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4\theta} \frac{\left\{ \left[ 1 - \left( (M_1 / M_2) \sin\theta \right)^2 \right]^{1/2} + \cos\theta \right\}^2}{\left[ 1 - \left( (M_1 / M_2) \sin\theta \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (3.5)$$

onde E é a energia do íon incidente e  $Z_{1,2}$  são os números atômicos do íon e do átomo do substrato que sofreu a colisão, respectivamente.

A partir desta expressão nota-se que:

- $d\sigma/d\Omega$  é proporcional a  $Z_2^2$ . Para um dado íon, átomos pesados são espalhadores muito mais eficientes do que átomos leves, ou seja, a técnica é mais sensível a elementos pesados.
- $d\sigma/d\Omega$  é inversamente proporcional ao quadrado da energia do feixe. A quantidade de partículas retroespalhadas aumenta com a diminuição da energia das partículas do feixe.
- $d\sigma/d\Omega$  é simétrica em torno do eixo do feixe, sendo função apenas do ângulo de espalhamento  $\theta$ .

Para  $\Omega$  pequeno, o número total de partículas detectadas A é dado por:

$$A = \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega Q N t \quad (3.6)$$

onde Q é o número total de partículas que incidem na amostra, N é a densidade atômica do material do alvo e t a espessura do alvo que é “vista” pelo feixe, ou seja, espessura do alvo de onde as partículas são retro-espalhadas. Nt é, portanto, uma densidade de átomos por  $\text{cm}^2$  do alvo.

Portanto, conhecendo-se  $d\sigma/d\Omega$  e  $\Omega$  e fazendo a contagem do número total de partículas detectadas e incididas é possível determinar a densidade por área dos átomos do alvo, para cada elemento diferente (no caso de alvos compostos por diferentes elementos químicos) em cada camada de espessura t do alvo.

Colisões que causam o espalhamento do projétil em grandes ângulos ( $\theta$  maior que  $90^\circ$ ) são pouco prováveis e, mesmo quando ocorrem, pode ser necessário que a partícula do feixe tenha que penetrar até certa profundidade até sofrer a colisão que cause este tipo de espalhamento. Neste caso, lembrando-se do conceito de perda de energia (seção



Implantação Iônica), ao penetrar no alvo, a partícula do feixe perde parte de sua energia antes de sofrer a colisão. Outra parte da energia é perdida na colisão e, por fim, no seu trajeto de saída da amostra perde mais uma parte. Sendo assim, uma partícula que colidiu com um átomo da superfície do alvo será detectada com energia maior do que uma partícula idêntica que tenha colidido com um átomo idêntico do alvo localizado a uma profundidade maior. Portanto, é possível determinar através da energia da partícula detectada a profundidade do alvo onde ocorreu o retro-espalhamento.

A energia perdida total será proporcional à distância percorrida pelo íon dentro da amostra somada à energia perdida na colisão. A relação entre a energia perdida pelo íon  $\Delta E$  e a profundidade  $x$  onde ocorreu a colisão é dada por:

$$\Delta E = [S]x \quad (3.7)$$

onde:

$$[S] = \frac{K}{\cos \theta_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{in} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{out} \quad (3.8)$$

onde  $(dE/dx)_{in,out}$  são as perdas de energia do íon nas suas trajetórias de entrada e saída da amostra, respectivamente,  $\theta_{1,2}$  são os ângulos de incidência do feixe e de detecção, respectivamente, sendo ambos medidos em relação à normal da amostra, como mostra a Figura 3.9.  $[S]$  é chamado de poder ou força de freamento.

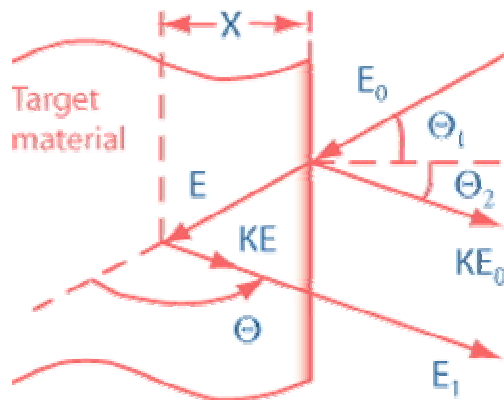


Figura 3.9. Geometrias de uma medida de MEIS. O ângulo de espalhamento  $\theta$  é mostrado juntamente com os ângulos  $\theta_1$  e  $\theta_2$  usados no cálculo de  $[S]$ . [46]

Essa expressão de  $[S]$  é obtida usando-se a aproximação de superfície [47], que é muito comum na análise de filmes finos ou camadas rasas. Essa aproximação consiste em considerar as perdas de energia eletrônicas  $(dE/dx)_{in,out}$  constantes. O valor usado

para  $(dE/dx)_{in}$  é o valor de  $(dE/dx)$  para a energia do feixe incidente  $E_0$  e o usado para  $(dE/dx)_{out}$  é o da energia da partícula após a colisão, ou seja,  $KE_0$ , independente da profundidade onde ocorreu a colisão. Esta aproximação é válida para filmes ou camadas com espessuras que variam de cerca de 10 monocamadas até 2000 Å.

Combinando todos os conceitos apresentados pode-se extrair espectros contendo informações sobre os elementos contidos numa amostra bem como o perfil de concentração de cada um deles. A Figura 3.10 mostra como seria um espectro de MEIS de um filme composto por 2 elementos químicos diferentes, com massas  $m$  (mais leve) e  $M$  (mais pesado), em igual concentração. A diferença nas posições dos picos de cada elemento no espectro é devida aos diferentes fatores cinemáticos  $K$  de cada um e as diferenças de altura se devem às diferentes seções de choque. Utilizando o valor de  $[S]$  é possível, então, converter os valores de energia do eixo horizontal do espectro em valores de profundidade, extraindo assim o perfil de concentração dos dois elementos que compõem o filme.

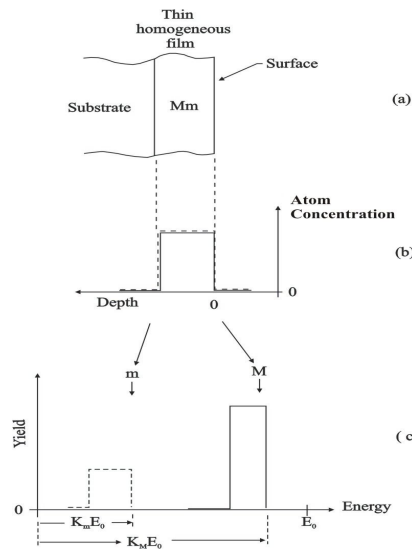


Figura 3.10. Representação de um (c) espectro MEIS de um (a) filme composto por dois elementos em (b) igual concentração. As diferenças no fator cinemático,  $K$ , e na seção de choque,  $d\sigma/d\Omega$ , de cada elemento fazem que seus espectros apareçam em posições e com alturas diferentes. [47]

Na realidade, os espectros nunca são tão abruptos, apresentando sempre inclinações nas bordas devido a vários fatores, como flutuações na energia do feixe, flutuações na perda de energia e resolução do sistema de detecção. Além das flutuações, à medida que o feixe penetra na amostra e perde energia, a seção de choque de espalhamento aumenta (pois é proporcional a  $E^{-2}$ ) e por essa razão, o número de contagens aumenta para

camadas mais profundas da amostra. A Figura 3.11 mostra um exemplo destes efeitos num espectro real.

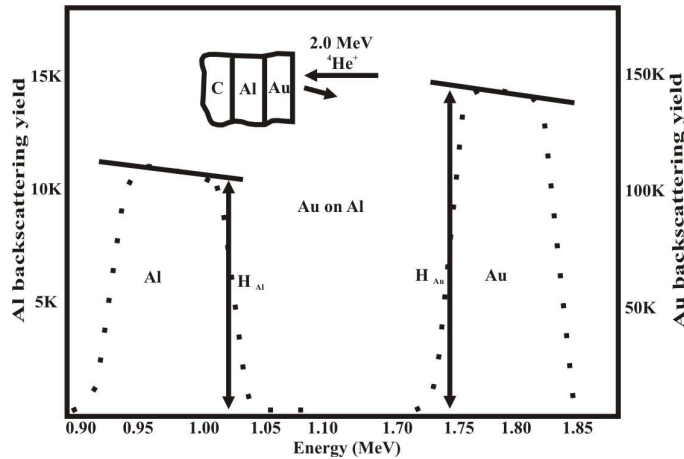


Figura 3.11. Exemplo de espectro real de RBS evidenciando as inclinações nas bordas e o aumento das contagens em função da profundidade. [47]

### 3.3.1 Canalização

Os conceitos apresentados até agora são referentes a alvos amorfos. Quando o alvo é cristalino, um importante efeito pode ocorrer: a canalização. A canalização ocorre quando os íons do feixe são conduzidos pelo interior de canais formados pelas linhas ou planos de átomos como mostra a Figura 3.12, formando então o cone de sombra, que está mostrado na Figura 3.13. Ele ocorre devido ao fato dos átomos da superfície espalharem a maior parte dos íons do feixe em pequenos ângulos e direcioná-los ao interior dos canais cristalinos, de forma que os íons não enxergam os átomos das camadas inferiores da amostra. As colisões sofridas no interior dos canais serão fracas,

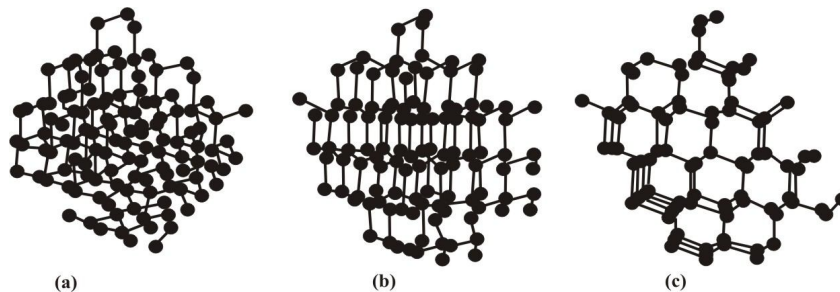


Figura 3.12. Cristal de Si visto de diferentes ângulos. À esquerda, visto de um ângulo aleatório de forma que a estrutura parece ser amorfa. No meio, podem ser vistos os canais formados pelos planos horizontais e à direita, os canais formados pelas linhas de átomos de Si. [47]

apenas defletindo a trajetória dos íons em pequenos ângulos, o que, em termos práticos, significa que o número de partículas retro-espalhadas e, portanto, a contagem, cairá enormemente, exceto quando existe algo bloqueando os canais. Esta técnica é utilizada

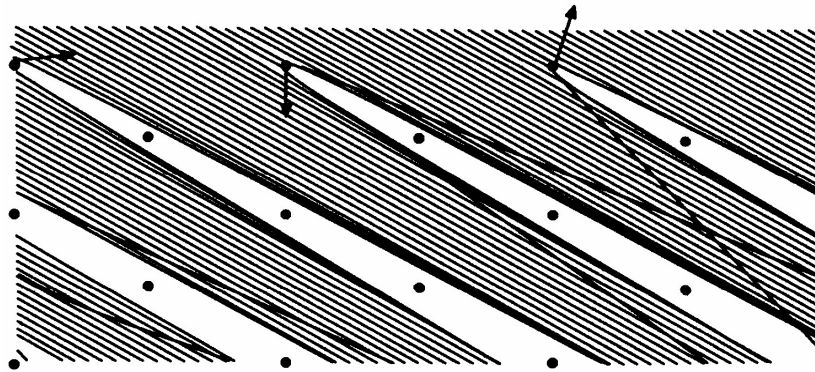


Figura 3.13. Cone de sombra formado pelos átomos mais superficiais que gera dois efeitos: impede que o feixe “enxergue” átomos das camadas logo abaixo e provoca a focalização do feixe, que é o aumento do número de íons do feixe nas bordas do cone. [45]

para medidas de quantidade e distribuição dos defeitos da rede cristalina (somente os defeitos intersticiais), composição e espessura de camadas amorfas e substitucionalidade de átomos de impurezas na rede. A Figura 3.14 apresenta um diagrama de comparação entre um espectro de MEIS em que o cristal não está alinhado com o feixe (chamado de espectro *random*) com um espectro para o qual o feixe está alinhado com uma direção cristalina, ou seja, está canalizado. Sempre existe no espectro canalizado um pequeno pico relacionado aos íons que são retro-espalhados pelos átomos da superfície (os que dão origem ao cone de sombra) que, por esta razão, é chamado de pico de superfície. E

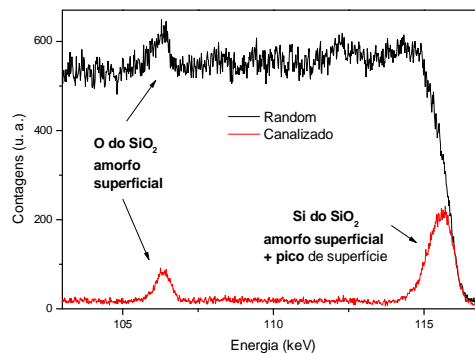


Figura 3.14. Comparação entre um espectro canalizado (alinhado) e um *random* de uma amostra de Si cristalino com 25 Å de SiO<sub>2</sub> amorfo na superfície. Percebe-se os pequenos picos do óxido amorfo (tanto para o Si quanto para o O) e o pico de superfície do Si no espectro canalizado (somado ao do óxido) e a grande diferença no número de contagens entre os espectros random e canalizado.

quando a amostra é amorfa, não é possível canalizar, logo os espectros *random* e canalizado coincidem. Comparando as áreas dos espectros *random* e canalizado de um dopante pode-se calcular a fração de dopantes em posições substitucionais no substrato.

Outro fenômeno bastante útil e que está associado à canalização é a dupla canalização ou *blocking*. Quando a colisão que provoca o retro-espalhamento ocorre a uma determinada profundidade abaixo da superfície, a partícula retro-espalhada deve percorrer o caminho de volta dentro da amostra cristalina até chegar à superfície para então deixar a amostra e seguir em direção ao detector. No entanto, certas direções de saída estão bloqueadas pelos átomos da rede cristalina, o que causa uma redução do número de contagens (*blocking dips*) nos ângulos que correspondem a essas direções bloqueadas. As posições angulares onde ocorrem essas reduções das contagens são características de cada tipo de estrutura cristalina. Desta forma, quando se tem uma amostra que, por exemplo, teve uma camada superficial amorfizada e em seguida recristalizada é possível, analisando-se os *blocking dips*, saber se a estrutura cristalina da camada coincide com a do substrato e, portanto, determinar se a recristalização foi de boa qualidade. A Figura 3.15 mostra uma simulação representativa da dupla canalização. A simulação foi feita como se todos os íons retro-espalhados partissem de um único átomo e mostra as direções por onde eles teriam sua saída liberada ou barrada pelos átomos da amostra. As linhas verdes representam as trajetórias dos íons.

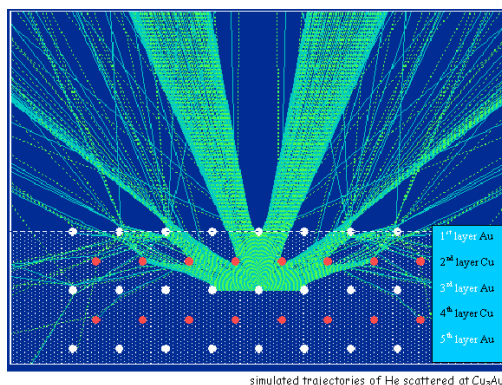


Figura 3.15. Simulação das posições angulares por onde íons retro-espalhados têm sua saída liberada ou barrada por átomos da rede cristalina, dando origem aos *blocking dips*. As linhas verdes indicam a trajetória dos íons. [48]

Ao fazermos a análise de um espectro num ângulo onde se encontra um *blocking dip* a contribuição do substrato é reduzida ainda mais em comparação à canalização simples, o que aumenta a sensibilidade à presença de defeitos intersticiais e/ou a visibilidade de camadas amorfas sobre o substrato cristalino, como, por exemplo, o

óxido nativo de cerca de 20 Å que se forma sobre o Si, sendo possível fazer até mesmo perfis de composição desses óxidos [49].

O equipamento utilizado para MEIS é um implantador iônico como o que foi descrito na seção sobre implantação iônica com três modificações: o suporte da amostra pode fazer rotações tridimensionais com precisão de centésimos de grau, o feixe é fixo (não é feita varredura sobre a amostra) e um detector eletrostático que é colocado no interior da câmara para fazer a contagem de partículas retroespalhadas.

A faixa de energias do feixe de íons fica em torno de 100 keV. Isto representa um pequeno alcance em profundidade útil para análise (até cerca de 50 nm no Si), porém com grande sensibilidade na região superficial da amostra. Devido à faixa de energia na qual o MEIS opera não ser tão alta (o RBS opera na faixa de MeV) é possível se utilizar analisadores eletrostáticos como o da Figura 3.16. Este analisador funciona baseado nos mesmos princípios do seletor de massa do implantador iônico (ver seção sobre implantação iônica), porém com uso de um campo elétrico ao invés de magnético. O detector tem capacidade de medir apenas partículas espalhadas com energias dentro de uma estreita janela de energia determinada pelo campo elétrico aplicado. Para gerar o espectro completo é preciso fazer uma varredura em energia. Para isso, um determinado valor de tensão é aplicado entre as placas do detector, selecionando assim um valor central de energia. A janela de energia tem largura total de aproximadamente 1,9% da energia central (cerca de 2 keV). Dentro dessa janela de cerca de 2 keV de largura, o detector é capaz de separar partículas com diferenças de energia de cerca de 100 eV. A contagem das partículas espalhadas com energias dentro dessa janela é realizada durante um período que é determinado por um fator de normalização, que é o número total de partículas do feixe que atingem a amostra. A tensão aplicada no analisador eletrostático é modificada para selecionar outro valor de energia central, de modo que a próxima janela a ser medida inicie onde a janela anterior terminou. Estes passos são repetidos até que o espectro completo (dezenas de keV) seja adquirido.

As partículas que conseguem atravessar o detector e a fenda colocada em sua saída atingem uma placa com micro-canais, que são na verdade um amplificador de sinal. A partícula ao atingir a placa gera uma grande quantidade de elétrons de forma bastante localizada. Esses elétrons são acelerados por um potencial aplicado à placa com micro-canais e atingem um sensor de posição bi-dimensional, PSD (*Position Sensitive Detector*). Cada ponto da superfície do PSD representa um ponto no sistema de coordenadas energia-ângulo. Quando os elétrons atingem um determinado ponto do

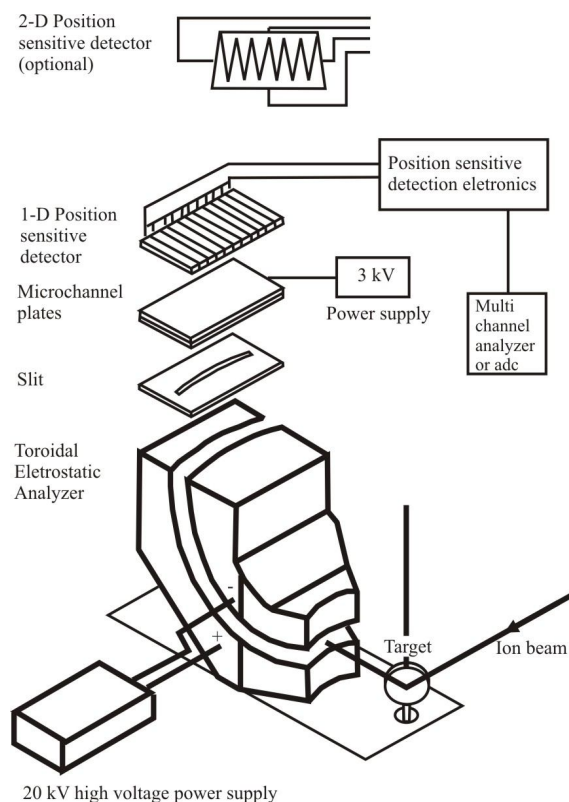


Figura 3.16. Sistema de detecção de MEIS composto por um analisador eletrostático toroidal, uma fenda, uma placa multi-canal e um detector de posição. [50]

PSD, um sinal é emitido indicando uma contagem a mais naquela posição energia-ângulo do espectro 2D (explicado em seguida).

O sistema apresentado na Figura 3.16 permite detectar simultaneamente uma faixa de cerca de  $22^\circ$  de ângulos de espalhamento, gerando o que é chamado de espectro 2D, pois contém informações de contagem de partículas retroespalhadas por energia e por ângulo num único espectro. É como se fossem feitos diversos espectros simultaneamente. Para a análise de perfis de elementos escolhe-se um ângulo específico dentro do espectro 2D e faz-se um corte no espectro, restando um espectro “1D” onde são exibidas apenas as contagens em função da energia para aquele ângulo selecionado. A Figura 3.17 dá exemplos de um espectro 2D e de um espectro 1D extraído deste espectro 2D. No espectro da Figura 3.17, por ser canalizado, o sinal do substrato aparece com baixa intensidade e aparecem apenas linhas mais intensas que correspondem aos picos de superfície de cada elemento presente na amostra e a inclinação de cada linha está relacionada ao fator cinemático  $K$  de cada elemento. No espectro 2D o eixo vertical representa a energia das partículas detectadas e o eixo horizontal indica o ângulo no qual elas foram espalhadas. O número de partículas



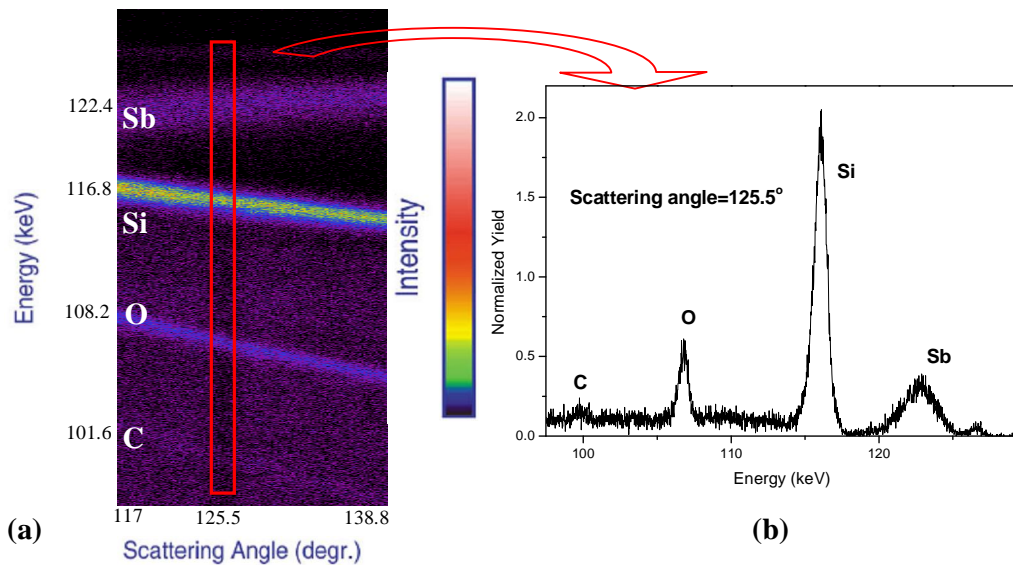


Figura 3.17. (a) espectro 2D, onde a cor indica número de partículas detectadas para cada valor de energia e de ângulo. (b) espectro 1D extraído do espectro 2D ao lado mostrando o número de contagens para cada valor de energia para um ângulo de espalhamento fixo de 125.5 graus.

detectadas em cada combinação de energia-ângulo é dado pela cor do espectro, de acordo com uma escala de intensidade. Ao se extrair o espectro 1D se escolhe o ângulo de interesse e se faz uma integral em ângulo de cerca de 3 graus tendo o ângulo escolhido como centro para se obter um aumento nas contagens. No caso da Figura 3.17 o espectro 1D foi obtido após a integração da região que se encontra dentro do retângulo vermelho no espectro 2D. Esse procedimento causa uma pequena perda de resolução, mas mantendo-se a faixa de integração de ângulos estreita essa perda será praticamente imperceptível e trará um ganho considerável em número de contagens (enorme redução do tempo de medida).

