

Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação

Departamento de Microonda e Óptica

Nova Tecnologia de Obtenção de Feixe de íons de Érbio com Implantador de Média Corrente Utilizado em Microeletrônica

Nelmo Cyriaco da Silva


Orientador:

Prof. Dr Luiz Carlos Kretly

(DMO/FEEC)

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação como parte dos requisitos exigidos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Campinas, Novembro de 1999

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por <u>Nelmo Cyriaco da Silva</u> e aprovada pela Comissão Julgada em <u>30/11/99</u> .
 Orientador

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

18740002

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	Si38n
V.	EX
TOMBO BC/	41124
PROC.	278/00
	<input type="checkbox"/> C <input checked="" type="checkbox"/> D
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	16-06-00
N.º CPD	

CM-00142326-4

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Si38n Silva, Nelmo Cyriaco da
Nova tecnologia de obtenção de feixe de íons de érbio com implantador de média corrente utilizado em microeletrônica / Nelmo Cyriaco da Silva.--Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Luiz Carlos Kretly
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Implantação iônica. 2. Plasma (Gases ionizados)
3. Dispositivos optoeletrônicos. 4. Microeletrônica. I. Kretly, Luiz Carlos. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação

Departamento de Microonda Óptica

Nova Tecnologia de Obtenção de Feixe de íons de Érbio com Implantador de Média Corrente Utilizado em Microeletrônica

Nelmo Cyriaco da Silva

Orientador:

Prof. Dr Luiz Carlos Kretly (DMO/FEEC)

Banca examinadora:

Prof. Dr Edson Mochim – FEEC - Unicamp

Prof. Dr Luiz Carlos Barbosa – IFGW - Unicamp

Prof. Dr Edmundo da Silva Braga – FEEC – Unicamp (supl.)

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação como parte dos requisitos exigidos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Campinas, Novembro de 1999

Agradecimentos

- Ao meu orientador Luiz Carlos Kretly por sua paciência, dedicação, idéias e pela disponibilidade que sempre dedicou ao longo deste trabalho.
- A CAPES por ter financiado este trabalho.
- Ao Eudócio do CCS pelas implantações, discussões, e sugestões.
- Ao professor Mario Pudenzi do instituto de física (IFGW-Unicamp) pelas análises SIMS.
- Ao professor Tabacaniks do laboratório Lamf da USP pelas medidas RBS.
- Ao professor Maurício Oka do laboratório da engenharia elétrica da USP pelas análises SIMS.
- Ao Costa do Laboratório de óptica da física (IFGW-Unicamp) pelas medidas de transmitância no início do trabalho.
- Ao Alexandre Diniz pelas dicas de medidas das amostras.
- Ao Godoy do CCS-Unicamp pelo tratamento térmico das amostras.
- E a todos que de uma forma ou outra ajudaram na execução deste trabalho.

A
Lucimar, Virginia e Arthur
pelo apoio incondicional

Resumo

A tecnologia descrita neste trabalho foi desenvolvida para obtenção de feixe de íons de Érbio usando um equipamento implantador de íons tipicamente voltado à aplicações em microeletrônica. O Érbio é um elemento químico fundamental, que quando da sua incorporação em substratos ópticos e/ou semicondutores, dá origem a radiação estimulada, essencial em dispositivos fotônicos. A implantação iônica do Érbio em contraste com a difusão apresenta as vantagens inerentes a este processo como por exemplo: perfil vertical, doses elevadas, processamento com baixa energia térmica entre outras. A tecnologia aqui detalhada, faz uso da fonte de íons original do equipamento e focaliza atenção na câmara de arco da fonte. Átomos de Érbio duplamente ionizados foram produzidos por um processo de sputtering enriquecido por plasma reativo e acelerados com a voltagem de 200kV, atingindo feixes com energias próximas de 400keV. Correntes de até 100 μ A foram obtidas o que resultam em doses da ordem de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ parâmetros estes, suficientes para fabricação de dispositivos fotônicos – optoeletrônicos planares.

Abstract

The technology described herein is intended to produce Erbium beams, using typical ion implanter equipment normally used for microelectronics application. Erbium is a fundamental specie whose incorporation into optical or semiconductor substrates produces stimulated radiation that allows the fabrication of Photonics devices. The Erbium ion implantation in contrast to the diffusion process has all the inherent advantages of ion implantation i.e., high doses, vertical profiles, low thermal process among others. The procedure uses the same ion source of the original equipment (Standard or SKM Freeman type) and focuses on the placement of the Erbium material in the arc chamber. Currents up to 100 μ A were obtained, which implies that doses up to 10¹⁷cm⁻² could be reached at reasonable implantation period. Double ionized atoms of Erbium are produced by a reactive plasma enhanced sputtering process and accelerated with a voltage up to 200 kV reaching beams close to 400 keV. These parameters are compatible with those demanded by photonics devices.

Índice:

Capítulo 1 O Érbio e Suas Aplicações em Dispositivos Fotônicos.....	1
1. Introdução	1
1.1. Objetivos do Trabalho	2
1.2. O Elemento Érbio	2
1.3. Dispositivos Fotônicos Dopados com Érbio	6
1.3.1. Amplificadores Ópticos.....	6
1.3.2. LASER.....	9
1.4. Dispositivos Fotônicos.....	10
1.4.1. Isoladores Ópticos.....	10
1.4.2. Divisores Ópticos.....	10
1.4.3. Circuitos com Guia de Onda Planar	11
1.5. Níveis de Energia do Érbio.....	12
Capítulo 2 Principais Métodos de Dopagem com Érbio.....	16
2.1. Troca Iônica.....	16
2.2. Difusão	16
2.3. Implantação Iônica	20
2.4. Implantação versus Difusão versus Troca Iônica.....	20
Capítulo 3 Os Sistemas Implantadores de Íons.....	22
3.1. O Implantador de Íons Para Aplicações em Microeletrônica.....	22
3.2. Fontes de Íons.....	24
3.2.1 Posicionamento do Alvo - Substratos.....	26
Capítulo 4 Tecnologia Desenvolvida Para Obter o Feixe de Érbio.....	28
4.1. Introdução	28
4.2. A Técnica	31
4.2.1. Um Modelo Simplificado.....	35
4.2.2. Mecanismos de Ionização.....	41
4.3 Principais Feixes Obtidos e Parâmetros de Extração.....	42
4.3.1 Perfil de Implantação (TRIM).....	45
Capítulo 5 Medidas e Caracterizações	46
5.1. Análise SIMS	46
5.2. Análise RBS	48
5.3. Fotoluminescência (PL).....	51
Conclusões e Perspectivas de Continuidade do Trabalho.....	54
Anexo I	56
Referências:	62

Capítulo 1 - O Érbio e Suas Aplicações em Dispositivos Fotônicos.

1. Introdução

A dopagem de Érbio (Er) em materiais tem um papel importante na tecnologia de telecomunicações fotônicas¹, no estado de trivalência, o Érbio mostra uma transição óptica em $1.54\mu\text{m}^2$ coincidindo com o comprimento de onda de atenuação mínima da sílica (um dos materiais básicos de dispositivos ópticos). Portanto o Er está idealmente adaptado como um elemento ativo à geração de amplificadores de luz em sistemas de comunicações.

O amplificador a fibra dopado com Érbio (EDFA) tornou-se um dispositivo prático no final da década de 80, após o desenvolvimento de diodos lasers capazes de bombear a fibra com alta potência, operando em 1480 nm e em 980 nm. Assim em 1991, o EDFA já era um produto disponível comercialmente.

Enquanto fibras ópticas e amplificadores a fibras ópticas são utilizados para comunicações a longas distâncias a óptica integrada planar pode ser utilizada para processamento de sinal óptico em escala local^{3, 4}. Tal processo pode incluir divisores, comutadores chaves e multiplexadores. As vantagens da comunicação óptica poderia ser mantida sem detrimento à rede interna. Um exemplo de um dispositivo planar que pode encontrar uma aplicação é o amplificador óptico planar com ganho de 3dB, que pode compensar a atenuação de um divisor (splitter). Vários métodos têm sido usados para fabricar guias de onda ópticos dopados com Érbio. Em alguns casos tem sido demonstrado^{5, 6} o ganho óptico.

A implantação de íons é uma técnica amplamente utilizada em substratos semicondutores na microeletrônica, por apresentar um excelente controle de dose e posição do dopante⁷, além de proporcionar um perfil vertical implantado. E, como a implantação iônica é um processo em não-equilíbrio, a concentração não esta limitada por considerações termodinâmicas (como é o caso da difusão) sendo possível introduzir no substrato concentrações de impurezas acima da sua solubilidade sólida em equilíbrio. Note que esta última é uma característica importante no controle da dose (fluência) e com temperaturas de implantação próximas a da ambiente.