A resolução final da medida é determinada por fatores como a estabilidade energética do feixe, a estabilidade dos campos aplicados no analisador e pela abertura das fendas, podendo chegar a valores de até 150 eV num sistema bem ajustado. Aliado à alta resolução dos detectores está o fato de que a perda de energia eletrônica dos íons tem seus valores mais altos justamente na faixa de energias na qual o MEIS opera, em torno de 100 keV (ver Figura 3.4), o que resulta num alto valor do poder de freamento [S]. A vantagem disso é a alta resolução em profundidade das medidas, podendo chegar a 3 Å nas proximidades da superfície, onde as partículas do feixe apresentam menores flutuações em energia, pois sofreram pouca interação com a amostra. Em camadas mais profundas a resolução tende a piorar, pois à medida que o íon penetra na amostra ele vai perdendo energia por colisões eletrônicas. Essas perdas se dão de forma estatística, ou



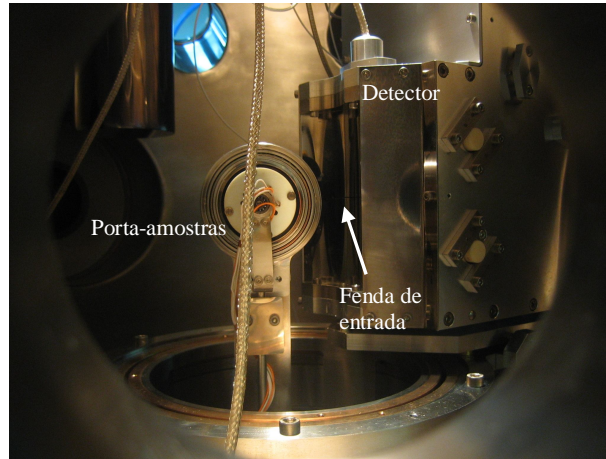
seja, alguns íons perdem mais energia e outros, menos, mas a energia perdida média é constante para cada valor de energia das partículas (esse é o valor fornecido pelo SRIM e usado no cálculo de [S]). Portanto a distribuição em energia das partículas do feixe vai se alargando cada vez mais em função da profundidade da amostra, sendo que duas partículas do feixe que sofrem retro-espalhamento à mesma profundidade podem ter chegado lá com energias diferentes. Essas partículas serão detectadas com energias diferentes o que fará o detector interpretar que elas foram espalhadas em profundidades diferentes, prejudicando a resolução.

O MEIS é uma técnica bastante poderosa para obtenção de perfis de dopantes pesados e de defeitos intersticiais em semicondutores devido à alta resolução em profundidade, por fornecer diretamente a concentração dos dopantes sem a necessidade de amostras de referência (quando se conhece a densidade do substrato) e pela grande quantidade de informação contida num único espectro 2D.

Todas as medidas de MEIS foram feitas no *NanoPhysics Laboratory* da *Rutgers University, The State University of New Jersey*, durante um período de 1 ano e 4 meses que passei lá através do programa de Estágio de Doutorado no Exterior da CAPES sob a orientação do Professor Torgny Gustafsson.

O sistema de medida é montado num acelerador de partículas da High Voltage Engineering, cujo modelo é exatamente o mesmo daquele que existe no Instituto de Física da UFRGS e que foi usado para a implantação dos dopantes. A diferença é que, na época em que as medidas foram feitas, a UFRGS não possuía o sistema de detecção para MEIS, que hoje já está operacional. Outra diferença é que o equipamento da Rutgers Univ. é dedicado exclusivamente ao MEIS, usando feixe de prótons de 130 keV, não sendo possível fazer implantações, pois o feixe é mantido numa posição fixa (não há varredura). Isso reduz o nível de contaminação do sistema (apenas hidrogênio é introduzido na fonte de íons para a extração do feixe de prótons) e melhora a estabilidade, pois o sistema se mantém condicionado para uma única aplicação. A pressão na câmara de medidas é de  $2 \times 10^{-9}$  mbar, o que aumenta a sensibilidade da medida. O tamanho do feixe (*beamspot*, área da superfície da amostra iluminada pelo feixe) é de  $1.0 \times 0.5$  mm<sup>2</sup>. Um *beamspot* pequeno permite aumentar a resolução das medidas, porém aumenta o tempo necessário para aquisição dos dados com estatística suficiente para se poder extrair valores quantitativos confiáveis. A aquisição de um único espectro levava em média 5 horas. Ao longo deste trabalho foram medidos algo entre 130 a 140 espectros. Abaixo é mostrada uma fotografia do interior da câmara de

medidas, mostrando a parte traseira do porta-amostras ao lado do detector eletrostático (à direita). Esta fotografia é do equipamento que está instalado na UFRGS.



Interior da câmara de medidas de MEIS mostrando a parte traseira do porta-amostras e o detector eletrostático. Com um pouco de esforço, é possível ver a fenda de entrada do detector por onde passam as partículas retroespalhadas.

O sistema de medidas tem alta resolução em energia, cerca de 200 eV. Como um exemplo prático, vamos calcular a resolução em profundidade obtida para o perfil de As medido em duas direções (random e canalizado) devido à resolução em energia citada acima. Os parâmetros da medidas são:

- feixe:  $H^+$ ,  $E_0=130 \text{ keV} \rightarrow (dE/dx)_{in} = 10,68 \text{ eV/\AA}$ ;
- ângulo de espalhamento =  $125,5^\circ \rightarrow K_{As} = 0,95867$ ;
- energia após o espalhamento:  $E_1=K_{As}E_0=124,63 \text{ keV} \rightarrow (dE/dx)_{out} = 10,81 \text{ eV/\AA}$ ;
- medidas canalizadas:  $\theta_1 = 0^\circ$  e  $\theta_2 = 54,5^\circ \rightarrow \cos(\theta_1) = 1$  e  $\cos(\theta_2) = 0,58$ ;
- medidas random:  $\theta_1 = 9,5^\circ$  e  $\theta_2 = 45^\circ \rightarrow \cos(\theta_1) = 0,986$  e  $\cos(\theta_2) = 0,707$ ;
- a partir da Equação 3.8:  $[S]_{canalizado} = 28,87 \text{ eV/\AA}$  e  $[S]_{random} = 25,68 \text{ eV/\AA}$ ;
- usando então esses valores na Equação 3.7 com  $\Delta E = 200 \text{ eV}$ :
  - $\Delta x_{canalizado} = 6,9 \text{ \AA}$ ;
  - $\Delta x_{random} = 7,8 \text{ \AA}$ .

Esta é a resolução obtidas nas medidas dos perfis e As. Os valores mudam para cada dopante devido aos diferentes valores de K e, por consequência, de [S], mas ficam em torno ou abaixo de  $10 \text{ \AA}$ .

As medidas em orientação canalizada foram feitas ao longo da direção (100) do Si cristalino usando dupla canalização na direção (111), o que representa um ângulo de

espalhamento de 125,5 graus. As medidas *random* foram feitas movendo a amostra 9,5° tendo como ponto de partida a direção canalizada.

### **3.4 Medidas elétricas: resistência de folha, efeito Hall e efeito Hall diferencial**

#### **3.4.1 Resistência de folha (RS) - Método Van der Pauw**

Van der Pauw publicou um teorema que se aplica em medidas de resistividade de amostras com espessura uniforme  $W$  e que tenham quatro contatos posicionados nas bordas, podendo ter uma forma arbitrária [51, 52]. Para determinar a resistência de folha, mede-se a queda de tensão entre dois contatos causada pela passagem de uma corrente elétrica constante entre os outros dois contatos:

$$R_{ABCD} = \frac{V_{AB}}{I_{CD}} \quad (3.9)$$

onde  $I_{CD}$  é a corrente elétrica constante passada entre os contatos C e D e  $V_{AB}$  é a diferença de tensão medida nos contatos A e B (ver Figura 3.18). A aplicação da corrente e a medida de tensão devem ser feitas sempre em contatos paralelos e nunca de forma diagonal. Em outras palavras, as medidas são feitas nas 4 possíveis combinações,  $R_{ABCD}$ ,  $R_{BCDA}$ ,  $R_{CDAB}$  e  $R_{DABC}$  e nunca em combinações do tipo  $R_{ADBC}$ , por exemplo. O valor obtido está relacionado à resistência de folha  $R_S$  através da expressão:

$$R_S = \frac{\rho}{W} = \frac{\pi}{\ln 2} \left( \frac{R_{ABCD} + R_{BCDA} + R_{CDAB} + R_{DABC}}{4} \right) f(Q) \quad (3.10)$$

onde

$$Q = \frac{R_{ABCD} + R_{CDAB}}{R_{BCDA} + R_{DABC}} \quad (3.11)$$

e a função  $f$  assume os valores mostrados na Figura 3.19. Na prática, medimos as quatro combinações de resistência ( $R_{ABCD}$ ,  $R_{BCDA}$ ,  $R_{CDAB}$  e  $R_{DABC}$ ), sendo que cada combinação é medida duas vezes, uma vez com corrente elétrica positiva e a outra, negativa. Apesar da expressão acima ser válida para amostras com qualquer formato, é

mais favorável utilizar amostras simétricas, onde  $f=1$ . Neste caso, as quatro resistências devem ser iguais. Se as resistências diferirem por um fator entre 1 e 2, provavelmente é devido a algum problema nos contatos ou na uniformidade da amostra.

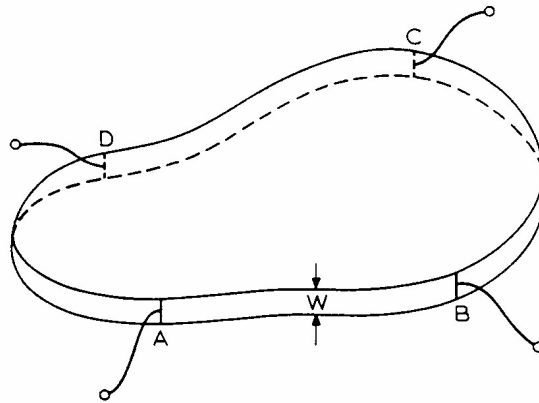


Figura 3.18. Amostra utilizada para medida de  $R_S$  pelo método Van der Pauw. Os contatos são colocados nas bordas da amostra, que pode ter um formato aleatório. [52].

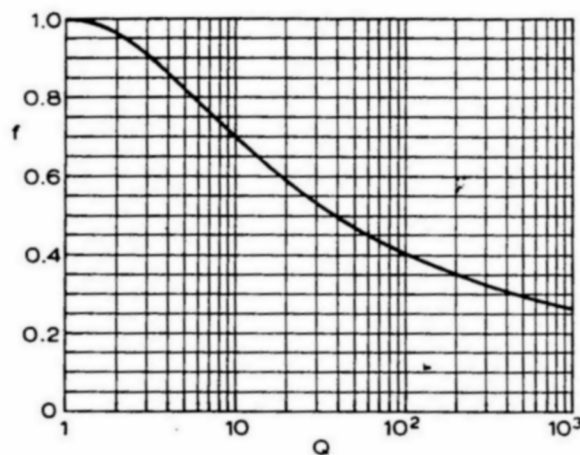


Figura 3.19. Valores da função  $f$  relacionada à simetria da amostra ( $Q$ ). [52].

A resistência de folha  $R_S$  é definida como a resistência entre as bordas opostas de um quadrado da amostra com lado de tamanho arbitrário  $L$ , como mostra a Figura 3.20.

A resistência desse quadrado da amostra é dada por:

$$R_S = \frac{\rho L}{WL} = \frac{\rho}{W} \quad (3.12)$$

de modo que  $R_S$  é uma propriedade da camada medida e independe da geometria da camada (tamanho, forma, etc.), diferente da resistência propriamente dita que varia conforme a forma da amostra. A unidade utilizada para  $R_S$  é ohm por quadrado ( $\Omega/\text{sq}$ ).

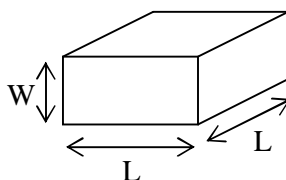


Figura 3.20. Amostra quadrada de lado L e profundidade W.

O erro no valor de resistividade  $\rho$ , portanto, no valor de resistência de folha, está relacionado com a forma dos contatos (que devem ser ôhmicos), sendo que para contatos como o da Figura 3.21 ele é da ordem de:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \approx -\frac{d^2}{16D^2 \ln 2} \quad (3.13)$$

por contato, onde D é o diâmetro da amostra e  $d/D \ll 1$ . Se os contatos estiverem afastados das bordas da amostra, o erro será maior.

Outras possíveis fontes de erro são: aquecimento Joule (por excesso de corrente aplicada na amostra), foto-efeitos (por incidência de luz na amostra), correntes de fuga para o substrato ou estados de interface presentes na superfície. As duas primeiras fontes de erro são facilmente eliminadas, porém as duas últimas exigem maiores cuidados na preparação das amostras e na execução da medida, por exemplo, a corrente de fuga aumenta com o aumento da temperatura, portanto pode ser necessário um bom controle de temperatura para eliminar esse efeito.

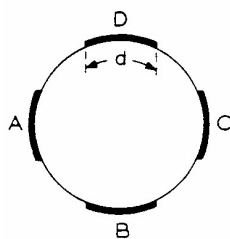


Figura 3.21. Amostra com contatos para medida de  $R_s$  pelo método Van der Pauw. O erro da medida é proporcional a  $(d/D)^2$ , onde D é o diâmetro da amostra. [52].

As nossas amostras foram preparadas com a estrutura mostrada na Figura 3.22, que permite obter dados confiáveis, pois as regiões de interesse ficam isoladas de efeitos indesejados. Vista de cima (Figura 3.22(a)), as amostras consistem numa camada de  $\text{SiO}_2$  com 5 aberturas que deixam o substrato de Si à mostra. Essas aberturas são o círculo central, com diâmetro (D) de 2800  $\mu\text{m}$  onde se encontra a camada de interesse, e

os 4 círculos laterais, menores que o círculo central que servem para a colocação dos contatos elétricos para as medidas. Os 4 contatos são preparados antes da implantação do círculo central através de difusão de fósforo (nas amostras que serão dopadas com As ou Sb) ou implantação de boro (nas amostras que serão dopadas com Ga ou In). A dopagem dos

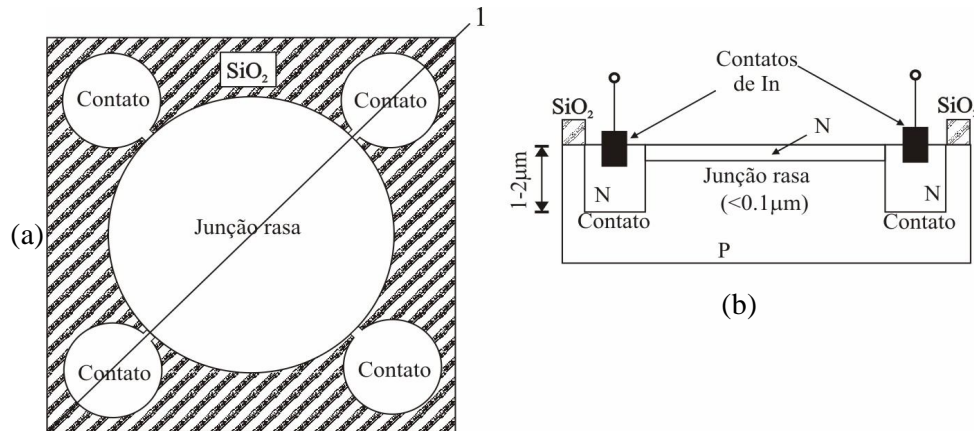


Figura 3.22. Dispositivo VDP em (a) vista superior e (b) em corte ao longo da linha 1. Esta estrutura permite que as medidas sejam realizadas com maior confiabilidade, pois a região de interesse fica isolada de efeitos indesejados.

contatos é alta e as junções são profundas, como mostra a Figura 3.22(b). A alta dopagem garante que se obtenha um bom contato ôhmico e a grande profundidade impede que, durante a metalização dos contatos para medida, o índio (índio metálico colocado sobre os contatos; não confundir com o índio do círculo central que é implantado em algumas amostras para o estudo da dopagem) difunda e atravesse a junção p-n entrando em curto com o substrato, inviabilizando a medida. Cada um dos 4 círculos laterais tem uma pequena protuberância que é onde estes círculos fazem o contato elétrico com o círculo central. O comprimento destes contatos ( $d$ ) é de  $280 \mu\text{m}$ . A razão  $d/D$  naquelas amostras era de  $0,1$ , o que introduz um erro  $<0,4\%$  na medida.

A implantação dos dopantes é feita tanto no círculo central quanto nos laterais. No círculo central, ela será a única dopagem realizada e consiste na camada de interesse para o estudo. Já nos círculos laterais ela se somará à dopagem dos contatos realizada anteriormente, de modo que não causa efeitos indesejados. O passo seguinte é o recozimento e, por último, a colocação de índio metálico nos contatos de modo que não haja difusão do In na região do círculo central (onde está formada a camada de interesse). As primeiras tentativas de medidas elétricas nessas camadas foram feitas sem o uso da estrutura descrita acima. Não foi possível realizar nenhuma medida, pois na

colocação dos contatos o In difundia através da junção, colocando em contato elétrico a região implantada com o substrato. Além disso, havia o problema do corte da lâmina que deixava a junção exposta nas laterais da amostra. Devido a esses problemas notou-se a necessidade de se utilizar estruturas preparadas por litografia, que resolveram tanto o problema da difusão do In quanto o da junção exposta, pois a junção p-n fica afastada da região onde a amostra é cortada. Além disso, o uso destas estruturas garante medidas de alta qualidade, pois elas mantêm a camada de interesse protegida, possuem contatos de baixa resistência e são perfeitamente simétricas. Desta forma as medidas apresentam alta reprodutibilidade e os fatores geométricos, como o  $f(Q)$  da Equação 3.10, são iguais a 1, reduzindo erros. Se numa medida realizada nessas amostras  $f(Q)$  for diferente de 1, o mais provável é que um dos contatos não esteja bom. Para resolver o problema basta refazer o contato, que é um processo muito simples.

Nas amostras onde foram feitas pré-implantações para gerar vacâncias, apenas o círculo central recebeu essas implantações. Os contatos foram protegidos por uma camada de óxido depositada por *Chemical Vapor Deposition* (CVD). Após essa implantação, o óxido depositado foi removido e os dopantes implantados tanto no círculo central quanto nos contatos, de forma semelhante à realizada nas amostras sem vacâncias.

### 3.4.2 Medidas de efeito Hall

Aplicando simultaneamente uma corrente elétrica  $I_z$  e um campo magnético uniforme  $B_x$  da maneira como mostra a Figura 3.23, surge na direção  $y$  uma diferença de potencial  $V_y$ , devido à força de Lorentz que atua sobre os portadores de carga

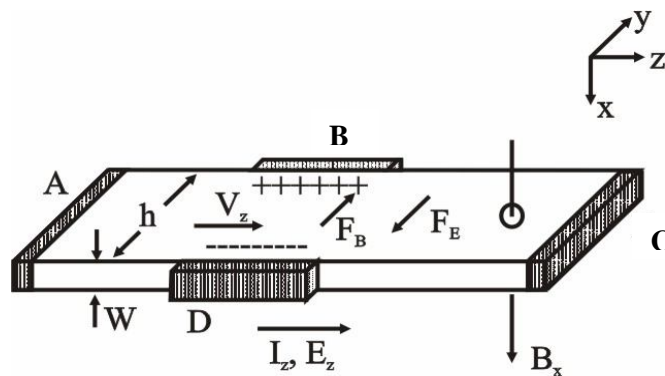


Figura 3.23. Ao passar uma corrente elétrica na direção  $z$  e aplicar, simultaneamente, um campo magnético na direção  $x$ , surge uma diferença de potencial na direção  $y$  da amostra. Esse efeito é conhecido como efeito Hall. Adaptado de [52].

levando as lacunas para a direção positiva de  $y$  e os elétrons para a direção negativa. No estado estacionário (quando não há corrente elétrica na direção  $y$ ), a força elétrica gerada pelo campo elétrico  $E_y$  se torna igual à força exercida pelo campo magnético:

$$eB_x v_z = -eE_y \quad (3.14)$$

onde  $v_z$  é a velocidade de deriva dos portadores de carga e  $e$  é a carga elementar. Sabendo que a densidade de corrente na direção  $z$  é  $J_z = epv_z$ , onde  $p$  é a concentração de lacunas (num semiconductor tipo  $p$ ), pode-se escrever o campo  $E_y$  em função de  $J_z$  e  $B_x$ :

$$-E_y = R_H J_z B_x \quad (3.15)$$

de modo que a constante de proporcionalidade  $R_H$  é dada por:

$$R_H = \frac{r}{ep} \quad (3.16)$$

onde  $r$  é um fator de correção, o que mostra que  $R_H$  fornece o valor da concentração de portadores. Para um semiconductor tipo  $n$ ,  $R_H$  é dado por:

$$R_H = -\frac{r}{en} \quad (3.17)$$

onde se percebe que o sinal de  $R_H$  indica o tipo de material,  $p$  ou  $n$ .  $r$  é o fator de espalhamento que limita a velocidade de deriva dos portadores (fônons, por exemplo) e tem valores que variam entre 1 e 2, mas geralmente é considerado igual a 1.

Retomando a Equação 3.15 e sabendo que a tensão Hall  $V_H = V_y = E_y h$  e que  $J_z = I_z / Wh$ , nota-se que:

$$R_H = \frac{-E_y}{B_x J_z} = \frac{V_H / h}{B_x I_z / Wh} = \frac{V_H W}{B_x I_z} = \frac{(V_B - V_D) W}{B_x I_z} \quad (3.18)$$

A partir deste resultado pode-se extrair a mobilidade dos portadores. Para isto utiliza-se uma medida da condutividade  $\sigma$ ,

$$\sigma = \frac{J_z}{E_z} = \frac{I_z}{(V_A - V_C) Wh} \quad (3.19)$$

Usando 3.17 e  $\sigma = e\mu n$  (para semicondutores tipo  $n$ ) temos:

$$\mu = \frac{\sigma}{en} = -\frac{R_H \sigma}{r} \quad (3.20)$$



onde  $|R_H\sigma|$  é conhecido como mobilidade Hall,  $\mu_H$ , que está relacionada com a mobilidade de deriva  $\mu$  por  $\mu_H=r\mu$ .

No entanto, quando a espessura da amostra não é conhecida esse método não pode ser usado, sendo possível recorrer a uma alternativa. Como, muito freqüentemente, as medidas Hall são feitas em conjunto com medidas de  $R_S$ , pode-se, utilizando as relações  $\sigma=1/\rho$  e 3.12 para amostra com perfil de dopantes lateralmente uniforme temos:

$$\sigma = \frac{1}{WR_S} \quad (3.21)$$

Usando as Equações 3.18, 3.20 e 3.21 podemos calcular a mobilidade:

$$\mu = \frac{V_H}{B_x I_z R_S r} \quad (3.22)$$

o que torna o cálculo independente das dimensões da amostra. De posse do valor de  $\mu$ , e utilizando a relação entre  $\mu$  e a concentração de portadores  $n$  (Equação 3.20) e a Equação 3.21, chega-se a concentração de folha de portadores  $n_S$ , que é dada em portadores/cm<sup>2</sup>:

$$n_S = \frac{1}{\mu e R_S} \quad (3.23)$$

onde  $n_S=nW$ .