1.1. Objetivos do Trabalho

No processo de fabricação de componentes eletrônicos as indústrias de microeletrônica dispõem de uma série de equipamentos que auxiliam desde a limpeza das lâminas de semicondutores até o encapsulamento dos dispositivos.

Para a produção de componentes ópticos e dispositivos de microeletrônica há a necessidade de pequenas mudanças no processo industrial, porém, no que diz respeito a implantação iônica a mudança é radical, pois se faz necessária a mudança total na fonte de íons; entende-se como fonte de íons a parte da máquina que produz íons a partir de um determinado material, que pode ser líquido, sólido ou gasoso.

Visando uma forma de cooperação multidisciplinar com projetistas de microeletrônica e fotônica surgiu a necessidade do desenvolvimento de uma técnica que resolvesse uma das etapas do processo de desenvolvimento de dispositivos fotônicos que é a implantação iônica.

Dispositivos ópticos como: amplificador e laser, utilizam o Érbio como dopante. O Érbio é um elemento que exige um processamento para ionização bem diferenciado dos elementos, boro, fósforo, arsênico, etc. utilizados normalmente como dopantes em microeletrônica. Daí a necessidade de concentrarmos o nosso trabalho no desenvolvimento de uma tecnologia para produzir íons de Érbio, sem qualquer mudança do implantador de íons utilizado normalmente na fabricação de dispositivos de microeletrônica. Os parâmetros da implantação tais como dose e perfil são compatíveis com os parâmetros demandados por dispositivos fotônicos exigindo um posterior processamento térmico⁸.

1.2. O Elemento Érbio

Em 1794, J. Gadolin descobriu um novo elemento num mineral preto e pesado, a gadolinite, que havia encontrado em Ytterby, na Suécia. Conseguiu obter 38% do novo óxido a partir deste mineral. Este novo mineral foi chamado de "yttria" e isolado posteriormente a partir de outros minerais. Em 1842, C. G. Mosander descobriu que este óxido era complexo e podia ser separado em três frações - à mais básica chamou

de "yttria" e a menos básica "érbia" e ao intermediário "térbia". A érbia é amarelo alaranjado originando igualmente sais incolores enquanto que térbia é branca e originava sais cor de rosa. Os resultados de Mosander foram confirmados por outros químicos mas durante este período inicial da química das terras raras os nomes érbia e térbia foram confundidos de forma que térbia se passou a chamar érbia a partir de 1860 e sua érbia passou a térbia em 1877. Mais tarde verificou-se que a fração intermediária de Mosander, chamada térbia, era complexa e podia ser separada numa mistura de 5 óxidos: érbia (róseo), escândia (branco), hólmia (castanho), túlia (branco) e itérbia (branco).

Em 1905, G. Urbain e C. James conseguiram independentemente isolar érbia bastante puro. O elemento, na sua forma metálica, foi obtido em pó misturado com cloreto de potássio por W. Klemm e H. Bommer em 1934, por redução do cloreto anidro com vapor de potássio. Nos finais dos anos 40 e princípios de 50, desenvolveram-se métodos de separação por fracionamento automático. Atualmente utilizam-se técnicas de trocas iônicas para preparar Érbio com elevado grau de pureza.

O Érbio (**Tabela 1**) é uma terra-rara pertencente ao grupo do lantanídeos com número atômico 68, massa atômica 166 e com estrutura eletrônica para Er^{3+} é $[Xe]4f^{11}$, ponto de fusão $1522^{\circ}C$, ponto de ebulição $2510^{\circ}C$.

Tabela 1: Massas e isótopos do Érbio**Ocorrência natural dos isótopos**

Massa nominal	Massa exata	Abundância natural %
^{162}Er	161.928775	0.14
^{164}Er	163.929198	1.61
^{166}Er	165.930290	33.6
^{167}Er	166.932046	22.95
^{168}Er	167.932368	26.8
^{170}Er	169.935461	14.9

Isótopos radioativos

Massa nominal	Massa exata	Meia vida
^{160}Er	159.929080	1.19 d
^{165}Er	164.930723	10.36 h
^{169}Er	168.934588	9.40 d
^{171}Er	170.938027	7.52 h
^{172}Er	171.939353	2.05 d

Os lantanídeos correspondem ao preenchimento da camada eletrônica 4f, camada esta interna e blindada pelas camadas completas $5s^2$ e $6s^2$, resultando uma configuração eletrônica do tipo $4f^n 5d^1 6s^2$ ⁹ que faz com que os elétrons da camada f quase não tenham nenhuma participação nas interações envolvendo os elétrons de valência fornecidos pelos elétrons das camadas externas 5d e 6s. Temos portanto que os lantanídeos (em geral) formam íons trivalentes quando em solução ou em compostos e quando na forma metálica, a banda de condução é formada por esses elétrons externos.