Em resumo, aplicando-se uma corrente elétrica (na direção  $z$ ) e um campo magnético (na direção  $x$ ) numa amostra cuja resistência de folha  $R_S$  já é conhecida e medindo a tensão Hall (na direção  $y$ ) pode-se extrair os valores de mobilidade  $\mu$  e concentração de folha  $n_S$  dos portadores de carga.

### 3.4.3 Efeito Hall diferencial

Esta técnica permite a obtenção do perfil dos portadores de carga através da combinação de medidas de efeito Hall com a remoção das camadas superficiais da amostra, realizadas intercaladamente [53]. A medida de efeito Hall é capaz de fornecer dados como a concentração de folha de portadores  $n_S$  e sua mobilidade  $\mu$ , porém não permite determinar a distribuição destes dois parâmetros em função da profundidade.

Ao remover-se de forma controlada uma fina camada da superfície da amostra, elimina-se parte dos dopantes que estavam presentes nesta camada removida, e com eles os portadores de carga a eles associados. Após a remoção, novas medidas de  $R_S$  e efeito Hall são realizadas, as quais fornecerão novos valores de  $R_S$ ,  $n_S$  e  $\mu$  relacionados aos portadores de carga que ainda permanecem na amostra. Assim sendo, o novo valor de  $n_S$  deve ser menor que o anterior, pois terá descontado os portadores removidos. Os valores de  $R_S$  e  $\mu$  tendem a aumentar, pois devido à redução de portadores de carga a resistência aumenta e a mobilidade também, já que o número de centros coulombianos de espalhamento (dopantes ativados) diminuiu. O  $n_S$  de cada camada removida corresponde à diferença entre duas medidas consecutivas de  $n_S$ .

$$n_{s,camada} = n_{s,i} - n_{s,i+1} \quad (3.24)$$

onde  $n_{s,i}$  e  $n_{s,i+1}$  são os valores de  $n_S$  medidos após os passos  $i$  e  $i+1$  de remoção, respectivamente. Conhecendo o  $n_S$  de cada camada, basta dividir pela espessura da camada removida para se obter a concentração de portadores por unidade de volume. Convertendo então o número de passos de remoção para profundidade obtém-se o perfil de concentração de portadores de carga (que equivale aos dopantes ativados) em função da profundidade.

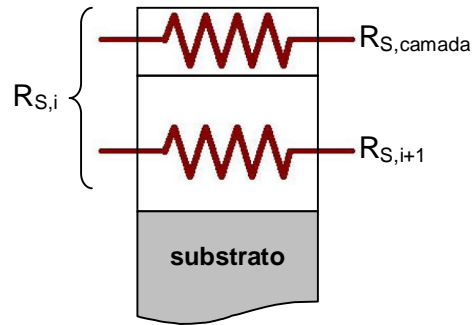


Figura 3.24. Diagrama elétrico usado para calcular a resistência de folha de cada camada baseado nas resistências de folha medidas em cada passo de remoção.

Também é possível calcular  $R_S$  e  $\mu$  de cada camada.  $R_S$  é calculada a partir da associação em paralelo de resistores formada pelo resistor da camada removida e o do restante da camada dopada (Figura 3.24) utilizando a equação:

$$\frac{1}{R_{S,camada}} = \frac{1}{R_{S,i}} - \frac{1}{R_{S,i+1}} \quad (3.25)$$

onde  $R_{S,camada}$ ,  $R_{S,i}$  e  $R_{S,i+1}$  são as resistências de folha da camada removida, da camada dopada antes e depois da remoção, respectivamente.

Conhecendo-se  $n_S$  e  $R_S$  de cada camada, calcula-se a mobilidade  $\mu$  através da relação:

$$\mu_{camada} = \frac{1}{en_{S,camada}R_{S,camada}} \quad (3.26)$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $n_{S,camada}$  e  $R_{S,camada}$  são a concentração e resistência de folha da camada removida.

Devido à estrutura das amostras usadas em nossas medidas, as medidas Hall só eram possíveis de serem realizadas na camada dopada, sem poder cruzar a junção p-n. Isso ocorre porque os contatos elétricos eram feitos em regiões com forte dopagem de mesmo tipo que a camada em estudo e, portanto, contrária ao substrato. Ao removermos toda a camada dopada, chegando ao substrato, a estrutura das amostras passa a ser de 4 contatos de um tipo separados pelo substrato de tipo contrário, formando, então 4 junções p-n. Mesmo que seja possível passar corrente através dos contatos, os valores medidos não têm validade, pois a teoria de Van der Pauw se aplica apenas a camadas uniformemente dopadas, sem a presença de barreiras de potencial. Desta maneira, para determinarmos o momento em que as medidas já podiam ser interrompidas, indicando o final do perfil, usamos como critério o valor de  $n_S$  medido. Quando a razão do  $n_S$  medido em um determinado passo pelo  $n_S$  inicial, medido antes da primeira remoção, fosse cerca de 1% as medidas eram cessadas. Além disso, ao se aproximar do final do perfil as diferenças entre o  $n_S$  medido em passos consecutivos tornava-se cada vez menores, geralmente estabilizando-se em um determinado valor.

O método de remoção desenvolvido por nós foi baseado num método utilizado em outro trabalho [53]. Bennet *et al.* faziam a remoção oxidando uma camada de Si muito fina submergindo a amostra em água deionizada por 20 segundos e em seguida removendo o óxido formado em uma solução de ácido fluorídrico e água (1 HF: 20 H<sub>2</sub>O). Esta técnica se mostrou eficaz, porém as camadas removidas tinham 3 Å de espessura, em média. Para as nossas amostras, que têm perfis de dopantes mais profundos, foi necessário aumentar a espessura das camadas removidas em cada passo. Para isso, introduzimos um outro método de oxidação utilizando uma solução de ácido sulfúrico e água oxigenada (4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a uma temperatura de 120 °C. O óxido formado era removido em HF:H<sub>2</sub>O (1:8). A sequência completa de oxidação e remoção era composta de 10 s em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O + 10 s em H<sub>2</sub>O + 10 s em HF:H<sub>2</sub>O + 10 s em H<sub>2</sub>O. Esta sequência era repetida 5 vezes entre cada medida elétrica, o que foi definido como

sendo 1 passo de remoção. Para calibrar o método, foram feitos vários passos de remoção em amostras de SOI, com espessura inicial do filme de Si de 1750 Å. As espessuras do filme de Si foram medidas após diferentes números de passos por *Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS), técnica semelhante ao MEIS, mas que permite aquisição mais rápida de dados a custo de uma redução da resolução. As espessuras do filme de Si após as remoções em amostras dopadas com As e Sb são mostradas na Figura 3.25. Nestas amostras a taxa de remoção calculada foi de 25 Å/passo.

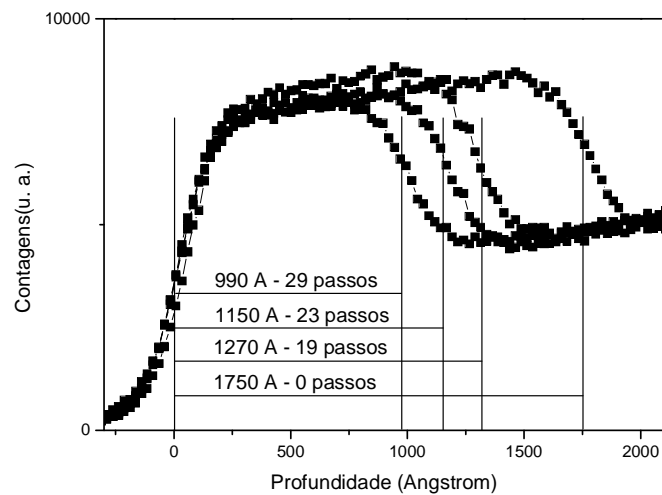


Figura 3.25. Espectros de RBS mostrando diferentes espessuras da camada de Si de uma amostra SOI após diferentes números de passos de remoção usados para a determinação da taxa de remoção usada para as medidas de Hall diferencial em amostras dopadas com As e Sb.

O mesmo procedimento foi realizado em amostras dopadas com Ga e In e a taxa de remoção encontrada foi de 17 Å/passo, mostrando que há diferenças na oxidação de amostras tipo n e tipo p.

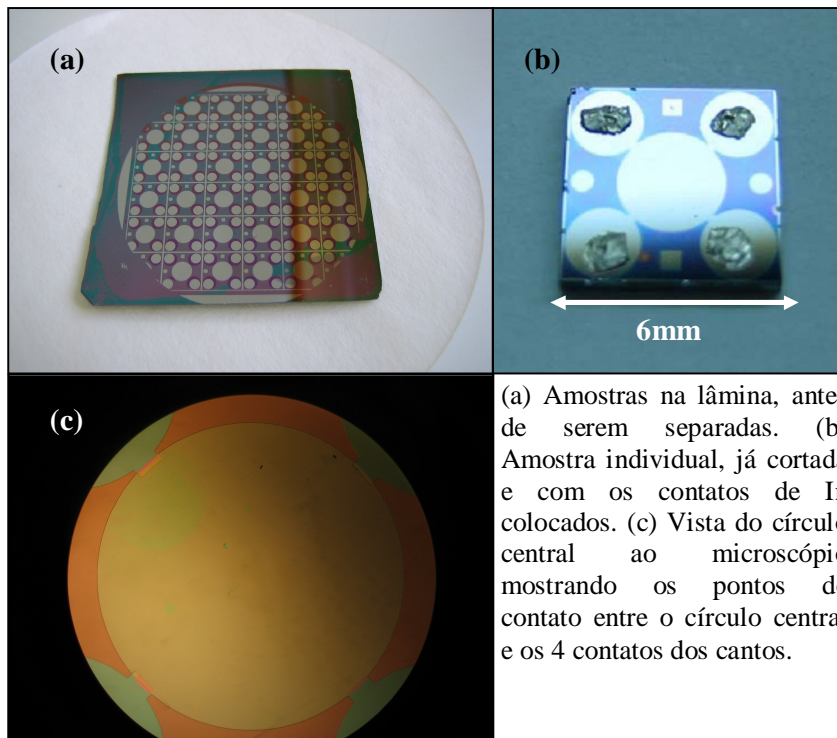
Para confirmar as espessuras observadas no espectro também foram feitas simulações no programa MEIS [54]. Este programa gera um espectro de MEIS ou RBS a partir de uma amostra com estrutura determinada pelo usuário. O espectro gerado é comparado com o espectro experimental e a estrutura da amostra pode ser modificada até que ambos os espectros coincidam. Após as simulações as taxas obtidas coincidiram com as que haviam sido calculadas diretamente a partir dos espectros de RBS.

O equipamento para medida de  $R_S$  pelo método Van der Pauw é bastante simples, consistindo de uma fonte de corrente elétrica e um voltímetro. A fonte corrente que utilizamos é um modelo Keithley 220 e o voltímetro de precisão Keithley 182.

Para as medidas Hall, existe a necessidade de uma fonte de campo magnético uniforme. A fonte de corrente e o voltímetro podem ser idênticos aos usados na medida de  $R_S$ , de modo que, em geral, o sistema todo está montado num único aparelho. A fonte de campo magnético foi construída no Laboratório de Microeletrônica e fornece um campo de 0,3 T.


Todo o equipamento e a aquisição dos dados são controlados por computador através de um programa desenvolvido no próprio Laboratório de Microeletrônica, de modo que as medidas de  $R_S$  e de efeito Hall são feitas de maneira conjunta.

As fotografias abaixo mostram imagens das amostras preparadas para estas medidas.



## 4. Resultados e discussões

Antes de começar a apresentação dos resultados, gostaria de introduzir alguns termos e símbolos que serão usados daqui em diante:

- Nomenclatura das amostras: o nome dado a cada amostra consiste de 3 letras, sendo a primeira referente ao substrato (S=Si *bulk* - amostra de referência, X=SIMOX, N=Si com pré-implantação de nitrogênio, O=Si com pré-implantação de oxigênio), a segunda ao dopante (A=As, S=Sb, G=Ga, I=In) e a terceira ao recozimento (ai=*as-implanted*, R=RTA, F=FA). Como exemplos, as siglas SAR e OGF se referem à amostra de Si dopada com As e recozida no RTA e à de Si com pré-implantação de oxigênio dopada com Ga e recozida no forno, respectivamente.
- Amostras com e sem vacâncias: a expressão “amostras com vacâncias” se refere às amostras com excesso de vacâncias, N e O, enquanto que “amostras sem vacâncias” se refere ao Si e ao SIMOX, que possuem vacâncias em concentração de equilíbrio ou pequeno excesso, que é o caso do SIMOX, mas que no entanto possuem pouca mobilidade por estarem sob a forma de complexos.
- Interface: refere-se sempre à interface do substrato com o óxido de silício superficial. Em nenhum momento se refere à interface do Si com o BOX no SIMOX.
- Dopante acumulado: dopante que se acumula na interface ou dentro do óxido superficial.
- Nos gráficos de perfis de concentração extraídos do MEIS, o óxido superficial será representado por um retângulo hachurado () . A posição e largura do retângulo representam as verdadeiras posição e espessura do óxido. A altura do retângulo é meramente ilustrativa, não estando relacionada à concentração de oxigênio ou de silício do óxido. Nos gráficos de perfis, a origem do eixo horizontal é a superfície da amostra, ou seja, o óxido superficial, e não o silício do substrato.

## 4.1 Dopantes tipo n: Arsênio e Antimônio

Através da técnica MEIS foram avaliados os perfis totais de dopantes (*random*), os perfis de dopantes intersticiais (canalizado), os perfis de dopantes substitucionais (diferença entre *random* e canalizado) e a qualidade cristalina do substrato após os processos pelos quais as amostras passaram.

### 4.1.1 Perfis de As

A Figura 4.1 apresenta os perfis *random* de As após (a) RTA e (b) FA. Junto aos perfis recozidos é mostrado um perfil *as-implanted* para comparação. Como se percebe, houve uma considerável redistribuição do As após ambos os recozimentos em todas as amostras. Após RTA, observando o perfil para profundidades maiores do que 75 Å, a concentração de As na amostra NAR é levemente menor do que nas outras, principalmente quando comparada à amostra OAR, que também possui excesso de vacâncias. Após FA, na mesma região, todos os perfis se igualam, o que nos leva a crer que foi atingida uma situação de equilíbrio onde os defeitos pontuais (tanto as vacâncias quanto os defeitos gerados na implantação do As) já não exercem influência.

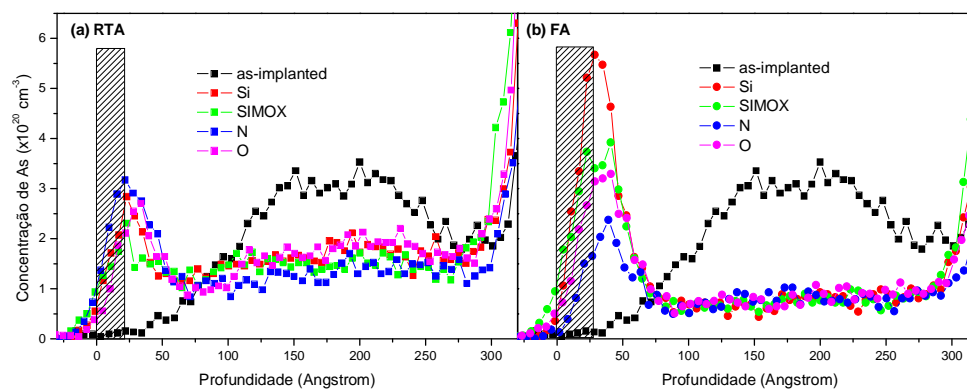


Figura 4.1. Perfis de As depois de (a) RTA e (b) FA. Para fins de comparação, o perfil *as-implanted* foi incluído. Grande difusividade com acumulação de As na interface foi observado, principalmente após FA.

As principais diferenças entre os perfis de cada uma das amostras estão nos dopantes que difundiram até a interface, onde ficaram acumulados. Essa acumulação de As na interface é considerada prejudicial e tem sido alvo de outros estudos [55]. O

acúmulo de As em concentrações elevadas favorece a formação de clusters com vacâncias ou precipitados de AsSi. Ao formar estes clusters e precipitados o As injeta intersticiais na rede, o que afeta a difusividade do próprio As e de outros dopantes que possam estar presentes num dispositivo real. Uma hipótese para explicar o motivo do acúmulo é que o As fique preso em armadilhas que existem próximas à interface e que são energeticamente favoráveis, apesar de que a natureza destas armadilhas não é clara [55], pois não estão relacionadas nem a defeitos e nem a níveis criados por impurezas. Em qualquer uma destas situações o As fica eletricamente inativo e por esta razão é importante evitar este acúmulo exagerado. No caso de estar eletricamente ativo, o problema não seria tão sério, porém ainda assim, em termos de desempenho elétrico, é preferível que se tenha um perfil de dopagem uniforme e abrupto [2, 3]. Outra razão para evitar o acúmulo é o fato de que, estando próximo à superfície, as chances de evaporar são maiores. O óxido atua como barreira, mas não é uma barreira perfeita e parte do dopante acaba atravessando-o e é perdido na atmosfera, reduzindo a dose retida de dopante e, por conseqüência, a concentração de portadores de carga.

Comparando os picos de As acumulado (localizado da superfície até 75 Å de profundidade) percebe-se que, após RTA, o acúmulo é pouco maior na amostra N do que nas outras, porém não chega a representar uma grande diferença. Mas o fato mais interessante vem após o FA, onde em todas as amostras houve aumento do acúmulo de As, exceto na amostra N, que apresentou um comportamento inverso ao das outras, havendo redução do As acumulado. Tanto no RTA quanto no FA, as amostras SIMOX e O, que são amostras que passaram por uma implantação de oxigênio, apresentam picos de As acumulado semelhantes. O pior resultado foi o da amostra SAF, com um acúmulo significativamente maior do que o das outras.

Tabela 4.1. Doses de As retidas, acumuladas e não acumuladas em cada amostra para cada recozimento.

Dose de As ( $\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )	Si		SIMOX		N		O	
	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA
Retida	4,7	3,5	4,6	3,2	3,9	2,4	4,8	3,6
Acumulada	1,0	1,9	1,0	1,6	1,2	0,8	1,0	1,3
Não acumulada	3,7	1,6	3,6	1,6	2,7	1,6	3,8	2,3



Calculando a área de cada perfil podemos obter o valor da dose de dopantes em átomos/cm<sup>2</sup> e avaliar os dados de forma quantitativa, sabendo que a dose implantada foi de  $5 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>. A Tabela 4.1 apresenta os valores de dose retida (integral do perfil inteiro), de dose acumulada (integral apenas dos 75 Å superficiais) e da diferença entre a dose retida e a dose acumulada (parte da dose que não se acumulou na superfície) de cada amostra após cada etapa de recozimento.

Os números indicam que a difusividade do As foi maior na amostra N, pois tanto a perda quanto o acúmulo de dopantes foram maiores nestas amostras, ou seja, foi o perfil que sofreu as maiores alterações. No RTA, as amostras Si, SIMOX e O apresentaram valores idênticos de dose retida e acumulada. As diferenças apareceram apenas no FA. A amostra O foi a que apresentou os melhores resultados – alta dose retida e baixa dose acumulada. A dose acumulada foi menor quanto maior a quantidade de oxigênio móvel na amostra. No SIMOX, a maior parte do oxigênio está no BOX, sendo que apenas uma pequena quantidade residual da implantação que forma o BOX permanece no filme de Si sobre o BOX. Já na amostra O, o oxigênio da pré-implantação não está sob a forma de óxido e também não passou por nenhum tratamento térmico anterior ao recozimento do dopante, ao contrário do BOX, e, portanto, tem mais facilidade para se movimentar.

Analisando a dose não acumulada podemos ter uma visão mais clara do que está acontecendo. Após RTA a amostra N foi a que apresentou os menores valores em todos os itens analisados, o que nos permite concluir que nesta amostra foi onde o As encontrou maior facilidade para difundir e inclusive deixar a amostra. Após FA, notamos que o valor da dose não acumulada na amostra N é igual às amostras Si e SIMOX, no entanto seus valores de dose retida e acumulada diminuíram o que deixa claro que o As que está longe da interface atingiu uma situação semelhante às outras amostras e que a redução da dose retida está se dando devido à perda do As acumulado. Já a amostra O foi a mais eficiente em reter o As longe da interface e, assim, reduzir a perda.

A Figura 4.2 apresenta espectros de MEIS canalizado onde são mostrados os picos de nitrogênio, oxigênio e o pico de superfície do silício das amostras N e O. Em (a) são as amostras N após RTA e FA em (b) as amostras O. Pode-se notar que após RTA os espectros são idênticos, mas após FA surgem pequenas diferenças: na amostra N surge um pequeno pico relativo à presença de nitrogênio na interface e na amostra O os picos de oxigênio e de silício passam a apresentar uma pequena cauda, que significa um aumento na espessura do óxido superficial. Pela forma da cauda podemos concluir que

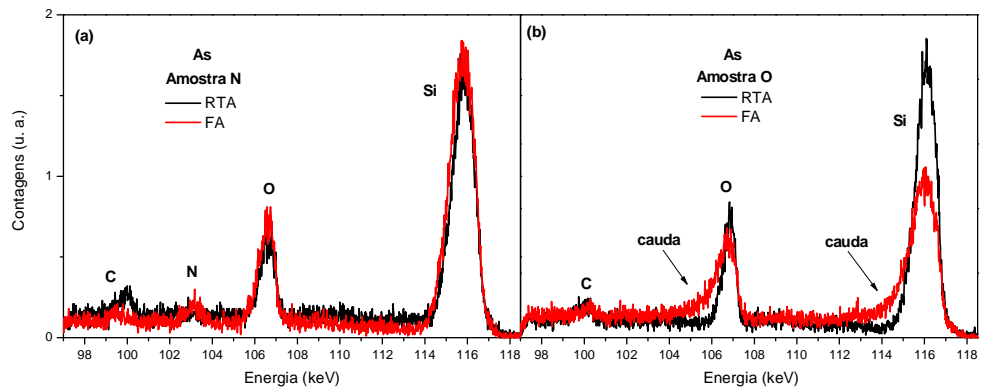


Figura 4.2. Espectros canalizados de MEIS mostrando os picos de nitrogênio, oxigênio e o pico de superfície do Si. Após FA, na amostra N surge um pico de nitrogênio na interface e na amostra O surge uma cauda nos picos do oxigênio e do Si. Esses são indícios de que o nitrogênio e o oxigênio pré-implantado difundiram até a superfície.

não se trata de um óxido estequiométrico, ou seja, a quantidade de oxigênio ali presente é menor do que a quantidade necessária para formar  $\text{SiO}_2$ . A redução da altura do pico de silício pode estar relacionada a um melhor alinhamento do feixe ou a uma redução na quantidade de defeitos na interface. Comparando os picos de oxigênio entre todas as amostras recozidas no FA (foram recozidas simultaneamente), notamos que a única que apresentou essa cauda foi a amostra O e, por esta razão, atribuímos esse aumento da espessura do óxido à difusão do oxigênio pré-implantado até a interface, da mesma forma que ocorreu com o nitrogênio na amostra N. Nas amostras RTA esses efeitos não são percebidos, pois devido ao curto tempo de recozimento o nitrogênio e o oxigênio não conseguem difundir até a interface. Mesmo que ali exista uma pequena quantidade destes elementos, pois observamos seus efeitos sobre o As, ela está abaixo do limite de detecção do MEIS. A presença do nitrogênio e do oxigênio pré-implantados na interface das amostras demonstra que existe uma baixa concentração destes elementos na região onde se encontra o As e que a interação deles com o dopante deve ter sido a principal causa das diferenças de comportamento do As nas amostras. Aparentemente essa interação predomina sobre o efeito das vacâncias, uma vez que ambas as amostras tinham alta concentração de vacâncias e apresentaram comportamentos completamente distintos. Geralmente é atribuído ao nitrogênio, quando presente na interface, o papel de barreira de difusão, mas em nossas medidas isso não foi observado, muito pelo contrário, foi na amostra N onde ocorreu a maior perda de As. É possível que a concentração de nitrogênio na interface seja muito baixa para que atue como barreira.

## 4.1.2 Perfis de Sb

A Figura 4.3 é similar à 1, mas desta vez o dopante é o antimônio. Após o RTA é nítida a menor difusividade quando comparado ao As. Os perfis de Sb permaneceram praticamente iguais ao *as-implanted*, sendo que apenas na amostra SIMOX surgiu um pequeno pico de Sb acumulado, mas ainda assim muito menor do que os que foram observados para o As. Após FA algumas mudanças maiores são percebidas. Em todas as amostras houve grande aumento do Sb acumulado, sendo que a amostra N apresentou o

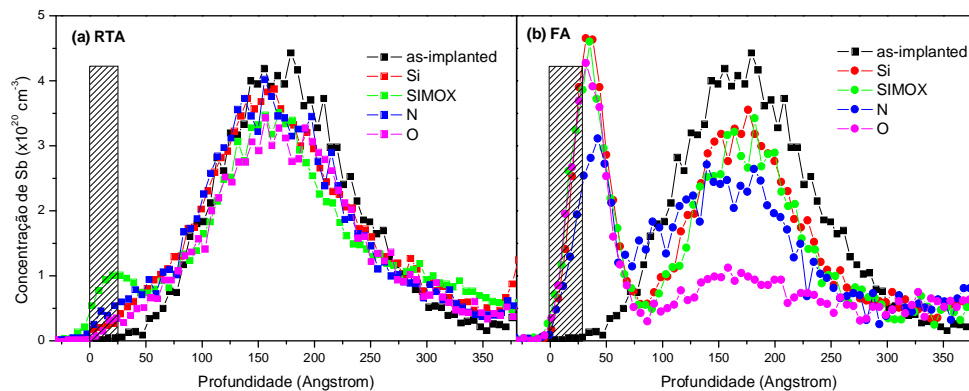


Figura 4.3. Perfis de Sb após (a) RTA e (b) FA. Um perfil *as-implanted* foi incluído para comparação. Após RTA houve pouquíssima difusão, sendo que os perfis permaneceram praticamente iguais ao *as-implanted*. Após FA a difusão foi mais pronunciada e já se observa picos de Sb acumulado na interface.

menor acúmulo. Esta amostra também tem o perfil mais uniforme, ou seja, a concentração do Sb acumulado é semelhante à do que está em profundidades maiores da amostra, além do que na região entre os dois picos (entre 75 e 125 Å) a concentração do dopante não é tão baixa quanto nas outras amostras. Outro fato que chama a atenção é a grande redução da concentração de Sb na amostra O, mostrando que nesta amostra o Sb difundiu muito mais do que nas outras. Já entre as amostras de Si e SIMOX não houve diferença significativa. A Tabela 4.2 apresenta os dados de doses retidas, acumuladas e não acumuladas obtidos a partir destes perfis de Sb. No caso da dose acumulada nas amostras RTA, foi considerada apenas a dose presente nos 50 Å superficiais, pois nestas amostras, com exceção do SIMOX, não houve um verdadeiro acúmulo e, sim, um leve aumento da concentração nessa região mencionada, que não chegou a formar um pico.

As doses retidas foram bastante altas em todas as amostras, exceto na OSF. Entre as amostras do RTA, a dose retida na amostra OSR foi a menor, apesar de ter sido elevada. Em geral essas doses foram maiores do que as do As, especialmente após FA. A dose

acumulada após RTA foi pequena, mesmo na amostra XSR que teve o maior valor. Após FA esses valores aumentaram, atingindo valores semelhantes aos do As, sendo que o menor acúmulo foi na amostra N. As doses que permanecem longe da interface, não acumuladas, foram muito elevadas após RTA, bem maiores do que as do As. Mesmo com a redução após FA, os valores continuaram consideravelmente altos sendo que apenas a amostra OSF atingiu um valor baixo semelhante aos obtidos com As.

Tabela 4.2. Doses de Sb retidas, acumuladas e não acumuladas em cada amostra para cada recozimento.

Dose de Sb ( $\times 10^{14}$ cm $^{-2}$ )	Si		SIMOX		N		O	
	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA
Retida	5,0	4,1	4,7	4,7	5,0	4,2	4,4	2,9
Acumulada	0,2	1,4	0,5	1,4	0,3	1,0	0,2	1,3
Não acumulada	4,8	2,7	4,2	3,3	4,7	3,2	4,2	1,6

A Figura 4.4 apresenta os espectros canalizados de MEIS na região dos picos de nitrogênio, oxigênio e pico de superfície do silício. Em (a) o mesmo efeito observado nas amostras de As esteve presente, ou seja, houve a detecção de um pequeno pico de

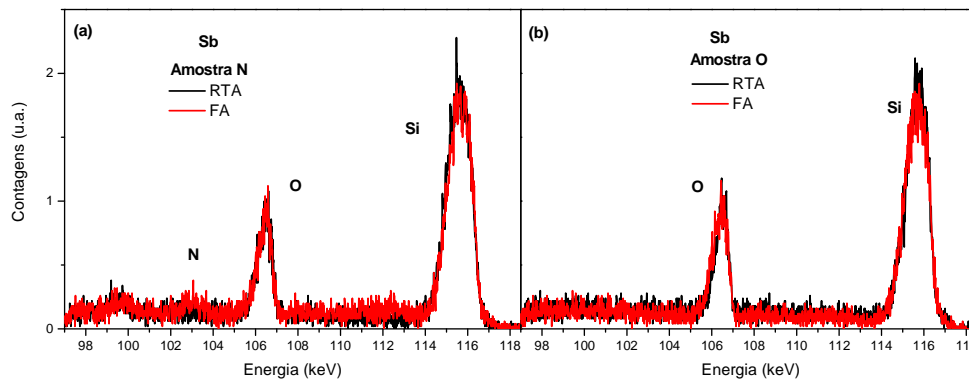


Figura 4.4. Espectros canalizados de MEIS dos picos de nitrogênio, oxigênio e pico de superfície do Si. Após FA, na amostra N surge um pequeno pico de nitrogênio na interface. Porém, na amostra O as caudas observadas nas amostras dopadas com As não se formaram nestas amostras dopadas com Sb.

nitrogênio na interface após FA. Porém, nas amostras O (b) não ocorreu o aumento do óxido, já que os picos de oxigênio e silício não sofreram alterações após FA em comparação ao RTA.

Sob o ponto de vista dos dados analisados até aqui podemos constatar que as vacâncias não foram as maiores responsáveis pelas diferenças observadas e, sim, os íons

usados nas pré-implantações. E mais, os efeitos dos íons são diferentes sobre cada um dos dopantes. Enquanto que para as amostras dopadas com As os melhores resultados foram obtidos com a pré-implantação de oxigênio, nas de Sb foram os com pré-implantação de nitrogênio.

### 4.1.3 Substitucionalidade do As

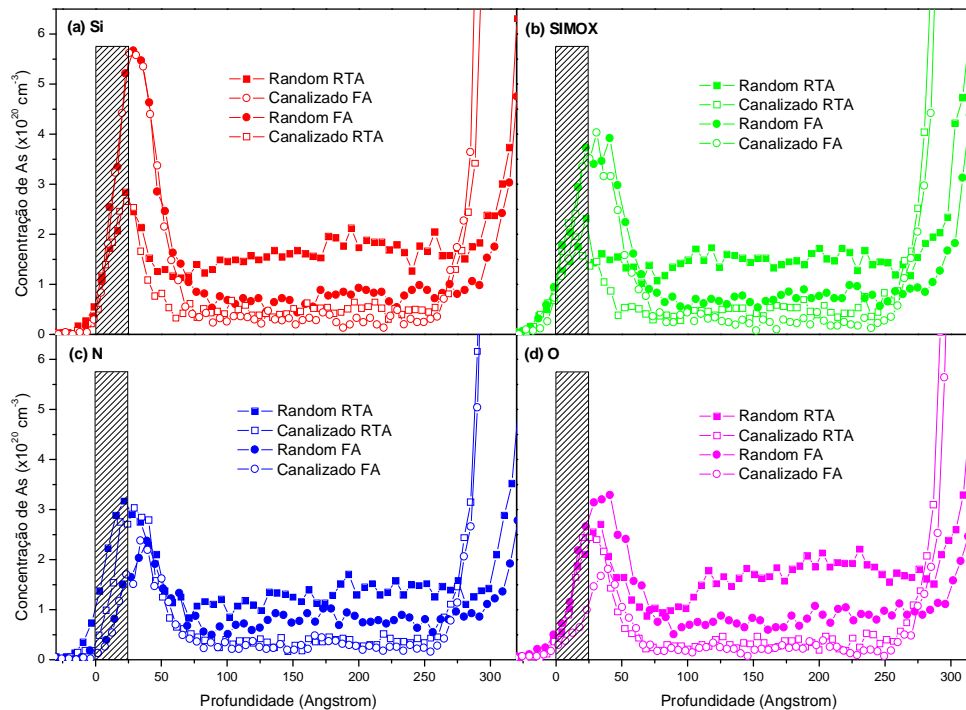


Figura 4.5. Perfis de As totais (*random*) e intersticiais (canalizado) em cada amostra após RTA e FA. A maior parte do As acumulado está intersticial, exceto na amostra OAF, onde ele foi incorporado à rede cristalina.

Outro ponto importante a ser analisado é a substitucionalidade dos dopantes, pois ela está diretamente relacionada à ativação elétrica. A Figura 4.5 compara os perfis totais (*random*) e intersticiais (canalizado) do As em todas as amostras após RTA e FA. A concentração de intersticiais em profundidades maiores do que 75 Å é muito baixa, indicando excelente incorporação dos dopantes à rede cristalina do Si, praticamente 100%. As maiores concentrações de intersticiais estão presentes na região da interface, onde o As está acumulado. Em geral, a maior parte do dopante acumulado está intersticial, apesar de sempre existir ao menos uma pequena fração substitucional. Vale

destacar a amostra OAF, onde uma fração maior da dose acumulada está substitucional, o que indica mais uma vez algum efeito que pode estar ligado à presença de oxigênio. A amostra OAF teve um comportamento único, pois após FA o As acumulado aumentou em relação ao RTA. No entanto, a quantidade de As intersticial reduziu, ficando até mesmo menor do que no RTA, mostrando que grande parte do dopante acumulado foi incorporado à rede cristalina do Si. Na amostra NAF a quantidade de As acumulado intersticial também diminuiu em comparação ao RTA, mas isso se deveu à perda de dopante acumulado (ver Tabela 4.1) e não à incorporação do dopante à rede cristalina como ocorreu na amostra OAF. A Tabela 4.3 coloca em números o que foi mencionado acima. Aí estão mostradas as doses de As acumulado e a dose total de As intersticial ao longo do perfil. Porém, no que se referem aos valores da dose intersticial, os números apresentados na Tabela 4.3 são compostos quase exclusivamente pelos intersticiais que estão acumulados, visto que a concentração de intersticiais em outras regiões da amostra é praticamente zero. A Tabela 4.3 também apresenta a dose substitucional de As que é a diferença entre a dose retida e a dose intersticial.

Tabela 4.3. Doses de As acumuladas, intersticiais e substitucionais em cada amostra para cada recozimento.

Dose de As ( $\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )	Si		SIMOX		N		O	
	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA
Acumulado	1,0	1,9	1,0	1,6	1,2	0,8	1,0	1,3
Intersticial	0,8	1,8	0,8	1,4	1,0	0,7	0,8	0,6
Substitucional	3,9	1,7	3,8	1,8	2,9	1,7	4,0	2,9

Quanto à substitucionalidade do As, são nítidos os melhores resultados das amostras OAR e principalmente OAF. As amostras NAR e NAF tiveram um desempenho igual ou pior do que as outras, indicando que essas diferenças não podem estar relacionadas simplesmente à presença de vacâncias.

A Figura 4.6 mostra os perfis de As substitucional. Estes perfis foram obtidos pela subtração dos espectros MEIS em orientação canalizada do *random* de cada amostra. Devido aos diferentes posicionamentos das amostras usados nas medidas de MEIS *random* e canalizado, a borda do pico de Si da medida canalizada fica sobreposta à parte final do perfil de As na medida *random* e por este motivo o perfil substitucional acaba

sendo truncado. Ainda assim, a figura mostra claramente as diferenças entre as amostras. Após RTA, os perfis possuem uma forma semelhante, havendo apenas

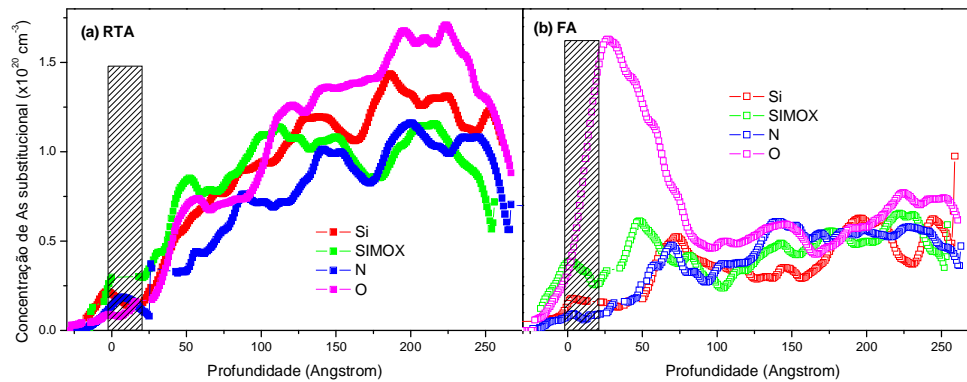


Figura 4.6. Perfis de As substitucional após (a) RTA e (b) FA. Em (a) os perfis tem forma semelhante, porém diferem nas concentrações. Em (b) as formas e concentrações são semelhantes, exceto o pico na interface da amostra OAF.

diferenças de concentração, onde a amostra OAR apresenta os maiores valores e os picos estão localizados em torno do  $R_P$  da implantação. Após FA, os perfis apresentam concentração muito menor e são todos semelhantes em concentração, com exceção do pico de As acumulado na amostra OAF, que indica alto índice de incorporação à rede cristalina, como já foi discutido.

#### 4.1.4 Substitucionalidade do Sb

Quanto ao Sb mostrado na Figura 4.7, ao contrário do As, se observa uma considerável quantidade de dopantes intersticiais, não apenas entre os que estão acumulados, mas também ao longo do restante do perfil. Se analisarmos somente o Sb acumulado, vemos que em todas as amostras o comportamento foi o mesmo, ou seja, aumento da dose acumulada após FA em relação ao RTA acompanhado de aumento de intersticiais nessa região. Em nenhuma amostra o Sb acumulado foi incorporado à rede cristalina após FA, a exemplo do que aconteceu com o As na amostra OAF. A Tabela 4.4 apresenta os valores de doses retida, intersticial e substitucional calculados para o Sb.

Apesar das doses retidas de Sb terem sido maiores do que as de As, as doses substitucionais não foram. Em questão de substitucionalidade do Sb, não houve nenhuma diferença marcante entre as amostras como foi observado para o As na

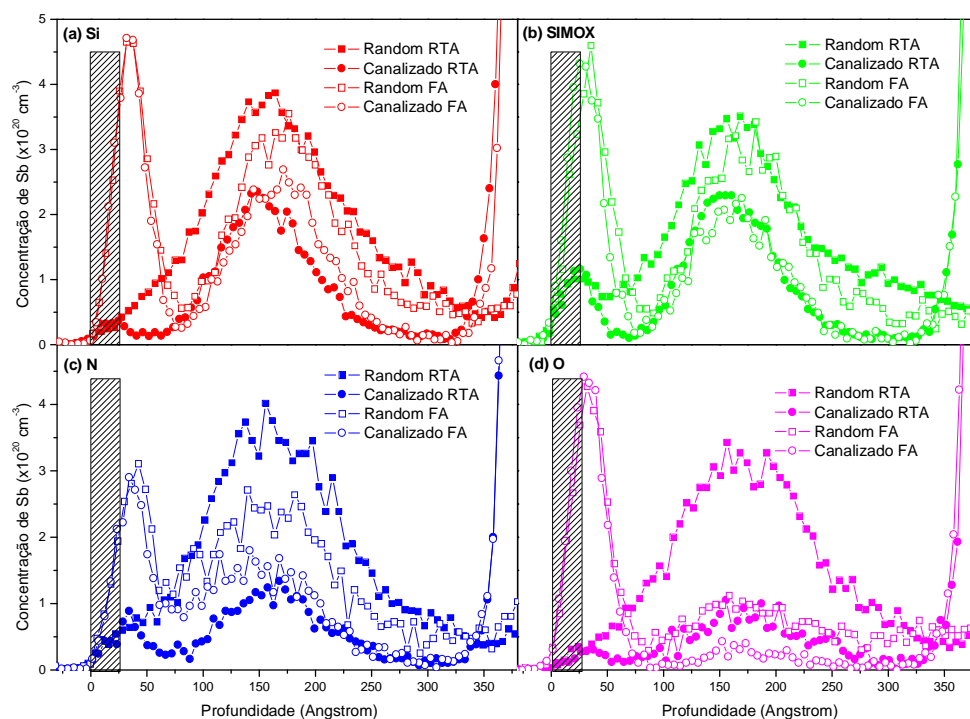


Figura 4.7. Perfis de Sb totais (*random*) e intersticiais (canalizado) em cada amostra após RTA e FA. A maior parte do Sb acumulado está intersticial, em todas as amostras. Há também uma quantidade razoável de intersticiais ao longo de todo o perfil em todas as amostras.

amostra OAF. E a baixa dose intersticial da amostra OSF se deve à grande perda de Sb e não à incorporação de Sb à rede cristalina.

Tabela 4.4. Doses de Sb retidas, intersticiais e substitucionais em cada amostra para cada recozimento.

Dose de Sb ( $\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )	Si		SIMOX		N		O	
	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA
Retida	5,0	4,1	4,7	4,7	5,0	4,2	4,4	2,9
Intersticial	1,3	2,4	1,3	3,2	1,4	2,5	1,0	1,3
Substitucional	3,7	1,7	3,4	1,5	3,6	1,7	3,4	1,6

Os perfis substitucionais do Sb são mostrados na Figura 4.8. Os perfis são todos muito similares, tanto após RTA, quanto após FA, com exceção de alguns picos mais pronunciados na amostra XSF, mas que não representam uma quantidade total de Sb substitucional superior às outras amostras.

As medidas de MEIS com As apresentam fortes indícios de que a presença de vacâncias não foi a principal responsável pelas diferenças observadas e, sim, algum tipo



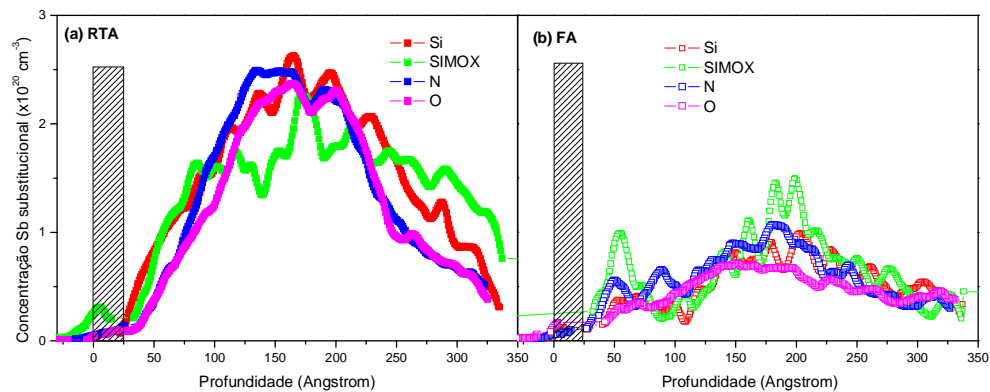


Figura 4.8. Perfis de Sb substitucional após (a) RTA e (b) FA. Em todos os casos tanto a forma quanto as concentrações foram muito semelhantes.

de interação com o oxigênio. Isso devido às maiores doses retidas, menores doses acumuladas e maiores doses substitucionais nas amostras com pré-implantação de oxigênio. As amostras com pré-implantação de nitrogênio mostraram comportamento completamente oposto, tendo resultados piores do que as amostras sem excesso de vacâncias.

Para o Sb, os íons usados na pré-implantação não tiveram efeitos tão marcantes. As amostras com nitrogênio tiveram melhores resultados em termos de doses retidas e acumuladas do que as com oxigênio. No entanto, quanto à dose substitucional, os resultados foram similares, o que traz a expectativa de que os resultados das medidas elétricas sejam similares.

#### 4.1.5 Medidas elétricas do As

No que se refere a medidas elétricas ( $R_s$  e Hall), a Tabela 4.5 apresenta o dados obtidos de ativação ( $n_s$ ), resistência de folha ( $R_s$ ) e mobilidade dos portadores de carga para o As. As doses retidas e substitucionais também são mostradas para efeito de comparação com a dose ativada.

Os dados do As são bastante interessantes. Em primeiro lugar, notamos que a concentração de dopantes ativados é, em todos os casos, maior do que a concentração substitucional, sendo mais parecida com a dose retida, atingindo valores próximos a 100% no Si e SIMOX. Isso indica que aqueles dopantes que estão acumulados e que estavam visíveis para o feixe do MEIS estão eletricamente ativos. À primeira vista, em

termos da ativação, as amostras com vacâncias mais uma vez mostraram um comportamento distinto entre si e das amostras de Si e SIMOX. Contudo, desta vez foram as amostras com nitrogênio que apresentaram melhores resultados do que as com oxigênio, sendo que as com oxigênio tiveram a pior ativação após RTA e ativação igual ao Si e SIMOX após FA.

Tabela 4.5. Medidas elétricas do As, juntamente com as doses retidas e substitucionais em cada amostra para cada recozimento.

Dose de As ( $\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )	Si		SIMOX		N		O	
	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA
Retida	4,7	3,5	4,6	3,2	3,9	2,4	4,8	3,6
Substitucional	3,9	1,7	3,8	1,8	3,2	1,7	4,0	2,9
Ativada ( $n_s$ )	4,27	3,46	4,45	3,25	5,66	5,69	3,67	3,42
	$\pm 1\%$	$\pm 1\%$	$\pm 3\%$	$\pm 3\%$	$\pm 1\%$	$\pm 1\%$	$\pm 4\%$	$\pm 5\%$
$R_s$ ( $\Omega/\text{sq}$ )	230,7	240,8	218,6	232,9	140,9	104,7	383,0	224,3
Mobilidade ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	63,4	75,3	64,2	82,6	78,4	104,9	44,5	81,5

As amostras com nitrogênio tiveram doses ativadas maiores inclusive do que a dose implantada. Através de uma análise mais cuidadosa, pudemos determinar que isso se deve à ativação do próprio nitrogênio, que é um elemento da coluna V, assim como o As e Sb, o que o faz um dopante tipo n. Porém, como já foi mostrado em outros trabalhos [56, 57], o seu percentual de ativação é extremamente baixo, ficando em menos de 1%. Em nosso caso, a dose de nitrogênio implantada foi  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  o que significa que a dose ativada de nitrogênio deve estar abaixo de  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Além disso, o perfil de nitrogênio eletricamente ativado consiste num platô de concentração constante em toda a região onde o nitrogênio se encontra presente. Para verificar essas hipóteses, removemos a camada superficial da amostra onde o As se encontrava, restando apenas a região dopada com nitrogênio. A Figura 4.9 mostra os espectros de RBS feitos em orientação *random* da amostra NAR antes e depois da remoção, deixando claro que o As foi completamente removido da amostra. Apenas lembrando que a resolução do RBS não permite diferenciar os picos de As acumulado do resto do perfil, sendo que o perfil completo do As aparece num único pico. Novas medidas de  $R_s$  e efeito Hall foram feitas nessas amostras e os valores de ativação encontrados foram de  $2,13 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  e  $1,78 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  para as amostras do RTA e do FA, respectivamente.