A grosso modo, podemos separar as propriedades destes elementos em 2 categorias – as propriedades devidas aos elétrons de condução, como estrutura cristalina e calor específico e as devidas aos elétrons 4f, principalmente responsáveis

pelas complexas estruturas magnéticas encontradas nesses elementos. Quase todas as terras raras cristalizam numa estrutura hexagonal: hexagonal dupla para os elementos leves antes do Gadolínio e hexagonal simples para os elementos pesados (Gadolínio em diante)⁹.

O fato de que a camada 4f ser pequena e bastante blindada resulta em um tratamento teórico do íon de terra rara as energias de Coulomb e de troca para os elétrons 4f do íon isolado são muito mais importantes que a interação s-f com os elétrons de condução. Isto quer dizer que se pode computar primeiramente os níveis de energia para os elétrons 4f como se eles pertencessem ao íon isolado e introduzir a interação s-f após este cálculo. Os principais pontos desta abordagem são:

- a contribuição mais importante para a energia vem do potencial central que dá a configuração $4f^n$.
- As interações coulombiana e de troca entre os elétrons 4f. Do íon levanta a degenerescência da configuração $4f^n$; os níveis resultantes podem ser ordenados de acordo com os valores dos números quânticos L e S (na prática, dados pela 1ª e 2ª regras de Hund)
- O acoplamento spin-órbita é grande por causa das grandes cargas efetivas (da ordem de 20). Este acoplamento levanta a degenerescência dos níveis dentro do multiplete de valores L e S dados pelas duas primeiras regras de Hund; os níveis resultantes são ordenados de acordo com os valores do momento angular total $J=L+S$, que dá a terceira regra de Hund: o multiplete fundamental é $J=L-S$ para as terras raras leves e $J=L+S$ para as terras raras pesadas.
- A distribuição de cargas na camada 4f é anisotrópica e depende do valor de J e do estado fundamental do íon.

1.3. Dispositivos Fotônicos Dopados com Érbio

Alguns dispositivos utilizam o Érbio como dopante porque na montagem de um sistema de transmissão de sinais, a emissão em $1,54\mu\text{m}$, característica do Érbio, coincide com a janela de menor atenuação da fibra óptica. Amplificadores ópticos baseados em emissão estimulada ou não linear tem um papel importante no futuro das telecomunicações, pois eles eliminam a necessidade de sinal elétrico para conversão e regeneração de sinal, devido a sua largura de banda projetado acima de 100GHz. O laser dopado com Érbio é mais eficiente que o laser de semicondutor tradicional. Há uma série vasta de física envolvida no vidro dopado com Érbio que faz com que os dispositivos ópticos tenham modelos bem complexos.

1.3.1. Amplificadores Ópticos

A primeira descrição teórica do efeito de amplificação de luz ocorreu em 1958, quando A. L. Schawlow e C. H. Townes propuseram a possibilidade prática de masers (microwave amplification by stimulated emission of radiation) ópticos¹⁰.

Os primeiros experimentos de amplificação óptica com lasers de fibras dopadas com terras-raras, datam da década de 60, com a demonstração experimental da ação laser em um guia de onda dopado com neodímio (Nd), por E. Snitzer¹¹. Em seguida Snitzer e Koester¹² mostram que fibras dopadas com Nd poderiam ser utilizadas para a amplificação de sinal. Posteriormente, em 1963, Steinberg¹³ sugeriu a aplicação prática dos amplificadores a lasers semicondutores em comunicações ópticas. Em 1964, Snitzer e Woodcock¹⁴ montaram um laser em $1,54\mu\text{m}$ em vidro dopado com Érbio (Er) e Itérbio (Yb).

O amplificador a fibra dopado com Érbio EDFA **Figura 1** é um dispositivo já há muito tempo usado em sistemas ópticos. O princípio de funcionamento de um EDFA e um amplificador óptico planar é basicamente o mesmo sendo a diferença apenas na construção do dispositivo (**Figura 2**) o EDFA é composto por um segmento de fibra de sílica, de um determinado comprimento, cujo núcleo é dopado com átomos ionizados do elemento das terras raras o Érbio. A esta fibra é fornecido um sinal óptico, chamado de

sinal de bombeio, que opera em um comprimento de onda de 980 ou 1480 nm. Um acoplador direcional (wavelength-selective coupler), que é um dispositivo feito de fibra óptica e proporciona a sobreposição de sinais vindos de diferentes fibras em uma só fibra, mistura o bombeio com o sinal sendo transmitido em 1550 nm. Um outro acoplador, também seletivo, separa o bombeio do sinal de transmissão na saída do EDFA. Isoladores são utilizados para evitar que reflexões indesejadas retornem ao amplificador.

Em um amplificador óptico um laser de bombeio passa pelo dispositivo e excita os elétrons do Érbio para um nível maior de energia, esses elétrons ficam então excitados e ocorre a inversão de população, isto é, tem concentração de elétrons num nível maior de energia que no nível menor. Estando os elétrons excitados o sinal passa e promove emissões estimuladas desses elétrons, essas emissões são uma repetição do sinal, ocorrendo assim a amplificação do sinal.

Os amplificadores de potência mostram-se adequados para a utilização em sistemas capazes de transmitir altas taxas de informações como, por exemplo, sistemas WDM (Wavelength Division Multiplexing), TDM (Time Division Multiplexing) e sistemas de CATV (Cable Television).

As altas potências de saída disponíveis nestes dispositivos, aumentam significativamente a capacidade de distribuição de sinal, a partir de um único transmissor. Como consequência, os custos operacionais podem ser reduzidos. A utilização de redes, que possibilitam a manutenção de altas potências em todas as fibras ópticas da rede, como as conhecidas MAN (Metropolitan Area Network) e LAN (Local Area Network), são muito promissoras e devem crescer rapidamente com o aumento da demanda de televisão a cabo. No caso de CATV (TV por assinatura) um dos aspectos cruciais para se aumentar a capacidade de distribuição de redes de faixa larga é a diminuição das perdas ópticas.

Esses amplificadores podem ser usados em duas configurações distintas:

- Amplificador de potência: nesta configuração os amplificadores ópticos são inseridos dentro do head-end, diretamente conectados à saída do laser operando em 1550 nm para aumentar a saída do mesmo. Com isso pode-se usar divisores (splitters) para distribuir o sinal óptico gerado pelo laser

através de n portas de saída. Neste caso o ganho do amplificador óptico compensa as perdas por divisão do splitter.

- Pré-amplificador: são utilizados para atender diversos nós ópticos situados fora do alcance dos enlaces normais, compensando com isso as perdas por divisão óptica nos divisores.

Em todas essas aplicações, o amplificador óptico é colocado na saída do transmissor com a finalidade de aumentar o de sinal óptico a ser propagado.

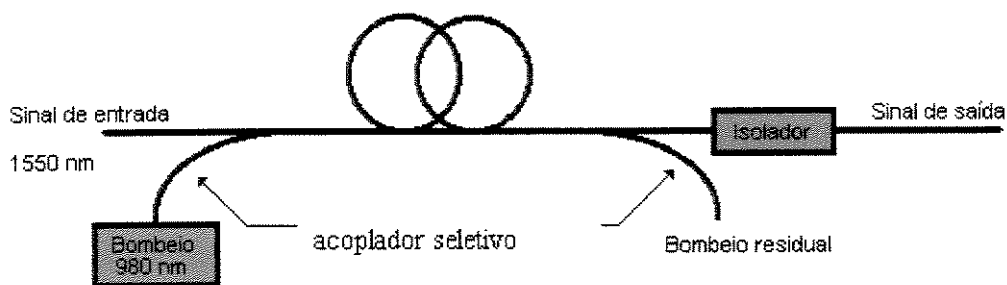


Figura 1: Esquema de um amplificador óptico (a fibra ou planar)