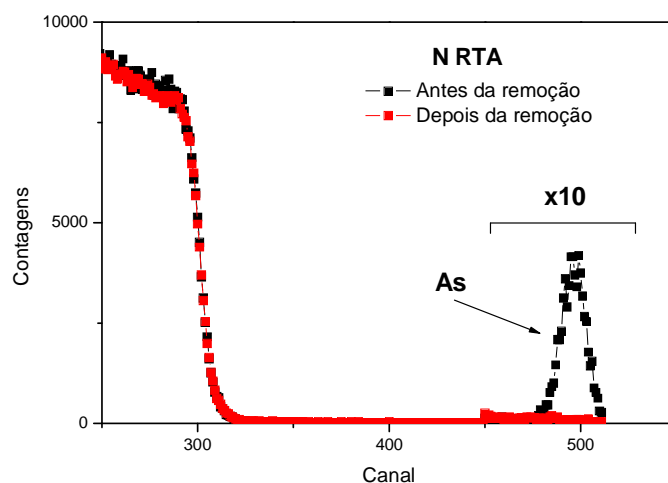


Figura 4.9. Espectros de RBS antes e depois de remover a camada dopada com As da amostra NAR. Claramente não havia mais As após a remoção da camada superficial da amostra. Esses valores representam 0,42% e 0,35% de ativação do nitrogênio implantado, estando de acordo com os dados das referências mencionadas. Descontando esses valores dos valores apresentados na Tabela 4.5 para as amostras NAR e NAF obtemos os valores das doses de As ativado que são de  $3,53 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  e  $3,91 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , que são valores muito similares aos das amostras com pré-implantação de oxigênio. Ainda assim a dose ativada na amostra NAF é maior do que a dose retida. A única explicação que encontramos para isso é que o nitrogênio que difundiu até a interface esteja eletricamente ativo e que seu perfil de ativação não seja constante como consta na literatura [57], desta forma ele estaria contribuindo para o valor de ativação da camada dopada com As de forma diferente de sua contribuição na camada onde não há As. Nesse caso, nós não temos como separar a contribuição do As da do nitrogênio.

Após RTA, em ambas as amostras com excesso de vacâncias a ativação do As foi inferior ao Si e ao SIMOX, já descontado o efeito da ativação do nitrogênio e, nesse aspecto, não houve diferenças entre o íon usado na pré-implantação.

Após FA, as amostras de Si e SIMOX apresentaram o já conhecido comportamento de desativação elétrica, onde o As passa a ocupar um estado energeticamente mais favorável no qual está desativado. O mesmo não ocorre nas amostras com vacâncias. A dose de As ativado se manteve praticamente constante em relação ao RTA, mostrando que as vacâncias trouxeram maior estabilidade térmica aos dopantes ativados.

Os reflexos dos valores de ativação e mobilidade podem ser percebidos nos valores de  $R_s$ . Nas amostras de Si e SIMOX, com a redução da ativação após FA, ocorre um

aumento da mobilidade que está associado à redução do espalhamento dos portadores pelos dopantes ativados que constituem centros de espalhamento coulombiano e, possivelmente, pela remoção de defeitos cristalinos produzidos na implantação e que não haviam sido removidos após RTA. A resistência também sofre um aumento devido à menor concentração de portadores de carga. Nas amostras N e O o comportamento observado foi o oposto, houve redução da resistência após FA comparado ao RTA, o que é um fato incomum em dopagem com As. A causa disso foi o aumento da mobilidade já que a ativação se manteve praticamente constante. Esse aumento deve estar relacionado à remoção de defeitos presentes nessas amostras que necessitaram de uma maior carga térmica para serem eliminados. Nota-se também que o aumento de mobilidade nas amostras com vacâncias foi mais pronunciado, principalmente nas amostras O, sendo de aproximadamente 19%, 28%, 34% e 83%, para Si, SIMOX, N e O, respectivamente. As variações de  $R_s$  foram de aproximadamente +4%, +6%, -36% e -41%, para Si, SIMOX, N e O, respectivamente.

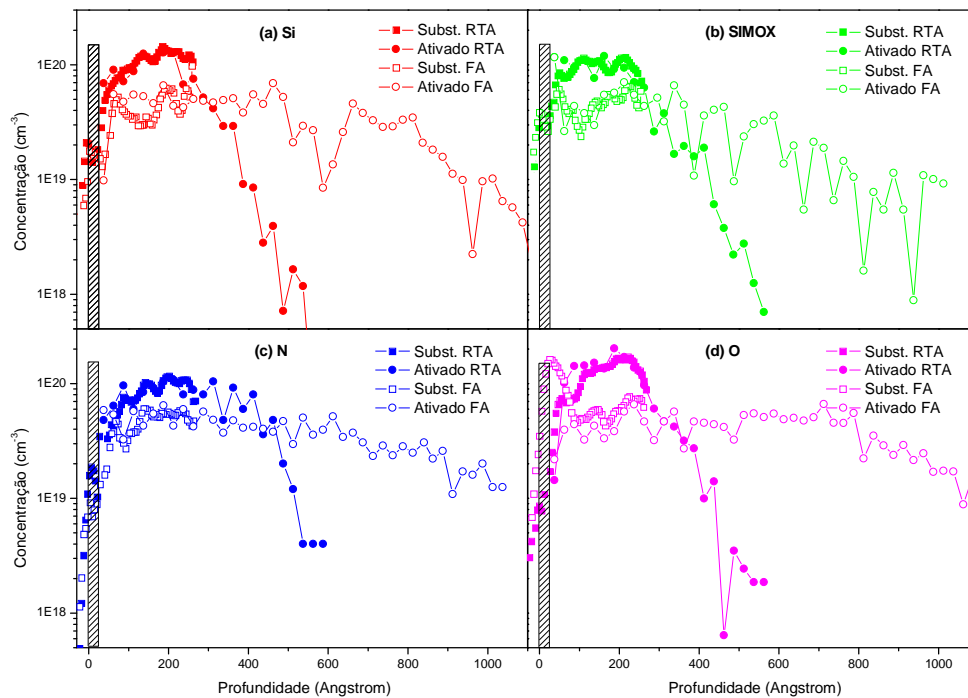


Figura 4.10. Comparação entre os perfis substitucionais e ativados de As em cada amostra após ambos os recozimentos. Os perfis sempre coincidem, mostrando que todos os dopantes substitucionais foram ativados, exceto o pico de As acumulado da amostra OAF, que permaneceu eletricamente desativado.

É interessante notar que apesar da grande diferença das doses substitucionais entre as amostras OAF e as outras, essa diferença não foi observada na ativação. É verdade

que a dose ativada foi maior do que a substitucional em todas as amostras, mas era de se esperar que, por ter uma dose substitucional consideravelmente maior do que as outras, a amostra OAF também tivesse uma dose ativada maior, o que não ocorreu.

Para entender melhor estes dados é preciso analisar os perfis dos dopantes ativados e compará-los com os perfis dos dopantes substitucionais. Os perfis de dopantes ativados foram obtidos por medidas de Hall diferencial. A Figura 4.10 mostra os perfis substitucionais e ativados em cada amostra. É possível perceber que os perfis de dopantes ativados coincidem com os dos dopantes substitucionais, mostrando que os dopantes que foram incorporados à rede estão eletricamente ativos. A única exceção é a amostra OAF, onde todo aquele As acumulado na interface que está substitucional não está ativado e esta é a razão pela qual a ativação desta amostra foi similar às outras apesar de ter uma dose substitucional maior.

O final dos perfis de dopantes ativados foi considerado como sendo um ponto onde o  $n_s$  medido representava um fração muito pequena, cerca de 1 a 2%, do  $n_s$  medido com o perfil inteiro do dopante, ou seja, antes de se fazer o primeiro desbaste. A Tabela 4.6 apresenta os valores de  $n_s$  finais em cada amostra. Os valores são múltiplos de  $10^{12}$ .

Tabela 4.6. Valores finais de  $n_s$  que determinara o final do perfil de dopantes ativados em cada amostra para cada recozimento.

	Si		SIMOX		N		O	
	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA
$n_s$ ( $\times 10^{12}$ cm <sup>-2</sup> )	0,4	2,8	1,4	1,5	213	178	2,1	2,6

As amostras com nitrogênio apresentaram um alto valor final de  $n_s$  devido ao nitrogênio ativado que continuava na amostra e estava a grande profundidade. Porém, como o perfil de ativação é calculado pela diferença de  $n_s$  medido após cada passo de desbaste, a contribuição do nitrogênio acaba sendo descontada, considerando-se que o nitrogênio tem um perfil constante de ativação, e o que resta é o perfil apenas do As ativado.

#### 4.1.6 Medidas elétricas do Sb

A Tabela 4.7, a exemplo da Tabela 4.5, traz os dados das medidas elétricas do Sb, juntamente com as doses retidas e substitucionais para comparação.

Tabela 4.7. Medidas elétricas do Sb, juntamente com as doses retidas e substitucionais em cada amostra para cada recozimento.

Dose de Sb ( $\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )	Si		SIMOX		N		O	
	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA
Retida	5,0	4,1	4,7	4,7	5,0	4,2	4,4	2,9
Substitucional	3,7	1,7	3,4	1,5	3,6	1,7	3,4	1,6
Ativada ( $n_s$ )	3,72	1,62	3,32	1,43	3,76	3,33	1,60	1,56
	$\pm 2\%$	$\pm 3\%$	$\pm 2\%$	$\pm 5\%$	$\pm 1\%$	$\pm 1\%$	$\pm 3\%$	$\pm 5\%$
$R_s$ ( $\Omega/\text{sq}$ )	229,8	385,7	252,6	419,4	196,7	158,0	554,0	403,7
Mobilidade ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	73,1	100,0	74,5	104,2	84,5	118,8	70,5	99,2

A primeira observação é que as doses ativadas são menores do que as obtidas com o As, mas, ao contrário do As, as doses ativadas do Sb estão plenamente de acordo com as doses substitucionais. Elas também são sempre inferiores à dose retida, representando uma ativação bem inferior aos 100% obtidos com As nas amostras de Si e SIMOX após RTA e em todas as amostras de As após FA. No caso das amostras N, onde a dose ativada é maior, ocorreu o mesmo efeito de ativação do nitrogênio, cuja contribuição é de  $2,19 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  para o RTA e  $2,07 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  para o FA. Descontando esses valores dos resultados da Tabela 4.7, obtemos ativação de  $1,57 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  para RTA e  $1,26 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  para o FA, que, além de estarem de acordo com as doses substitucionais, são próximos aos valores de ativação das amostras OSR e OSF, independente das diferenças de dose substitucional. Os valores de ativação após RTA nas amostras com vacâncias indicam que há uma fração considerável de dopantes substitucionais que não está ativada. No Si e no SIMOX, praticamente todos os dopantes substitucionais foram ativados.

Da mesma forma que ocorreu com o As, os valores de ativação nas amostras Si e SIMOX diminuíram após FA comparado ao RTA, que é o comportamento esperado. Isso não ocorre nas amostras com vacâncias, onde mais uma vez a ativação se manteve praticamente estável. A mobilidade dos portadores aumentou em todas as amostras, devido ao efeito combinado da desativação e da recuperação de defeitos de implantação. Percentualmente os aumentos foram aproximadamente de 37%, 40%, 40% e 41% para

Si, SIMOX, N e O, respectivamente. Diferente do As, onde as amostras com vacâncias tiveram um aumento maior de mobilidade, com o Sb todas as amostras tiveram aumentos semelhantes. Já a resistência de folha apresentou evoluções distintas nas amostras com e sem vacâncias. Nas amostras com vacâncias houve aumento, enquanto que nas amostras sem vacâncias houve redução. As variações foram de +69%, +66%, -20% e -27% para Si, SIMOX, N e O, respectivamente. No Si e SIMOX o forte aumento de  $R_S$  se deve à desativação, que também foi acentuada, sendo de -56% no Si e -57% no SIMOX, e apesar da mobilidade ter aumentado, o aumento não foi suficiente para compensar a desativação. Nas amostras N e O, como houve pouca desativação e a mobilidade aumentou, o que se observou foi a redução de  $R_S$ . Os baixos valores de  $R_S$  das amostras N se devem à contribuição do nitrogênio ativado. Considerando que, ao descontarmos a contribuição do nitrogênio, a ativação é semelhante à das amostras O, e como os valores de mobilidade são parecidos em todas as amostras, provavelmente a  $R_S$  das amostras N devido ao Sb deve ser similar à das amostras O.

A Figura 4.11 mostra os perfis de Sb substitucional e ativado em todas as amostras após RTA e FA. Analisando primeiro as amostras recozidas por RTA, vemos uma

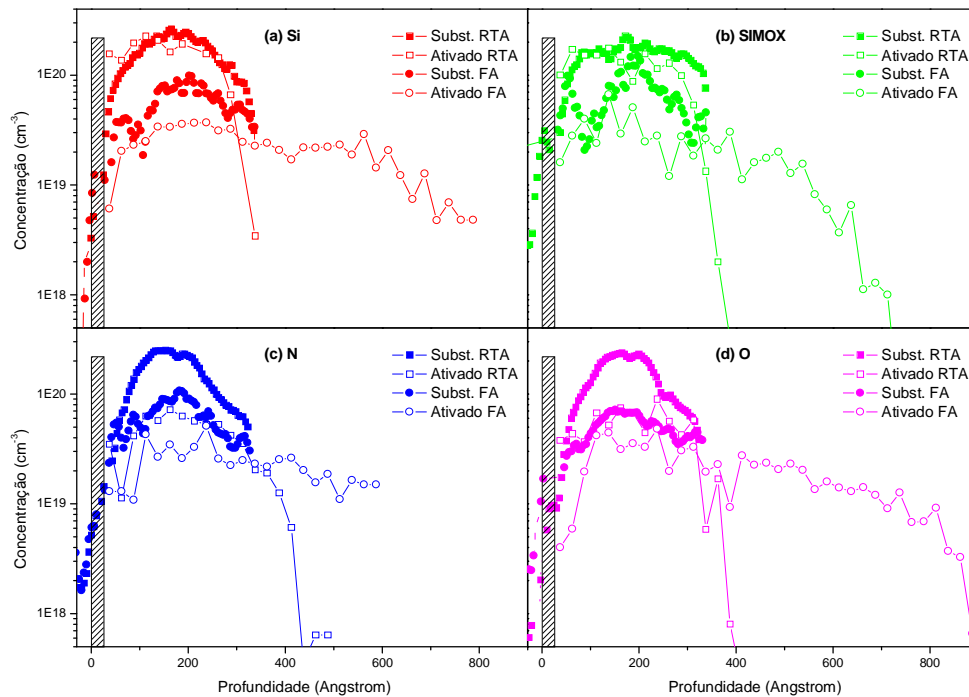


Figura 4.11. Comparação entre os perfis substitucionais e ativados de Sb em cada amostra após ambos os recozimentos. Após RTA os perfis coincidem nas amostras de Si e SIMOX, mas não nas N e O, onde a ativação foi inferior. Após FA o perfil ativado é inferior ao substitucional em todas as amostras.

diferença de comportamento entre as amostras com e sem vacâncias. Enquanto nas amostras de Si e SIMOX o perfil de dopantes ativados acompanha o perfil substitucional, nas amostras N e O o perfil ativado apresenta concentração bem inferior ao substitucional. Os perfis de Sb ativado são similares nas amostras N e O, mostrando que a ativação elétrica, ou falta dela, foi influenciada pela presença de vacâncias, independente do íon usado para gerá-las. Quanto às amostras recozidas no FA, em todos os casos o perfil substitucional apresenta concentração superior ao ativado, sendo que tanto os perfis substitucionais quanto os ativados ficaram semelhantes entre si em todas as amostras, o que é compatível com os números mostrados na Tabela 4.7.

Resumindo os resultados obtidos com As e Sb, observamos que a sua redistribuição foi influenciada pela pré-implantação e o principal fator de influência foi o íon usado na pré-implantação. Para o As, as amostras com pré-implantação de oxigênio tiveram melhores resultados, ou seja, maiores doses retida e substitucional, enquanto as amostras pré-implantadas com nitrogênio tiveram resultados completamente opostos. Já para o Sb, foram as amostras com nitrogênio que se saíram melhor, apesar das diferenças não terem sido tão grandes quanto as observadas para o As.

Em relação aos resultados das medidas elétricas, o fator preponderante foi a presença ou não de vacâncias, independente do íon usado para gerá-las. Tanto para As quanto para Sb, as amostras com vacâncias apresentaram menores valores de ativação do que o Si e SIMOX, principalmente após RTA. Após FA os valores de ativação ficam semelhantes entre as amostras com e sem vacâncias para cada dopante, quando as amostras aparentemente atingem uma certa estabilidade. A menor ativação das amostras com vacâncias se deve provavelmente ao fato de que quando um dopante está ligado a uma vacância ele é eletricamente inativo e a abundância de vacâncias permite que isso ocorra em maior quantidade. No entanto, a ativação se mostrou estável após FA comparado ao RTA, o que indica que os dopantes não se ligaram a “novas” vacâncias. Comparando o Si ao SIMOX, as diferenças foram pequenas. Para o As o SIMOX apresentou resultados levemente superiores, como já havia sido observado em [37, 38]. Já para o Sb, os melhores resultados foram do Si.

Comparando os dopantes entre si, os resultados do As foram superiores, principalmente em termos de resultados elétricos, com maior ativação e menor resistência de folha, do que os do Sb.



## 4.2 Dopantes tipo p: Gálio e Índio

As análises dos dopantes tipo p serão feitas com a mesma metodologia usada para os dopantes tipo n.

### 4.2.1 Perfis de Ga

Começando pelo Ga, a Figura 4.12 mostra os perfis totais de Ga após (a) RTA e (b) FA. Um perfil *as-implanted* foi incluído para comparação. É nítida a grande difusividade do dopante. Após RTA percebe-se claramente que o Ga das amostras com vacâncias está distribuído de maneira mais uniforme, formando um perfil com concentração mais constante, ao passo que no Si e no SIMOX, há uma estrutura de dois picos muito mais bem definida, um em torno de  $R_p$  e o outro no óxido/interface. Outro fato interessante é que o óxido superficial não atua como barreira para a difusão.

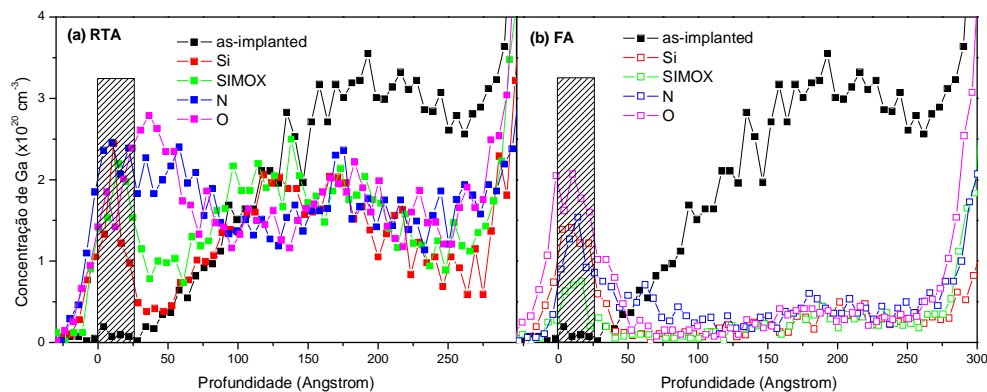


Figura 4.12. Perfis de Ga após (a) RTA e (b) FA. Em (a) percebe-se a redistribuição do Ga comparado ao perfil *as-implanted*, com acúmulo inclusive dentro do óxido e a maior uniformidade nas amostras com vacâncias. Em (b), se vê o acúmulo no óxido bem como a baixa concentração devido às perdas.

No caso do As e do Sb a acumulação dos dopantes ocorria na interface entre o óxido superficial e o substrato, havendo apenas uma pequena penetração de dopantes no interior do óxido. Com o Ga a situação é diferente, pois a acumulação ocorre não somente na interface, mas também, em grande parte, dentro do óxido. Após RTA, nas amostras sem vacâncias a acumulação se deu quase exclusivamente dentro do óxido, enquanto que nas amostras com vacâncias houve acumulação tanto no óxido quanto na interface (para efeito de cálculos a interface foi considerada como sendo a região que

vai do óxido até a profundidade de 75Å). Essa facilidade em difundir através do óxido ocasionou grandes perdas de Ga durante os recozimentos. Resultados semelhantes foram obtidos em outros trabalhos [24, 25]. Olhando os perfis das amostras recozidas por FA, na Figura 4.12(b), a impressão que se tem é que se trata de perfis obtidos com medidas em orientação canalizada, devido às baixíssimas concentrações. Contudo, esses são os perfis totais do Ga, cujas baixas concentrações se devem às perdas durante o recozimento. Nas amostras recozidas por FA, o Ga acumulado está quase todo dentro do óxido, exceto na amostra N, onde metade está no óxido e metade na interface. A Tabela 4.8 traz os dados das doses retida, acumulada no óxido e na interface e não acumulada do Ga.

Tabela 4.8. Doses de Ga retidas, acumuladas e não acumuladas em cada amostra para cada recozimento.

Dose de Ga ( $\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )	Si		SIMOX		N		O	
	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA
Retida	3,4	1,0	4,0	0,7	4,7	1,3	4,6	1,5
Acumulada total	0,7	0,5	1,0	0,2	1,7	0,6	1,7	0,9
Acumulada no SiO <sub>2</sub>	0,5	0,4	0,7	0,2	0,8	0,3	0,6	0,7
Acumulada na interface	0,2	0,1	0,3	0,0	0,9	0,3	1,1	0,2
Não acumulada	2,7	0,5	3,0	0,5	3,0	0,7	2,9	0,6

Os números deixam claro que as amostras com vacâncias foram mais eficientes em reter os dopantes, com doses retidas após, RTA, de 94% para a amostra N e de 92% para a O, enquanto que Si e SIMOX ficaram com 68% e 80%, respectivamente. Após FA também se observa maior dose retida nas amostras com vacâncias. Não foi observado nenhum efeito relativo ao íon da pré-implantação. Porém as amostras com vacâncias também tiveram as maiores doses acumuladas tanto no RTA quanto no FA, de forma que, se descontarmos as doses acumuladas das retidas, veremos que em todas as amostras as doses que se mantiveram longe da interface e do óxido (não acumuladas) são praticamente as mesmas, independente da presença ou não de vacâncias e do íon pré-implantado. Vale lembrar que no Si e no SIMOX após RTA a dose acumulada está em sua maior parte (70%) dentro do óxido e, portanto, este percentual não deve estar eletricamente ativo. Já nas amostras N e O, a maior parte está na interface (53% na

amostra NGR e 65% na amostra OGR) e, por isso, existe a possibilidade de estar ativa. Isso significa que as doses ativadas no Si e SIMOX devem ser, na melhor das hipóteses, iguais ou pouco maiores do que as doses não acumuladas, enquanto que nas amostras N e O é possível que a dose ativada seja razoavelmente maior do que a dose não acumulada. Após FA, as doses acumuladas dentro do óxido nas amostras Si, SIMOX e O são de 80%, 100% e 78% da dose não acumulada total, respectivamente, e portanto as doses ativadas devem ser semelhantes às doses não acumuladas, que são parecidas nestas 3 amostras. Na amostra NGF, a fração da dose que permaneceu na interface ficou praticamente constante em comparação à amostras NGR, mostrando que o nitrogênio pode ter estabilizado a acumulação.