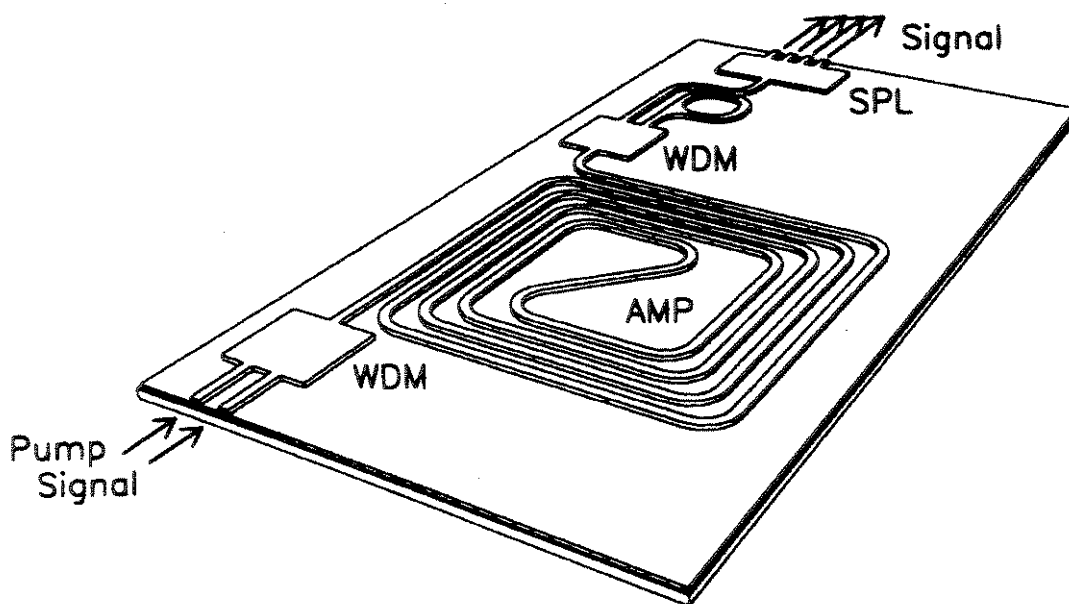


Figura 2: Amplificador óptico planar¹⁵

1.3.2. LASER

Lasers semicondutores são dispositivos optoeletrônicos que emitem luz altamente coerente em um determinado comprimento de onda. Existem dois tipos de lasers semicondutores: multimodo e monomodo. Os lasers multimodo possuem vários modos de oscilação, sendo mais conhecidos como lasers do tipo Fabry-Perot, esse tipo de laser é relativamente simples de fabricação, sendo também de baixo custo. Lasers monomodo, mais conhecidos como lasers DFB (Distributed Feedback), são dispositivos que oscilam em apenas um único modo.

Nos Lasers a interação da luz com a matéria pode gerar absorção ou emissão de radiação e pode ser representada através da utilização do conceito de fóton (dualidade partícula onda).

A absorção de fótons por elétrons **Figura 5**, os quais ocupam determinados níveis de energia faz com que estes elétrons passem para níveis de energia mais altos (elétrons excitados).

Por um lado, os elétrons excitados podem perder energia através de emissão de fótons (recombinação de elétrons com lacunas – junção pn). Pela física quântica, a frequência da luz absorvida ou emitida f durante o processo de “troca” de níveis de energia (E_1 e E_2) é dada por:

$$E = | E_2 - E_1 | = hf \quad (1.1)$$

Onde $h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s, é a constante de Planck.

Numa estrutura do tipo do laser semiconductor, as transições de elétrons excitados para níveis mais baixos podem gerar luz de duas maneiras: espontânea e estimulada.

- Espontânea: os fótons são gerados aleatoriamente;
- Estimulada: a geração de fótons ocorre segundo o modelo quântico: – a presença de um fóton próximo a um elétron excitado estimula este elétron a decair para um nível de energia mais baixo, gerando um fóton de mesma frequência, fase e momento.

1.4. Dispositivos Fotônicos.

1.4.1. Isoladores Ópticos

Uma pequena porção da luz emitida pelo laser geralmente retorna ao dispositivo quando existem emendas mal feitas ou conectores ao longo do enlace óptico. Lasers DFB são extremamente sensíveis às reflexões ópticas indesejáveis, degradando sensivelmente o sinal. O uso de isoladores ópticos é indispensável nesse caso. Isoladores ópticos são dispositivos que permitem passar a luz em apenas uma direção, possuindo fatores de isolação da ordem de 40 a 60 dB.

1.4.2. Divisores Ópticos

Divisores ópticos (splitters), como na **Figura 3** são dispositivos passivos bidirecionais usados para dividir um único canal óptico de entrada em múltiplos canais de saída, ou combina-los em um único canal (combinador). Acopladores estrelas geralmente dividem a potência óptica igualmente entre as múltiplas portas de saída.

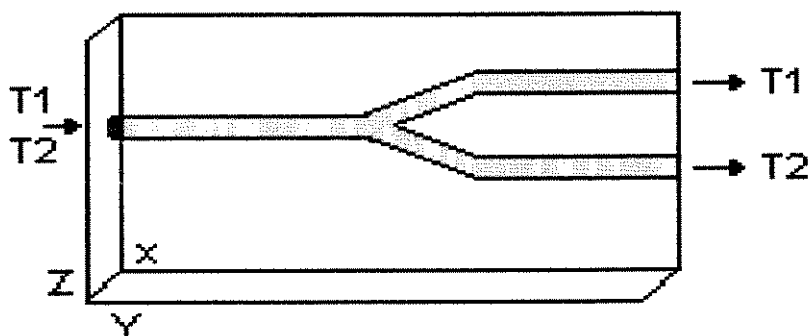


Figura 3: Divisor óptico (splitter)

1.4.3. Circuitos com Guia de Onda Planar

Um guia de onda planar é um dispositivo de material óptico que tem regiões com canais em que o índice de refração é maior do que em outra, de tal modo que a luz passa a ser confinada e transmitida através de determinados caminhos, por onde podemos conduzi-la. **Figura 4**