A Figura 4.13 mostra espectros de MEIS das regiões dos picos do nitrogênio, oxigênio e silício das amostras (a) N e (b) O para ambos os recozimentos. Em (a) notamos a presença de um pico referente à presença de nitrogênio na interface. Isto pode ter influência no fato das amostras N terem apresentado uma maior quantidade de Ga acumulado que não estava dentro do óxido, ou seja, o nitrogênio atuou como barreira de difusão do Ga para dentro do óxido e deve ter atuado na estabilização da acumulação. Nas amostras O (b), assim como para o Sb não vemos as caudas nos picos do oxigênio e do silício, indicando que não houve acúmulo de oxigênio na interface, ou então, se houve, está abaixo do limite de detecção do MEIS.

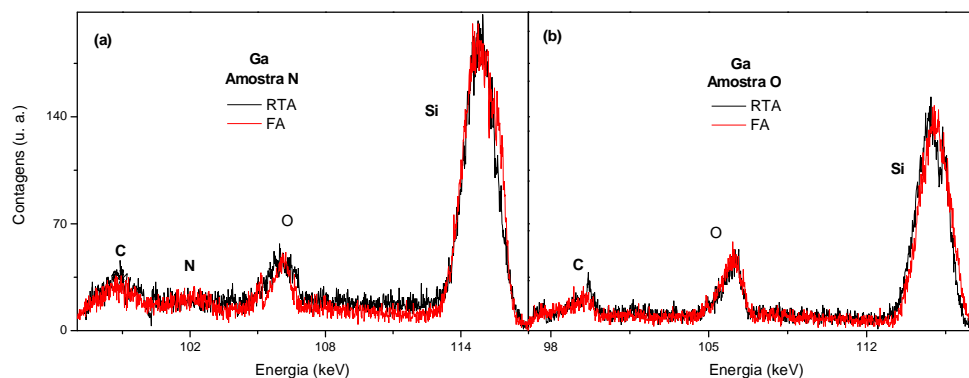


Figura 4.13. Espectros canalizados de MEIS das amostras N e O dopadas com Ga. Após FA, houve acúmulo de nitrogênio na interface da amostra N (a), no entanto não há evidências de acúmulo de oxigênio na amostra O (b).

## 4.2.2 Perfis de In

Quanto ao In, a Figura 4.14 mostra os perfis após (a) RTA e (b) FA. Assim como para o Ga, após RTA grande difusão foi observada e houve acúmulo de In na interface e principalmente no óxido. No caso do Ga, o pico de dopante acumulado não se destacava tanto quanto no caso do In, onde a dose não acumulada é bem menor. O acúmulo de In foi mais restrito ao óxido e às proximidades da interface formando um pico mais bem definido, diferente do Ga, que estava mais distribuído. Após FA, praticamente todo o In foi perdido, pela sua facilidade em difundir através do óxido. Os perfis mostrados na Figura 4.14(b) são os perfis totais medidos em orientação *random*, apesar de parecerem canalizados devido às baixas concentrações. Apenas a amostra N apresenta uma concentração de In levemente superior às outras, cujas concentrações estão próximas ao limite de detecção do MEIS.

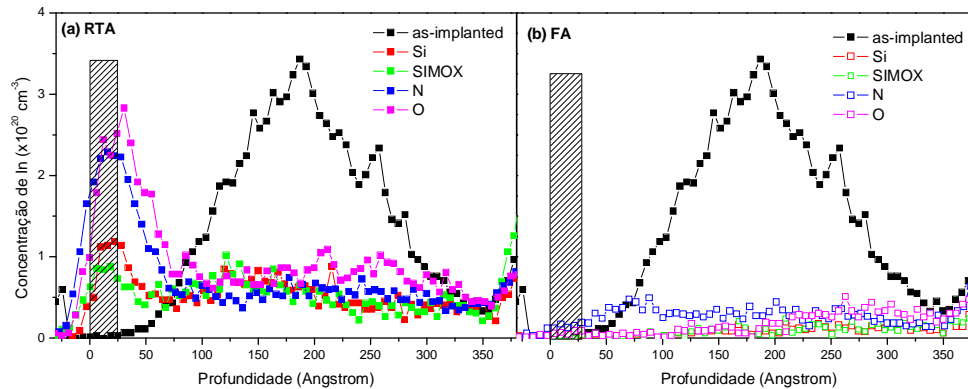


Figura 4.14. Perfis de In após (a) RTA e (b) FA. Em ambos os casos percebe-se grande redistribuição com acúmulo de In no interior do óxido, sendo que em (b) a dose retida já é muito baixa.

A Tabela 4.9 apresenta os valores das doses retidas, acumuladas no óxido e na interface e não acumuladas para o In.

As baixas concentrações das amostras que passaram por FA tornam os dados da Tabela 4.9 pouco confiáveis, pois estão próximas aos limites da técnica, já as do RTA permitem uma análise mais detalhada. Da mesma forma que observamos para o Ga, após RTA as amostras com vacâncias retiveram maior quantidade de In, sendo que para o In houve efeito do íon pré-implantado, uma vez que a amostra OIR reteve uma dose superior à da amostra NIR. As doses retidas nas amostras sem vacâncias foram idênticas entre si. Assim como para o Ga, a diferença em termos de doses retidas se deu em boa

Tabela 4.9. Doses de In retidas, acumuladas e não acumuladas em cada amostra para cada recozimento.

Dose de In ( $\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )	Si		SIMOX		N		O	
	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA
Retida	2,0	0,3	2,0	0,3	2,9	1,0	3,6	0,6
Acumulada total	0,6	0,0	0,6	0,0	1,4	0,2	1,5	0,1
Acumulada no SiO <sub>2</sub>	0,3	0,0	0,3	0,0	0,8	0,0	0,6	0,0
Acumulada na interface	0,3	0,0	0,3	0,0	0,6	0,2	0,9	0,1
Não acumulada	1,4	0,3	1,4	0,3	1,5	0,8	2,1	0,5

parte devido à dose acumulada. No caso da amostra NIR, descontando-se a dose acumulada da retida, o valor de dose não acumulada é muito próximo ao das amostras Si e SIMOX, ou seja, a maior dose retida se deve quase exclusivamente à maior dose acumulada. Contudo, na amostra OIR a situação é diferente. A dose acumulada foi grande, semelhante à da amostra NIR, mas a dose retida foi ainda maior e, logo, a dose não acumulada foi maior do que em todas as outras amostras, indicando algum efeito relacionado ao oxigênio pré-implantado.

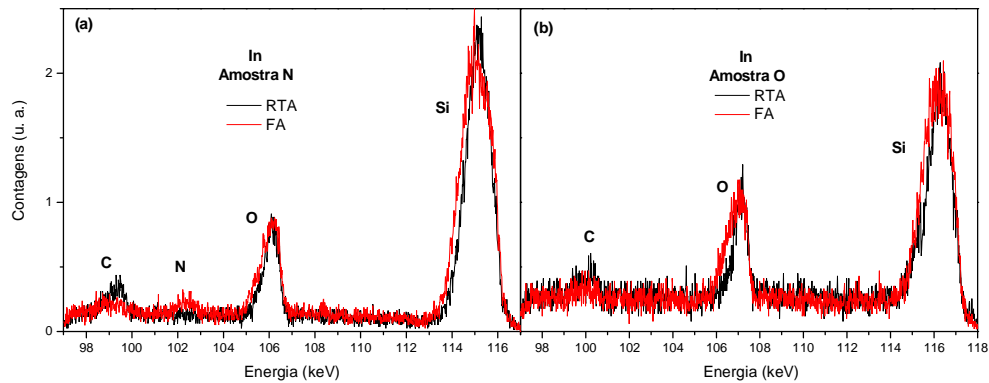


Figura 4.15. Espectros canalizados de MEIS das amostras N e O dopadas com In onde se vê acúmulo de nitrogênio na interface da amostra N (a) e que o mesmo não ocorre com o oxigênio pré-implantado na amostra O (b).

Após FA, as perdas foram enormes em todas as amostras, especialmente na OIF, apesar desta ter retido a maior dose após RTA. Percentualmente as perdas das amostras de Si, SIMOX e O foram semelhantes comparando-se o RTA com o FA, em torno de 85%. A amostra N foi a que teve a menor variação entre o RTA e o FA, de 65%, que ainda assim é uma variação grande. Portanto, o oxigênio se mostrou mais eficiente para

reter o In apenas nos estágios iniciais do recozimento, mas não foi capaz de manter a sua eficiência para recozimentos mais longos. A amostra pré-implantada com nitrogênio perdeu menos dopantes do que as amostras sem vacâncias após o RTA e, durante um recozimento mais longo, conseguiu segurar o In com mais eficiência.

A Figura 4.15 mostra os espectros de MEIS na região dos picos do nitrogênio, oxigênio e silício. Da mesma forma que foi observado para o Sb e para o Ga, apenas a presença do nitrogênio pré-implantado na interface foi detectada. Na amostra NIF há um pequeno pico de nitrogênio, enquanto que na amostra OIF não houve mudança nos picos de oxigênio e de silício, o que sugere que o oxigênio pré-implantado não se acumulou na interface.

### 4.2.3 Substitucionalidade do Ga

A dose retida somente tem importância se os dopantes retidos forem incorporados à rede cristalina do Si e não permanecerem intersticiais.

A comparação entre os perfis totais e os perfis intersticiais de Ga é mostrada na Figura 4.16 para cada amostra após ambos os recozimentos. Após RTA, nas amostras Si e SIMOX, além da dose retida ser pequena, grande parte dela está intersticial, não somente na interface, mas ao longo de todo o perfil. Nas amostras com vacâncias o resultado é mais animador, pois as concentrações de Ga intersticiais são menores do que no Si e no SIMOX, além das doses retidas serem maiores. Isto representa uma dose substitucional maior, mostrando o efeito das vacâncias na incorporação do Ga à rede cristalina. Na Tabela 4.10 estão os valores das doses retidas, intersticiais e substitucionais do Ga.

Tabela 4.10. Doses de Ga retidas, intersticiais e substitucionais em cada amostra para cada recozimento.

Dose de Ga ( $\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )	Si		SIMOX		N		O	
	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA
Retida	3,4	1,0	4,0	0,7	4,7	1,3	4,6	1,5
Intersticial	2,7	0,8	3,3	0,3	2,6	0,9	2,4	1,4
Substitucional	0,7	0,2	0,7	0,4	2,1	0,4	2,2	0,1

Os dados da Tabela 4.10 mostram a grande diferença entre as doses substitucionais das amostras com e sem vacâncias, especialmente após RTA, onde as amostras com vacâncias chegam a ter doses substitucionais 3 vezes maiores dos que nas sem

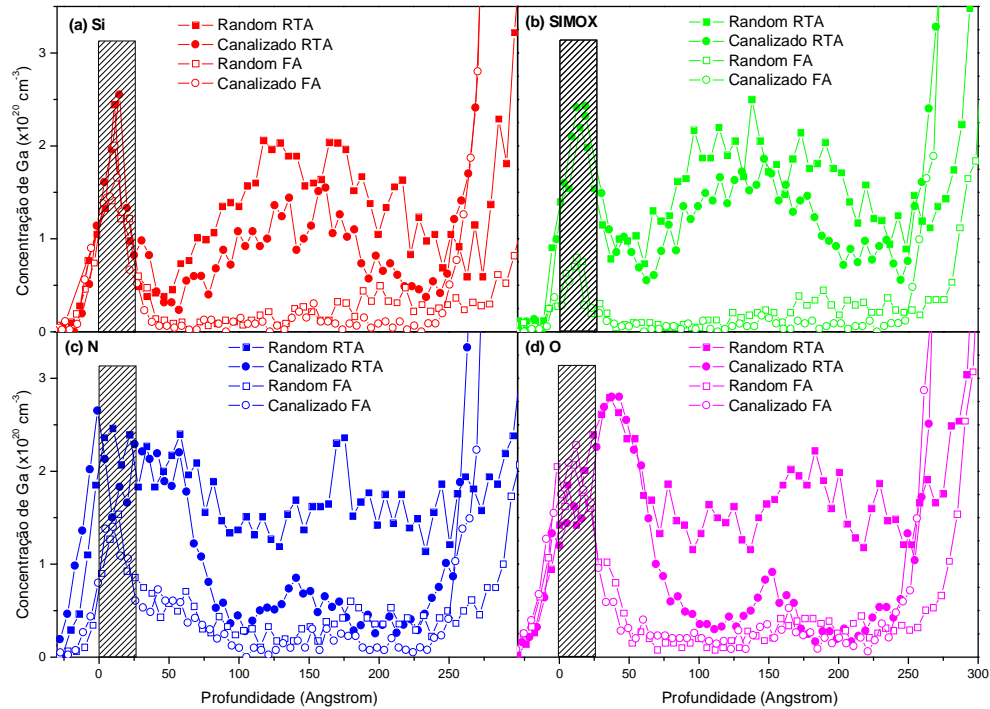


Figura 4.16. Perfis totais e intersticiais de Ga em todas as amostras após cada recozimento. Nas amostras sem vacâncias, acúmulo se dá no óxido. Nas amostras com vacâncias, acúmulo se dá no óxido e na interface, além de apresentarem menos intersticiais.

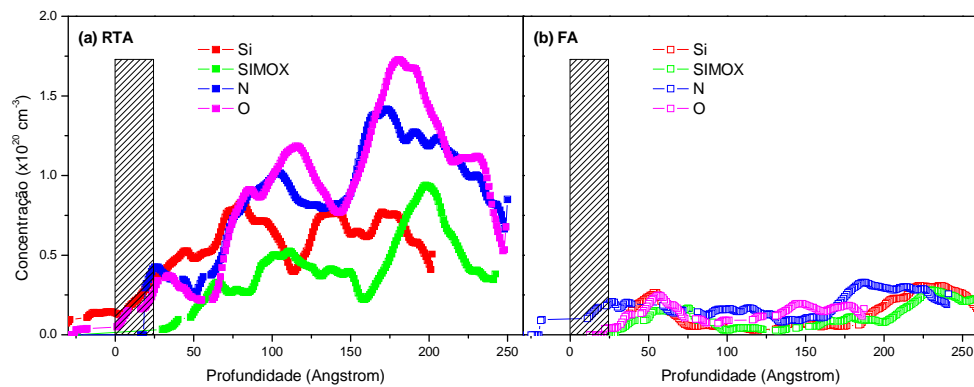


Figura 4.17. Perfis de Ga substitucional após (a) RTA e (b) FA. Após RTA, há uma quantidade considerável de substitucionais, que não é mais observada após FA, em parte devido à grande perda de dopantes por difusão.

vacâncias. Nestas amostras a maior parte dos dopantes intersticiais são aqueles que estão acumulados na interface, sendo que da dose não acumulada a maior parte está

substitucional, como se vê na Figura 4.17, que mostra os perfis do Ga substitucional. Nas amostras sem vacâncias, os intersticiais estão presentes em grandes concentrações ao longo de todo o perfil, o que indica que realmente houve dificuldade para que o Ga fosse incorporado à rede de silício. De acordo com a Figura 4.17, as concentrações mais altas de dopantes substitucionais iniciam em torno de 75 Å de profundidade e se estendem até o final do perfil em todas as amostras, deixando claro que se trata dos dopantes não acumulados. São nítidas as maiores concentrações de Ga substitucional nas amostras com vacâncias. Após FA, as diferenças são difíceis de serem quantificadas devido às baixas concentrações, mas os perfis de intersticiais coincidem em sua maior parte com os perfis totais, o que resulta em baixa substitucionalidade em todas as amostras, como mostram as Figuras 4.16 e 4.17.

#### 4.2.4 Substitucionalidade do In

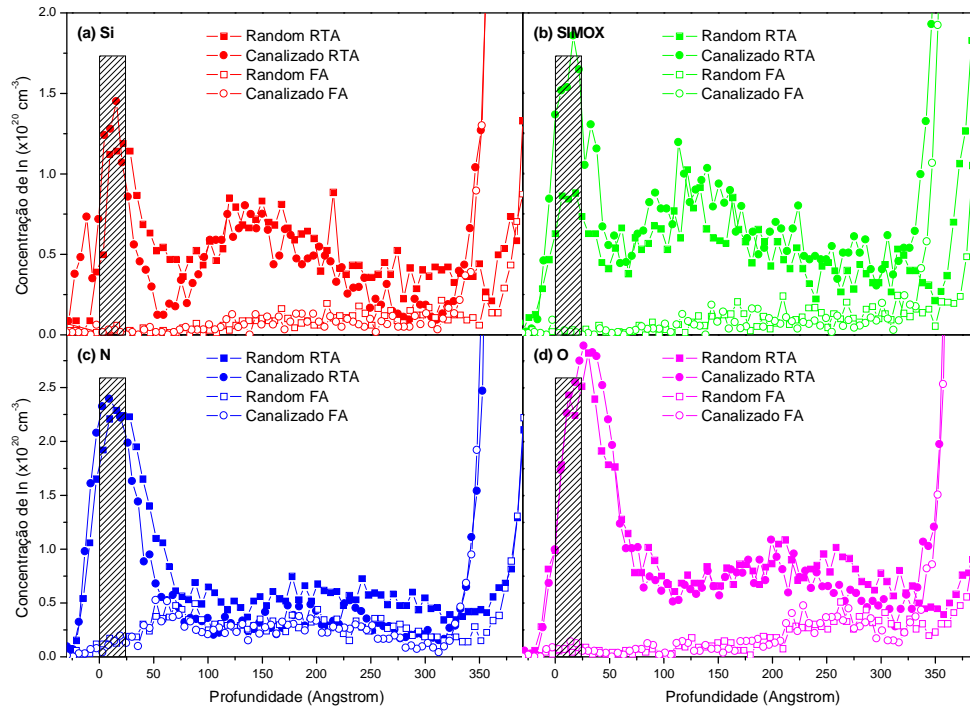


Figura 4.18. Perfis totais e intersticiais de In em todas as amostras após cada recozimento. Além do acúmulo no óxido, nota-se a grande quantidade de intersticiais ao longo de todos os perfis, independente da presença ou não de vacâncias.



Na Figura 4.18 estão os perfis totais e intersticiais de In. Como se percebe, após RTA, os dois perfis coincidem em praticamente todo o perfil, indicando que a concentração de dopantes substitucionais é muito baixa ao longo de todo o perfil, independente do substrato. A Tabela 4.11 traz os valores de doses retida, intersticial e substitucional do In.

Tabela 4.11. Doses de In retidas, intersticiais e substitucionais em cada amostra para cada recozimento.

Dose de In ( $\times 10^{14}$ cm $^{-2}$ )	Si		SIMOX		N		O	
	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA
Retida	2,0	0,3	2,0	0,3	2,9	1,0	3,6	0,6
Intersticial	1,6	0,2	1,5	0,2	2,2	0,8	3,4	0,5
Substitucional	0,4	0,1	0,5	0,1	0,7	0,2	0,2	0,1

A presença de vacâncias no substrato não foi o fator determinante na incorporação dos dopantes, já que na amostra NIR a substitucionalidade foi a mais alta e na amostra OIR foi a mais baixa, mostrando outra vez que houve efeito do íon pré-implantado sobre o In. Em matéria de substitucionalidade, o efeito foi o oposto do observado quanto à dose retida, que tinha sido maior na amostra OIR. De qualquer forma, em todas as amostras, tanto após RTA quanto FA, as doses substitucionais foram muito baixas, o que indica que as propriedades elétricas das camadas dopadas com In não devem ser muito promissoras.

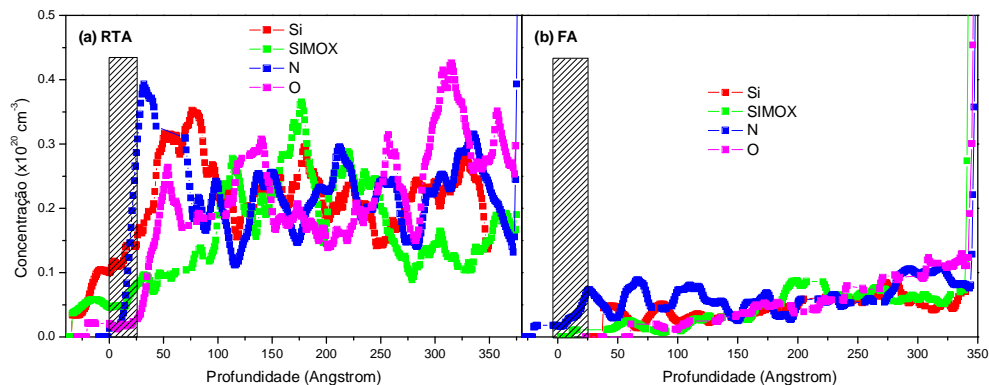


Figura 4.19. Perfis de In substitucional após (a) RTA e (b) FA. Em (a), apesar das baixas concentrações, os dopantes substitucionais estão distribuídos quase uniformemente ao longo da amostras. Em (b), a concentração é muito baixa, devido às grandes perdas por difusão.

Analisando os perfis de In substitucional, na Figura 4.19, nota-se que em todas as amostras os dopantes substitucionais estão distribuídos ao longo de todo o perfil, apesar da concentração ser baixa. Nas amostras NIR e OIR há uma concentração maior na região da interface, que não se observa nas outras amostras. Após RTA, nos picos onde a concentração de In atinge os valores máximos, ela excede levemente  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , que é uma concentração cerca de 20 vezes acima do limite de solubilidade sólida do In para essa temperatura. Após FA, a substitucionalidade cai para concentrações que estão de acordo com limite de solubilidade. Esses gráficos mostram a grande dificuldade de incorporação do In à rede do Si, independente da presença ou não de vacâncias e do íon da pré-implantação, o que resulta nas péssimas propriedades elétricas de camadas dopadas com In sob o ponto de vista das exigências para dopagem de fonte e dreno.

#### 4.2.5 Medidas elétricas do Ga

Partindo para a análise das medidas elétricas, começaremos pelo Ga. Na Tabela 4.12 estão os valores de dose ativada, juntamente com a dose substitucional para comparação,  $R_S$  e mobilidade.

Tabela 4.12. Medidas elétricas do Ga, juntamente com as doses substitucionais em cada amostra para cada recozimento.

Dose de Ga ( $\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )	Si		SIMOX		N		O	
	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA
Substitucional	0,7	0,2	0,7	0,4	2,1	0,4	2,2	0,1
Ativada ( $p_s$ )	0,65	0,34	0,7	0,26	2,1*	1,8*	5,6	0,8
	$\pm 2\%$	$\pm 16\%$	$\pm 5\%$	$\pm 23\%$	$\pm 57\%$	$\pm 61\%$	$\pm 6\%$	$\pm 17\%$
$R_S$ ( $\Omega/\text{sq}$ )	1634	1624	1744	2250	178	1397	923	1496
Mobilidade ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	59,2	117,4	51,9	129,0	797,3	42,5	12,4	53,9

\* portadores de carga tipo n.

Comparado ao As e ao Sb, a ativação do Ga, mesmo nos melhores casos, foi muito baixa. Em primeiro lugar, cabe mencionar que as medidas elétricas do Ga apresentaram maiores desvios do que as medidas dos dopantes tipo n, especialmente nas amostras recozidas por FA, onde a perda de Ga havia sido grande. As amostras N apresentaram

alta dose ativada, porém os portadores eram tipo n, ou seja, não estavam relacionados ao Ga e, sim, ao nitrogênio pré-implantado. As doses de nitrogênio ativado ficaram semelhantes às obtidas nas amostras dopadas com As ou Sb. Contudo, os valores mostrados na Tabela 4.12 em relação às amostras N não são confiáveis devido à estrutura das amostras que usamos. A estrutura usada (Figura 3.22(b)) consiste em 4 contatos profundos interligados pela camada de interesse. Os 4 contatos e a camada de interesse possuem dopagem de mesmo tipo, p ou n, de modo que a corrente elétrica fica confinada à região de interesse. No caso das amostras N dopadas com Ga, os contatos são tipo p, porém a região central é tipo n devido à ativação do nitrogênio. Portanto, para as amostras N os valores da Tabela 4.12 devem conter erros, o que se percebe nos grandes desvios dos valores medidos.

Nas amostras SGR, XGR e XGF as doses ativadas ficaram de acordo com a dose substitucional. Nas outras amostras os valores diferem por diferentes razões. Nas amostras N o motivo já foi explicado. Na amostra SGF a diferença pode estar relacionada ao erro na dose substitucional calculada a partir dos espectros de MEIS, já que devido às baixas concentrações é difícil determinar as doses com precisão. No caso da amostra O, algum efeito ligado ao oxigênio e/ou às vacâncias gerou um grande aumento da ativação. Como será mostrado mais adiante, as amostras O dopadas com In não apresentaram esse aumento tão significativo de dose ativada, ou seja, esse efeito não está relacionado apenas com a presença do oxigênio, mas com alguma interação do Ga com o oxigênio e/ou com as vacâncias. Se essa elevada ativação estivesse relacionada somente à interação com as vacâncias, a amostra N teria uma concentração de Ga ativado semelhante à amostra O, isto é, de  $5,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (tipo p) uma vez que as doses substitucionais de Ga nas amostras N e O são semelhantes. Porém, o valor de  $p_s$  medido na amostra N seria de aproximadamente  $3,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (tipo p), pois teríamos que descontar do valor de  $5,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (tipo p) a ativação do nitrogênio que é de cerca de  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (tipo n), como foi observado nas amostras com As e Sb. No entanto, os portadores medidos na amostra N eram tipo n, o que indica que a ativação do Ga nessa amostra foi inferior a  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Esses dados deixam claro que, mesmo que as vacâncias tenham participação, a presença do oxigênio é necessária para a ocorrência do efeito. Para garantir que não houve erro na dose implantada, foram analisadas por RBS as seguintes amostras: (i) Ga com pré-implantação de oxigênio igual às usadas nas medidas elétricas (com estrutura Van der Pauw), porém sem recozimento; (ii) Ga implantado no Si sem pré-implantação também igual às usadas nas medidas elétricas,

com estrutura Van der Pauw e sem recozimento; (iii) Ga com pré-implantação de oxigênio igual à usada na medidas de MEIS para cálculo das doses retidas, também sem recozimento. Essa verificação foi feita, pois as implantações das amostras medidas no MEIS e daquelas usadas nas medidas elétricas foram feitas em dias diferentes e, no caso de ter havido erro na dose de implantação não seria possível comparar os dados das medidas de MEIS com as medidas elétricas. A Figura 4.20 mostra os espectros obtidos

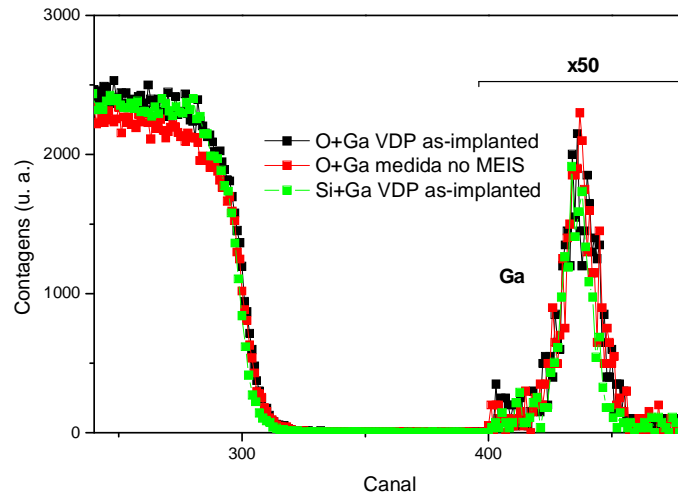


Figura 4.20. Espectros de RBS mostram que as três amostras receberam a mesma dose de Ga implantado.

nas medidas dessas amostras. O pico de Ga em todas as amostras foi semelhante, o que comprova que a dose implantada foi igual em todas elas, portanto as diferenças nas doses ativadas não correspondem a diferentes doses implantadas. É interessante notar que a dose ativada na amostra OGR é maior do que a dose retida de Ga nessa amostra, ou seja, estaria sendo gerada mais de uma lacuna por átomo de Ga. A origem dessas lacunas extras pode ser alguma estrutura formada pelo Ga, oxigênio e/ou defeitos. Após FA, é comum o Ga se desativar, como já foi observado por outros pesquisadores [25], mas a amostra O foi a que sofreu a maior redução da dose ativada comparando com o RTA, o que mostra que essa estrutura que promove alta ativação elétrica não é estável, sendo decomposta após um recozimento mais longo. A ativação na amostra OGF continuou sendo superior a das amostras de Si e SIMOX, porém não é possível determinar a causa desse efeito, ou seja, se realmente se deve ao Ga ativado ou se ainda existem remanescentes daquela estrutura desconhecida que continuam mantendo um alto nível de ativação, pois a ativação é menor do que a dose retida.

Como consequência da baixa ativação, os valores de resistência de folha (Tabela 4.12) ficaram altos, na ordem de  $k\Omega$ . No caso do Si, após FA a resistência se manteve estável, pois apesar de parte dos dopantes terem sido desativados, o aumento da mobilidade compensou o efeito. Nas amostra SIMOX e O o aumento da mobilidade não foi suficientemente grande para compensar a redução da ativação, o que resultou em aumento da resistência. A amostra O foi a que apresentou o maior aumento de mobilidade, que está associado à enorme desativação e provavelmente com a remoção de defeitos. Caso estes defeitos estivessem contribuindo para a geração de portadores de carga, a sua remoção favoreceu duplamente o aumento da mobilidade. A Figura 4.21 apresenta os perfis de Ga substitucional e ativado nas amostras Si, SIMOX e O. A amostra N não passou por essa análise pelas razões já mencionadas. Vemos que na amostra Si após RTA, o perfil de portadores acompanha o perfil de Ga substitucional apesar de ter uma concentração inferior ao longo de todo o perfil, indicando que parte do Ga incorporado à rede está desativado. Após FA, a concentração do perfil ativado é quase igual à do perfil substitucional, além de terem formas bastante próximas, havendo algumas flutuações que estão associadas ao erro na medida. No SIMOX, se observa

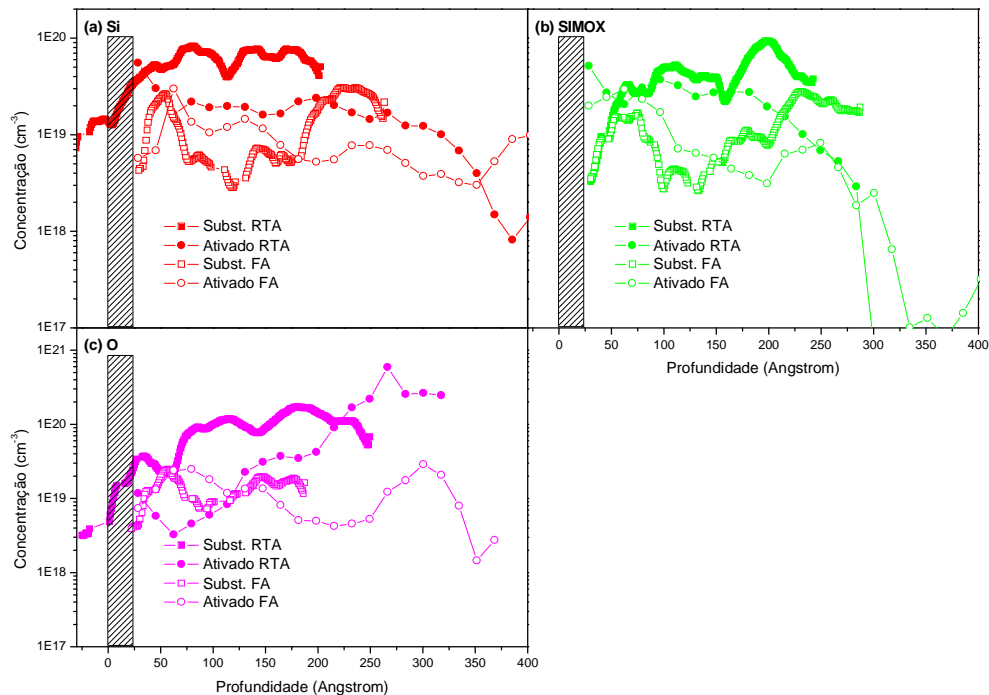


Figura 4.21. Perfis de portadores juntamente com os perfis substitucionais nas amostras dopadas com Ga. Nas amostras Si e SIMOX os perfis são similares, já nas amostras O, os perfis apresentam alguma diferenças que podem estar associadas a efeitos causados pela presença do oxigênio.

características semelhantes às observadas no Si, exceto que após RTA a concentração do perfil ativado é mais parecida com a do substitucional do que no Si, mas não pode ser considerada uma diferença marcante. Após FA até mesmo a forma dos perfis no Si e no SIMOX são similares, tanto substitucionais quanto os ativados. Tanto no Si quanto no SIMOX, após FA, os perfis substitucionais e ativados apresentaram uma estrutura de dois picos, um mais próximo à interface e outro em torno de  $R_p$ . Já na amostra O, em primeiro lugar deve-se prestar atenção na escala de concentração que é uma ordem de grandeza maior do que no Si e SIMOX. Notamos que após RTA, em regiões mais próximas à interface, a concentração de substitucionais é maior do que a de portadores, indicando que há dopantes não ativados. Em profundidades maiores, a concentração de portadores começa a aumentar enquanto que a de substitucionais se mantém constante ou se reduz. Isso indica que grande parte dos portadores é gerada em profundidades onde já não há tanto Ga, ou seja, existe outra fonte de portadores que deve estar relacionada a alguma estrutura formada pelo Ga junto ao oxigênio e/ou às vacâncias, uma vez que esses efeitos não foram observados nas amostras dopadas com In. Após FA, a concentração de portadores continua maior do que a dose substitucional, porém agora esse efeito também ocorre mais próximo à interface, além da região profunda que havia sido observada no RTA. Isto é plausível, pois após FA o Ga, o oxigênio e as vacâncias podem se redistribuir mais, chegando até regiões mais rasas, e se os portadores estão associados à interação destes três elementos, é de se esperar que eles apareçam nessas regiões mais rasas também.

Ao final dos passos de remoção, a concentração de folha remanescente nas amostras é mostrada na Tabela 4.13.

Tabela 4.13. Valores finais de  $p_s$  que determinara o final do perfil de dopantes ativados em cada amostra dopada com Ga.

	<b>Si</b>		<b>SIMOX</b>		<b>O</b>	
	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA
$p_s$ ( $\times 10^{12}$ $\text{cm}^{-2}$ )	0,1	4,6	0,1	7,6	131	27,5

Percebe-se claramente as maiores concentrações de portadores que restam nas amostras O após a remoção da camada que contém Ga. A Figura 4.22 mostra espectros de RBS da amostra OGR antes e depois da medida Hall diferencial. Nota-se que o pico

do Ga não está presente após a remoção da camada, o que mostra que a concentração de Ga é muito baixa, sendo inferior ao limite de detecção do RBS. Como foi mostrado em outro trabalho [25], após um recozimento de 20 minutos a 800 °C, baixas concentrações de Ga foram observadas (com técnicas mais sensíveis que o RBS) em profundidades de mais de 2000 Å, mesmo tendo sido implantado a uma profundidade menor do que a do nosso trabalho. Isso mostra a rapidez com que o Ga difunde, e, portanto, certamente, em nossas amostras, parte dele está em profundidades maiores, mas que não foi possível

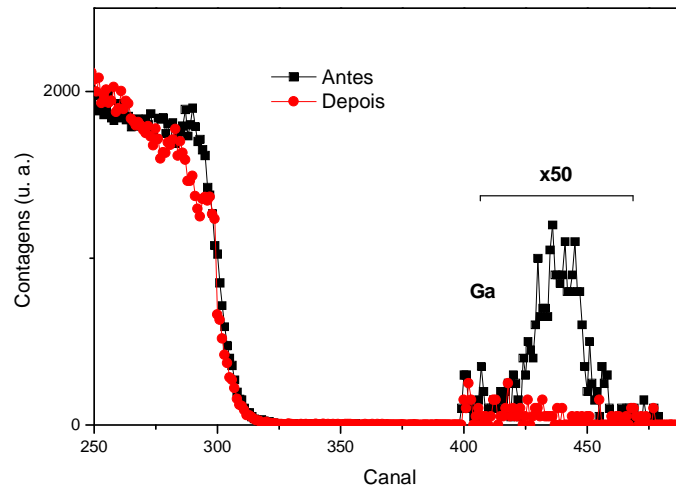


Figura 4.22. Espectros de RBS da amostra OGR antes e depois de remover a camada dopada com Ga, mostrando que a concentração de Ga remanescente está abaixo do limite de detecção do RBS.

detectar com as técnicas usadas nesse trabalho. Sendo assim, esse Ga poderia estar interagindo com o oxigênio e/ou vacâncias e gerando esses portadores medidos. Porém, podemos afirmar com certeza que esses portadores não pertencem exclusivamente ao Ga, pois se a concentração de Ga fosse igual à de portadores ele seria detectado por RBS. Após FA, a concentração de portadores acaba sendo reduzida, o que pode estar relacionado tanto à perda de Ga, quanto à remoção das estruturas que estejam gerando os portadores, inclusive das vacâncias.

Parece claro que esse grande número de portadores foi gerado pela interação do Ga com o oxigênio pré-implantado e/ou com as vacâncias, apesar de que não podemos determinar a estrutura ou a natureza desse processo. Na amostra OGR a concentração de portadores foi maior do que a dose retida de Ga, o que mostra que eles não são gerados unicamente pelo Ga. Além disso, após remover a camada que contém concentrações detectáveis de Ga, a concentração de portadores continua alta. Na amostra OGF, a concentração de portadores é menor que a dose retida de Ga, mas é muito maior que a

sua dose substitucional, mostrando novamente que deve haver outra fonte de portadores ou que, caso a única fonte seja mesmo o Ga, ele está em alguma outra estrutura que não é a posição substitucional na rede do silício, mas que permite ficar ativado.

#### 4.2.6 Medidas elétricas do In

O In já é bem conhecido por ser um dopante difícil de ser ativado, sendo que para melhorar seu desempenho elétrico procura-se formar complexos In-C [28, 29, 30]. Além de difundir com facilidade para fora da amostra, o In apresenta baixa substitucionalidade, o que impede altos níveis de ativação. A Tabela 4.14 mostra os dados das medidas elétricas do In.

Tabela 4.14. Medidas elétricas do In, juntamente com as doses substitucionais em cada amostra para cada recozimento.

Dose de In ( $\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )	Si		SIMOX		N		O	
	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA	RTA	FA
Substitucional	0,4	0,1	0,5	0,1	0,7	0,2	0,2	0,1
Ativada ( $p_s$ )	0,14	0,11	0,03	0,04	2,2*	2,6*	0,2	0,3
	$\pm 21\%$	$\pm 27\%$	$\pm 41\%$	$\pm 48\%$	$\pm 3\%$	$\pm 10\%$	$\pm 26\%$	$\pm 71\%$
$R_s$ ( $\Omega/\text{sq}$ )	4081	3831	19708	19190	26	23	3722	1584
Mobilidade ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	120	164	119	109	1103	1052	117	408

\*portadores de carga tipo n

Como esperado, as características elétricas do In foram bastante inferiores a todos os outros dopantes. Assim como para o Ga, as amostras N apresentaram portadores de carga tipo n, devido à ativação do nitrogênio pré-implantado. As outras amostras apresentaram baixíssimos valores de ativação, sendo que as variações dos valores medidos em cada amostra foram enormes, mostrando que o In teve um comportamento bastante irregular. Como já foi mencionado antes, as amostras O dopadas com In não apresentaram os altos níveis de ativação que as amostras com Ga apresentaram. No caso do In os valores de ativação ficaram pouco acima da faixa de valores medidos nas amostras de Si e SIMOX, que pode ser algum efeito da presença de oxigênio e/ou vacâncias, mas com intensidade muito menor do que a observada para o Ga. A maior



surpresa foram as amostras SIMOX, que tiveram valores muito baixos de ativação, que foram inesperados, visto que o comportamento dos outros dopantes no SIMOX sempre foi semelhante ao do Si e, portanto, esperávamos que o mesmo ocorresse com o In. Além disso, as doses retidas e substitucionais no SIMOX foram muito semelhantes às do Si. No entanto, as medidas elétricas das amostras SIMOX foram bastante complicadas, pois devido à baixa ativação as tensões medidas eram muito baixas, tornando a medida imprecisa.

As doses ativadas estão de acordo com as doses substitucionais, considerando-se os erros. Comparando-se as amostras do RTA com as do FA, vemos que há pouca variação na dose ativada, sendo que apenas no Si ela reduziu. Porém, devido às pequenas variações, juntamente com o grande aumento do erro nas amostras do FA, não se pode afirmar que realmente houve um aumento (amostras SIMOX e O) ou redução (amostra Si) da ativação. É possível que a ativação tenha se mantido relativamente estável, uma vez que a concentração de portadores já é muito baixa.

Quanto aos perfis de portadores, somente foi possível obtê-los para as amostras SIR, SIF, XIR e OIR e, mesmo nessas amostras, o número de pontos medidos foi reduzido,

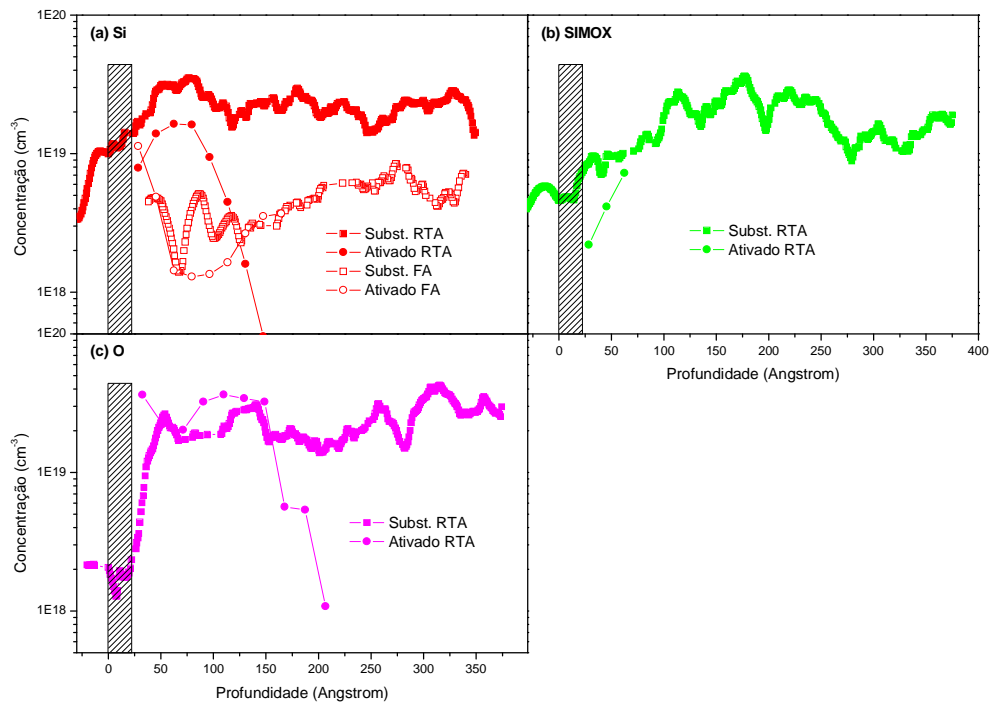


Figura 4.23. Perfis de In ativado e substitucional. Apesar das baixas concentrações, os perfis de portadores acompanham os dos dopantes substitucionais.

devido justamente à imprecisão dos valores de  $p_s$  medidos. A Figura 4.23 mostra os perfis que foram obtidos.

Percebe-se que os perfis de dopantes ativados acompanham os perfis substitucionais até certo ponto, com valores de concentração parecidos, mostrando que, ao menos na região mais próxima à interface, o In substitucional está ativado. Nas amostras RTA, assim como a concentração de In substitucional, a concentração de In ativado está acima da solubilidade. Após FA, na amostra de Si, se vê que a concentração de dopante ativado cai para próximo do valor da solubilidade que é  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . A amostra O, além de ter tido a maior dose ativada, apresentou um perfil de portadores mais constante, o que pode indicar algum efeito da pré-implantação sobre o In. É difícil determinar se esse efeito está relacionado às vacâncias ou ao oxigênio, pois os resultados das amostras N não nos permitem fazer uma comparação detalhada.

Em resumo, para os dopantes tipo p houve uma nítida influência das vacâncias na redistribuição dos dopantes. As amostras com vacâncias apresentaram maiores doses retidas do que as sem vacâncias. A acumulação de dopantes na interface e no interior do óxido também foi maior nas amostras com vacâncias, porém há uma diferença importante: a maior parte da dose acumulada nas amostras sem vacâncias está dentro do óxido enquanto que nas amostras com vacâncias está na interface, ou seja, no substrato cristalino, tendo, portanto, a possibilidade de ser ativada eletricamente. Quanto ao Ga, nenhum efeito marcante do íon usado para gerar as vacâncias pôde ser observado. Já quanto ao In, a amostra O atingiu valores de dose retida bem superiores aos da amostra N. Em matéria de substitucionalidade, para o Ga as vacâncias facilitaram a sua incorporação à rede, atingindo valores de substitucionalidade maiores do que os do Si e do SIMOX, sem diferenças entre as amostras N e O. Para o In, os efeitos foram distintos. As amostras N tiveram a maior substitucionalidade, enquanto que as O, apesar da maior dose retida, tiveram a menor substitucionalidade, mostrando a importância maior do íon pré-implantado do que da presença de vacâncias.

Quanto às propriedades elétricas, tanto para o Ga quanto para o In, as amostras N apresentaram características tipo n, devido à ativação do nitrogênio. As amostras O, no caso do Ga, tiveram altíssima ativação, que deve estar relacionada à interação do Ga com o oxigênio e/ou com vacâncias, uma vez que a ativação das amostras O dopadas com In foi pouco superior à do Si e do SIMOX também dopados com In, ou seja, a presença de oxigênio ou vacâncias alterou levemente o comportamento. Não foi possível identificar claramente a origem deste efeito nas amostras com Ga. A ativação

do In foi baixa. No Si e no SIMOX esse resultado já era esperado, porém as vacâncias presentes na amostra O causaram um efeito positivo muito sutil.

## 5. Conclusões

Estudamos as propriedades dos dopantes As, Sb, Ga e In implantados em Si com o intuito de obter informações sobre estes que possam ser úteis em processos de dopagem de fonte e dreno de transistores MOSFET. Essas propriedades foram analisadas em substratos de silício com e sem excesso de vacâncias. Os substratos sem excesso de vacâncias eram o próprio silício e um substrato SIMOX. As amostras com excesso de vacâncias foram preparadas por implantação de nitrogênio ou oxigênio, seguindo um procedimento previamente estudado. As etapas seguintes foram a implantação de um dos dopantes mencionados acima e um recozimento a 1000 °C, sendo de 10 s (RTA) ou de 15 min (FA).

As análises foram feitas em termos da redistribuição dos dopantes após os recozimentos e das propriedades elétricas das camadas dopadas.

Quanto aos dopantes tipo n, o As e o Sb, observou-se que durante os recozimentos, a sua redistribuição foi influenciada preponderantemente pelo íon pré-implantado. A presença de vacâncias não teve efeito significativo sob esse aspecto, uma vez que as amostras pré-implantadas com oxigênio tiveram resultados opostos às pré-implantadas com nitrogênio. E mais, os efeitos dos íons pré-implantados foram contrários para o As em comparação ao Sb. Para o As, as amostras com oxigênio tiveram as maiores doses retidas e substitucionais, enquanto que as amostras com nitrogênio tiveram as menores. Para o Sb, as doses retidas foram bastante elevadas, como se esperava, devido à baixa difusividade deste dopante. Após RTA, os perfis mantiveram a sua forma praticamente inalterada em relação ao perfil implantado, mas foram as amostras com oxigênio que apresentaram as menores doses retidas, ao contrário do As.

Em matéria de substitucionalidade do As, as diferenças estavam ligadas apenas às doses acumuladas na interface. Apenas na amostra O a dose intersticial reduziu, mesmo com o aumento da dose acumulada, ficando inferior até mesmo à dose medida após RTA. Nessa amostra, o As que estava acumulado acabou sendo incorporado à rede cristalina. Quanto ao Sb, não houve diferença significativa em relação à dose substitucional. Nem a influência do íon pré-implantado e nem a influência das vacâncias facilitaram a sua incorporação à rede do silício, que é dificultada pelo fato de seu raio atômico ser cerca de 30% maior do que o do silício [58]. Alta concentração de intersticiais foi observada ao longo de todo o perfil do Sb, e não apenas na interface,

como ocorreu com o As. Comparado ao As, o Sb teve maior dose retida, porém menor dose substitucional, mesmo nas amostras com vacâncias onde se esperava que o dopante pudesse ser incorporado com mais facilidade devido aos espaços vazios na rede cristalina.

O efeito das vacâncias pode ser claramente percebido nas propriedades elétricas do As e do Sb. A ativação dos dopantes nas amostras com vacâncias foi, após RTA, bastante inferior ao Si e ao SIMOX. Parte dos dopantes deve ter se ligado às vacâncias, tornando-se eletricamente inativa. Após FA, a ativação foi similar em todas as amostras. Isso ocorreu, pois no Si e no SIMOX parte do As e do Sb foram desativados após o recozimento longo. Nas amostras N e O a ativação se manteve estável. O As e Sb [59] em posições substitucionais são metaestáveis e tendem a sair dessa posição (e, por consequência, desativar) em recozimentos mais longos. Nesse processo, eles geram um intersticial de Si e ficam ligados à vacância formada com a ausência desse Si. Como nas amostras com vacâncias não ocorreu a desativação, é provável que grande parte do As e do Sb nem chegou a ocupar as posições metaestáveis, estando ligados a vacâncias desde o início. Isso explica a baixa ativação após RTA e a estabilidade após FA.

Em relação aos dopantes tipo p, uma grande diferença comparado aos tipo n é a grande difusividade no silício e, principalmente, através do óxido. O As e o Sb difundiam até a interface onde se acumulavam, pois tinham dificuldade para atravessar o óxido. Já o Ga e In não, ambos atravessavam o óxido com extrema facilidade, sendo que acabavam sendo perdidos ou então ficavam acumulados dentro do óxido, o que resultou em doses retidas menores do que as dos dopantes tipo n. No As e Sb a dose acumulada, em geral, aumentou após FA comparado ao RTA. Para o Ga e In houve redução, pois os dopantes, ao invés de se acumularem, atravessavam o óxido e eram perdidos.

A redistribuição do Ga e do In foi bastante influenciada pela presença das vacâncias. Assim como já foi observado em outros trabalhos feitos com boro, as doses retidas nas amostras com vacâncias foram maiores. Para o Ga, não houve efeito do íon pré-implantado, mas para o In, sim, sendo que a amostra O teve maior dose retida do que a N. Além da maior dose retida, o Ga das amostras com vacâncias estava distribuído de forma mais uniforme. Para o In isso não ocorreu.

No que se refere à substitucionalidade, o efeito das vacâncias predominou para o Ga. As doses substitucionais nas amostras N e O foram muito maiores do que no Si e SIMOX, uma vez que os intersticiais nas amostras N e O ficaram mais restritos à

interface. Para o In predominou o efeito do íon pré-implantado, pois na amostra O, que teve a maior dose retida, a dose substitucional foi a menor, enquanto que na N foi a maior. O oxigênio foi eficiente em reter o In, mas não permitiu sua incorporação à rede cristalina.

Quanto às propriedades elétricas, foi difícil determinar o papel das vacâncias, pois, desta vez, foram os efeitos dos íons pré-implantados que dominaram a ativação do Ga e do In. As amostras N não puderam nem sequer ser medidas, pois devido à ativação do nitrogênio pré-implantado, acabaram ficando tipo n. As doses ativadas foram baixas, especialmente para o In. A amostra O dopada com Ga apresentou um comportamento inesperado. Após RTA teve uma altíssima dose ativada, devendo se tratar de um efeito relacionado à interação do Ga com vacâncias e/ou com oxigênio pré-implantado. Após FA, a ativação reduziu enormemente. Essa redução certamente está relacionada à perda de dopantes, mas também deve estar relacionada à remoção de defeitos, entre eles as próprias vacâncias. A ativação se manteve alta mesmo após a remoção da camada dopada com Ga, o que mostra que esses portadores não são gerados apenas pelo Ga, mas deve ter sido formada alguma estrutura com a participação do Ga e do oxigênio que foi a fonte das lacunas. O perfil de portadores do Ga sofre um aumento em profundidades maiores, onde a concentração de Ga é menor, o que indica, mais uma vez, que o Ga não é a única fonte de portadores. Apesar de não ser a única fonte, o Ga certamente tem papel determinante, pois as amostras O dopadas com In não apresentaram essa característica. Nas amostras dopadas com In, a ativação também foi mais alta na amostra O do que nas outras, mas a diferença foi muito pequena comparada à que foi observada para o Ga.

Ainda não conhecemos a natureza das interações entre os dopantes e os íons pré-implantados, que foram a origem de várias diferenças de comportamento observadas. Isso tudo demonstra a necessidade de estudar cada dopante cuidadosamente para se ter maior controle do processo e, possivelmente, aplicá-los a tecnologias futuras.

Os resultados obtidos neste trabalho ainda não são adequados para uso em processos industriais, sendo necessários ajustes. Variações em alguns parâmetros utilizados podem trazer melhorias, entre eles:

- Mudança nas pré-implantações:
  - Outros íons, entre eles o Si para evitar os efeitos químicos observados e isolar o efeito das vacâncias;

- Outras doses e outras temperaturas de pré-implantação para alterar as concentrações de vacâncias;
- Mudanças nos recozimentos: realizar recozimentos em temperaturas mais baixas, na faixa de 700 a 900 °C, onde o efeito das vacâncias é mais pronunciado. No entanto, esse tipo de estudo deve ser acompanhado por medidas de corrente de fuga através das junções p-n, para avaliar efeitos indesejáveis causados por defeitos gerados pelas implantações que não são removidos em recozimentos em baixas temperaturas.

## 6. Referências

- [1] MOORE, G. E. Cramming More Components Onto Integrated Circuits. *Electronics*, New York, v. 38, n. 8, p. 114-117, Apr. 1965.
- [2] KWONG, M. Y.; KASNAVI, R.; GRIFFIN, P.; PLUMMER, J. D.; DUTTON, R. W. Impact of Lateral Source/Drain Abruptness on Device Performance. *IEEE Transactions on Electron Devices*, New York, v. 49, n. 11, p. 1882-1890, Nov. 2002.
- [3] JONES, E. C.; ISHIDA, E. Shallow Junction Doping Technologies for ULSI. *Materials Science and Engineering R*, Lausanne, v. 24, n. 1, p. 1-80, Oct. 1998.
- [4] THE INTERNATIONAL Technology Roadmap for Semiconductors, Semiconductor Industry Assoc., International SEMATECH, Austin, TX (2007). Disponível em :<<http://www.itrs.net>>. Acesso em: 26 jan. 2009.
- [5] SZE, S. M. *Physics of Semiconductor Devices*. 2. ed. New York: John Wiley, 1981.
- [6] GOSSMAN, H-J.; REDINDO, G.; EROKHIN, Y.; XU, J. J.; McCOMB, J.; ELSHOT, K.; ROMIG, T. Precision Requirements for Advanced HP Logic Implantation. *Solid State Technology*, New York, v. 50, n. 7, July 2007.
- [7] TIMANS, P. J.; LERCH, W.; PAUL, S.; NIESS, J.; HUELSMANN, T.; SCHMID, P. USJ Formation: annealing beyond 90 nm. *Solid State Technology*, New York, v. 47, n. 5, p. 35-40, May 2004.
- [8] TAVAKOLI, S. G.; BAEK, S.; CHANG, H. S.; MOON, D. W.; HWANG, H. Antimony as Proper Candidate for Low-Temperatures Solid Phase Epitaxially Activated n+/p Junctions. *Electrochemical and Solid-State Letters*, Pennington, v. 7, n. 10, p. G216-G218, Oct. 2004.



- [9] GELPEY, J. C.; ELLIOT, K.; CAMM, D.; McCOY, S.; ROSS, J.; DOWNEY, D. F.; AREVALO, E. A. Advanced Annealing for sub-130 nm Junction Formation. Disponível em: <<http://www.vsea.com/pubs.nsf/home>>. Acesso em: 26 jan. 2009.
- [10] SEDGWICK, T. O. Rapid Thermal Processing, an Integral Part of Shallow Junction Formation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 37/38, p. 760-765, Feb. 1989.
- [11] BEKE, D. L. (Ed.). *Diffusion in Semiconductors and Non-Metallic Solids*,. Berlin: Springer, 1998. Subvolume A, Diffusion in Semiconductors. (Landolt-Börnstein: numerical data and functional relationships in science and technology. Group 3: Condensed matter; v. 33).
- [12] SOLMI, S.; FERRI, M.; BERSANI, M.; GIUBERTONI, D.; SONCINI, V. Transient Enhanced Diffusion of Arsenic in Silicon. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 94, n. 8, p. 4950-4955, Oct. 2003.
- [13] NOBILI, D.; SOLMI, S.; PARISINI, A.; DERDOUR, M.; ARMIGLIATO, A.; MORO, L. Precipitation, Aggregation and Diffusion in Heavily Arsenic-Doped Silicon. *Physical Review B*, Woodbury, v. 49, n. 4, p. 2477-2483, Jan. 1994.
- [14] RAMAMOORTHY, M.; PANTELIDES, S. T. Complex Dynamical Phenomena in Heavily Arsenic Doped Silicon. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 76, n. 25, p. 4753-4756, June 1996.
- [15] XIE, J.; CHEN, S. P. Diffusion and Clustering in Heavily Arsenic-Doped Silicon: discrepancies and explanation. *Physical Review Letters*, Melville, v. 83, n. 9, p. 1795-1798, Aug. 1999.
- [16] HARRISON, S. A.; EDGAR, T. F.; HWANG, G. S. Structure, Stability and Diffusion of Arsenic-Silicon Interstitial Pairs. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 87, p. 231905, Nov. 2005.

- [17] SMITH, A. J.; COLOMBEAU, B.; GWILLIAM, R.; COWERN, N. E. B.; SEALY, B. J.; MILOSAVLJEVIC, M.; COLLART, E.; GENNARO, S.; BERSANI, M.; BAROZZI, M. Suppression of Boron Interstitial Clusters in SOI using Vacancy Engineering. *Materials Science and Engineering B*, Lausanne, v.124/125, p. 210-214, Dec. 2005.
- [18] SHAO, L.; ZHANG, J.; CHEN, J.; TANG, D.; THOMPSON, P. E.; PATEL, S.; WANG, X.; CHEN, H.; LIU, J.; CHU, W.-K. Enhancement of Boron Solubility in Si by Point-Defect Engineering. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 84, n. 17, p. 3325-3327, Apr. 2004.
- [19] KONG, N.; BANERJEE, S. K.; KIRICHENKO, T. A.; ANDERSON, S. G. H.; FOISY, M. C. Enhanced and Retarded Diffusion of Arsenic in Silicon by Point Defect Engineering. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 90, n. 6, p. 062107, Feb. 2007.
- [20] SOUZA, J. P. de; SUPRUN-BELEVICH, Yu.; BOUDINOV, H.; CIMA, C. A. Damage Accumulation in Si Crystal during Ion Implantation at Elevated Temperatures: evidence of chemical effects. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 87, n. 12, p. 8385-8388, June 2000.
- [21] SOUZA, J. P. de; SUPRUN-BELEVICH, Yu.; BOUDINOV, H.; CIMA, C. A. Mechanical Strain and Damage in Si Implanted with O and N Ions at Elevated Temperatures: evidence of ion beam induced annealing. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 89, n.1, p. 42-46, Jan. 2001.
- [22] VORONKOV, V. V.; FALSTER, R. Nitrogen Interaction with Vacancies in Silicon. *Materials Science and Engineering B*, Lausanne, v. 114/115, p. 130-134, Dec. 2004.
- [23] KAGESHIMA, H.; TAGUCHI, A.; WADA, K. Theoretical Study of Nitrogen-Doping Effects on Void Formation Processes in Silicon Crystal Growth. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 100, n. 11, 113513 7p., Dec. 2006.

- [24] SATO, Y.; SAKAGUCHI, I.; HANEDA, H. Characterization of Ion-Implanted Gallium Diffusion in Silicon. *Japanese Journal of Applied Physics*, Tokyo, v. 43, n. 12, p. 8024-8025, Dec. 2004.
- [25] GWILLIAM, R.; GENNARO, S.; CLAUDIO, G.; SEALY, B. J.; MULCAHY, C.; BISWAS, S. Ultra Shallow Junction Formation and Dopant Activation Study of Ga Implanted Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 237, n. 1/2 ,p. 121-125, Aug. 2005.
- [26] SOLMI, S.; PARISINI, A.; BERSANI, M.; GIUBERTONI, D.; SONCINI, V.; CARNEVALE, G.; BENVENUTI, A.; MARMIROLI, A. Investigation on Indium Diffusion in Silicon. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 92, n. 3, p. 1361-1366, Aug. 2002.
- [27] LOW, R. J.; ZHAI, Q. Indium Performance on the V810. Disponível em: <<http://www.vsea.com/pubs.nsf/home>>. Acesso em: 26 jan. 2009.
- [28] BARON, R.; BAUKUS, J. P.; ALLEN, S. D.; MCGILL, T. C.; YOUNG, M. H.; KIMURA, H.; WINSTON, H. V.; MARSH, O. J. Nature of the 0.111-eV Acceptor Level in Indium-Doped Silicon. *Applied Physics Letters*, New York, v. 34, n. 4, p. 257-259, Feb. 1979.
- [29] BOUDINOV, H.; SOUZA, J. P. de; SAUL, C. K. Enhanced Electrical Activation of Indium Complanted with Carbon in a Silicon Substrate. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 86, n. 10, p. 5909-5911, Nov. 1999.
- [30] SCALESE, S.; ITALIA, M.; La MAGNA, A.; MANNINO, G.; PRIVITERA, V.; BERSANI, M.; GIUBERTONI, D.; BAROZZI, M. Diffusion and Electrical Activation of Indium in Silicon. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 93. n. 12, p. 9773-9782, June 2003.
- [31] GHANDHI, S. K. *VLSI Fabrication Principle: silicon and gallium arsenide*. 2. ed. New York: John Wiley, 1994.

- [32] FISTUL, V. I. *Impurities in Semiconductors: solubility, migration and interaction*. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- [33] WOLF, S.; TAUBER, R. N. *Silicon Processing for the VLSI Era*. 2. ed. Sunset Beach: Lattice Press, 2000. v. 1.
- [34] TAVAKOLI, S. G.; BAEK, S.; CHANG, H. S.; MOON, D. W.; HWANG, H. Bismuth Ion-Implanted Solid-Phase Epitaxially Grown Shallow Junction for Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 86, n. 3, 032104 3p. Jan. 2005.
- [35] UEDONO, A.; CHEN, Z. Q.; OGURA, A.; SUZUKI, R.; OHDAIRA, T.; MIKADO, T. Defects in Silicon-on-Insulator Wafers and their Hydrogen Interaction Studied by Monoenergetic Positron Beams. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 91, n. 10, p. 6488-6492, May 2002.
- [36] KRUSEMAN, A. C.; SCHUT, H.; van VEEN, A.; FUJINAME, M. Oxygen Implanted Silicon Investigated by Positron Annihilation Spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 148, n.1/4, p. 294-299, Jan. 1999.
- [37] DALPONTE, M.; BOUDINOV, H.; GONCHAROVA, L. V.; STARODUB, D.; GARFUNKEL, E.; GUSTAFSSON, T. Thermal Activation of As Implanted in Bulk Si and Separation by Implanted Oxygen. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 96, n. 12, p. 7388-7391, Dec. 2004.
- [38] DALPONTE, M., *Junções Rasas em Si e SIMOX*. 2004. 118 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- [39] ZIEGLER, J. F. *The Stopping and Range of Ions in Matter*. Disponível em: <<http://www.srim.org/SRIM/SRIM2006.htm>>. Acesso em: 26 jan. 2009.

- [40] COLLART, E. J. H.; FELCH, S. B.; GRAOUI, H.; KIRKWOOD, D.; TALLAVARJULA, S.; van den BERG, J. A.; HAMILTON, J.; COWERN, N. E. B.; KIRKBY, K. J. Advanced Front-End Processes for the 45 nm CMOS Technology Node. *Materials Science and Engineering B*, Lausanne, v. 114/115, p. 118-129, Dec. 2004.
- [41] SOUZA, J. P. de; SADANA, D. K. Ion Implantation of Silicon and Gallium Arsenide. In: MAHAJAN, S. (Ed.). *Handbook on Semiconductors: materials, properties and preparation*. Amsterdam: North-Holland, 1994. v. 3b, p. 2033-2126.
- [42] STOPPING Power for Light Ions: graphs, data, comments and programs. Disponível em: <<http://www.exphys.uni-linz.ac.at/stopping>>. Acesso em: 26 jan. 2009.
- [43] SOLMI, S.; NOBILI, D.; SHAO, J. Reverse Annealing, Clustering and Electron Mobility in Arsenic Doped Silicon. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 87, n. 2, p. 658-662, Jan. 2000.
- [44] LU, H.-C. *The Growth Mechanisms of Ultrathin Gate Dielectrics on Silicon*. 1997. 169 f. Thesis (Doctor of Sciences) – Physics Department, Rutgers University, New Brunswick, 1997.
- [45] KAIJKAS, N. S. *Ion Scattering Spectrometry of III-V Semiconductor Surfaces*. 2000. 163 f. Thesis (Doctor of Philosophy) – Department of Physics, University of Warwick, Coventry, 2000.
- [46] Laboratory of Nuclear Analytic Methods, Rutherford Backscattering Spectrometry. Disponível em: <[http://neutron.ujf.cas.cz/vdg/methods\\_rbs.html](http://neutron.ujf.cas.cz/vdg/methods_rbs.html)>. Acesso em: 26 jan. 2009.
- [47] CHU, W.-K. *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [48] ASP, Atomic Collisions and Surface Physics. Disponível em: <<http://asp2.physik.hu-berlin.de>>. Acesso em: 26 jan. 2009.

- [49] GONCHAROVA, L.V.; DALPONTE, M.; STARODUB, D. G.; GUSTAFSSON, T.; GARFUNKEL, E.; LYSAGHT, P. S.; FORAN, B.; BARNNET, J.; BERSUKER, G. I. Oxygen Diffusion and Reaction in Hf-Based Dielectrics. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 89, n. 4, 044108 3p., July 2006.
- [50] PARTICLE Accelerator Systems, HVE Systems, MEIS.pdf. Disponível em: <<http://www.highvolteng.com>>. Acesso em: 26 jan. 2009.
- [51] van der PAUW, L. J. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape. *Philips Research Reports*, Eindhoven, v. 13, n. 1, p. 1-9, Feb. 1958.
- [52] BLOOD, P.; ORTON, J. W. *The Electrical Characterization of Semiconductors: majority carriers and electron states*. San Diego: Academic Press, 1992.
- [53] BENNET, N. S.; SMITH, A. J.; COLOMBEAU, B.; GWILLIAM, R.; COWERN, N. E. B.; SEALY, B. J. Differential Hall Profiling of Ultra-Shallow Junctions in Si and SOI. *Materials Science and Engineering B*, Lausanne, v. 124/125, p. 305-309, Dec. 2005.
- [54] NISHIMURA, T. *MEIS Simulation v 1.01*. New Brunswick: Physics Department, Rutgers University, 2002.
- [55] FERRI, M.; SOLMI, S.; PARISINI, A.; BERSANI, M.; GIUBERTONI, D.; BAROZZI, M. Arsenic Uphill Diffusion during Shallow Junction Formation. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 99, n. 11, 113508 7p. June 2006.
- [56] MITCHELL, J. B.; PRONKO, P. P.; SHEWCHUN, J.; THOMPSON, D. A.; DAVIES, J. A. Nitrogen-implanted Silicon. I. Damage annealing and lattice location. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 46, n. 1, p. 332-334, Jan. 1975.

- [57] MITCHELL, J. B.; SHEWCHUN, J.; THOMPSON, D. A.; DAVIES, J. A. Nitrogen-Implanted Silicon. II. Electrical properties. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 46, n. 1, p. 335-343, Jan. 1975.
- [58] WebElements: the periodic table on the web. Disponível em: <http://www.webelements.com>. Acesso em: 26 jan. 2009.
- [59] TAKAMURA, Y.; VAILIONIS, A.; MARSHALL, A. F.; GRIFFIN, P. B.; PLUMMER, J. D. Dopant Deactivation in Heavily Sb Doped Si (001): a high-resolution x-ray diffraction and transmission electron microscopy study. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 92, n. 9, p. 5503-5507, Nov. 2002.

## 7. Publicações do autor

1. DALPONTE, M.; BOUDINOV, H.; GONCHAROVA, L. V.; GARFUNKEL, E.; GUSTAFSSON, T. Effect of Vacancies on the Redistribution and Activation of As and Sb in Si. Submetido ao *Journal of Applied Physics*.
2. DALPONTE, M.; BOUDINOV, H.; GONCHAROVA, L. V.; GARFUNKEL, E.; GUSTAFSSON, T. MEIS Study of Antimony Implantation in SIMOX and Vacancy-Rich Si (100). *Journal of Physics D, Bristol*, v. 40, n. 14, p. 4222-4227, July 2007.
3. OLIVEIRA, R. M. de; DALPONTE, M.; BOUDINOV, H. Electrical Activation of Arsenic Implanted in Silicon on Insulator (SOI). *Journal of Physics D, Bristol*, v. 40, n. 17, p. 5227-5231, Aug. 2007.
4. GONCHAROVA, L. V.; DALPONTE, M.; GUSTAFSSON, T.; CELIK, O.; GARFUNKEL, E.; LYSAGHT, P. S.; BERSUKER, G. Metal-Gate-Induced Reduction of the Interfacial Layer in Hf Oxide Gate Stacks. *Journal of Vacuum Science and Technology A, New York*, v. 25, n. 2, p. 261-268, Mar./Apr. 2007.
5. GONCHAROVA, L. V.; DALPONTE, M.; STARODUB, D.; GUSTAFSSON, T.; GARFUNKEL, E.; LYSAGHT, P.; FORAN, B.; BARNETT, J.; BERSUKER, G. Oxygen Diffusion and Reactions in Hf-Based Dielectrics. *Applied Physics Letters, Melville*, v. 89, n. 4 ,044108 3p., July 2006.
6. DALPONTE, M.; BOUDINOV, H.; GONCHAROVA, L. V.; GARFUNKEL, E.; GUSTAFSSON, T. MEIS Study of As Implantation in O or N Pre-Implanted Si(001). *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B, Amsterdam*, v. 249, p. 874-877, Aug. 2006.
7. DALPONTE, M.; BOUDINOV, H. I.; GONCHAROVA, L. V.; STARODUB, D.; GARFUNKEL, E.; GUSTAFSSON, T. Thermal Activation of As Implanted in Bulk Si and Separation by Implanted Oxygen. *Journal of Applied Physics, Melville*, v. 96, n. 12, p. 7388-7391, Dec. 2004.