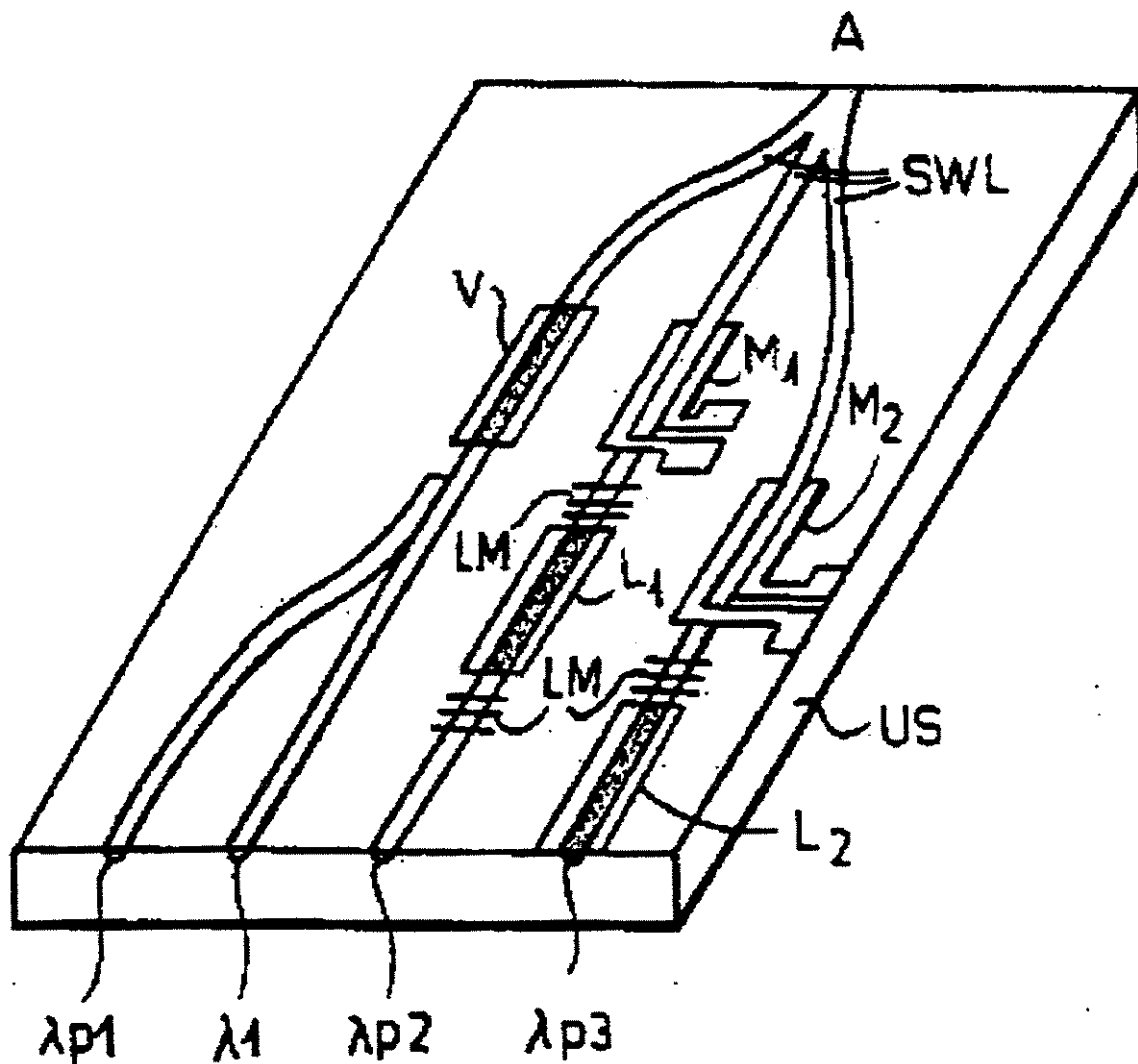


Figura 4 : Circuito óptico planar (amplificador óptico) com dois lasers, com dois moduladores externos para três frequências⁸.

1.5. Níveis de Energia do Érbio

Os elementos terras-raras, ou lantanídeos, são os quinze elementos que ocupam a penúltima fila da tabela periódica, e vão desde o Lântano (número atômico = 57) ao Lutécio (número atômico = 71). Conforme ilustra a **Tabela 2**. As propriedades ópticas das terras-raras, que têm grande importância em aplicações como lasers e amplificadores, se devem às camadas eletrônicas desses átomos. Essas propriedades ópticas resultam do fenômeno de contração das terras-raras, que é uma consequência do comportamento dos elétrons no nível 4f. As constantes mudanças de níveis de energia provocam um aumento da carga nuclear efetiva do átomo e resultam em uma blindagem não usual dos elétrons 4f mais internos, à medida que o número atômico aumenta na série dos lantanídeos. Como resultado, os elétrons 4f acabam ficando com a coroa eletrônica mais comprimida, à medida que o número atômico aumenta.

A configuração eletrônica de um íon de terra-rara trivalente é equivalente à do gás nobre xenônio, acrescido dos níveis $4f^{n-1} 5s^2 5p^6 6s^0$, onde n é igual a 14. A camada eletrônica mais externa é igual a $5s^2 5p^6 6s^2$, e está totalmente preenchida. Os elétrons 5s e 5p protegem os elétrons 4f dos efeitos do meio em que estão inseridos, como tensões e forças inter-iônicas, assim como de campos externos aplicados. A consequência desta proteção é que as características espectroscópicas das transições 4f são relativamente insensíveis ao tipo de material anfitrião, o que é de grande importância nas aplicações como dispositivos amplificadores.

A eletrodinâmica quântica dá uma descrição da emissão dos fótons pelos átomos excitados. Em particular ela explica como o átomo que irradia aparece no estado misto. Isto ocorre em consequência de uma espécie de interação ressonante entre as vibrações de frequência apropriada, do campo de radiação eletromagnética que envolve o átomo e o átomo em estado inicial. A interação induz oscilações de carga dessa frequência, característica do estado misto, e então o átomo emite radiação eletromagnética de mesma frequência.

A emissão de fótons por átomos, sob a influência dos fótons que compõem o campo eletromagnético aplicado ao átomo, constitui um fenômeno denominado emissão estimulada. Os átomos emitem também fótons quando não existe um campo

eletromagnético denominado emissão espontânea. A emissão espontânea se dá porque existe sempre um campo eletromagnético presente na vizinhança de um átomo, mesmo quando não existe um campo aplicado. A razão é que o campo eletromagnético tem energia quantizada discretamente, pois a energia em qualquer frequência particular é dada pelo número de fótons dessa frequência. E como em qualquer outro sistema de energia discretamente quantizada, o campo eletromagnético tem uma energia de ponto zero. Assim de acordo com a eletrodinâmica haverá sempre uma vibração eletromagnética presente, qualquer que seja a frequência necessária, para induzir oscilações de carga que levam o átomo a irradiar espontaneamente. Então a emissão espontânea e a estimulada são quantitativamente semelhantes. Na emissão espontânea, o campo eletromagnético que envolve o átomo se encontra em seu estado de energia de ponto zero. Na emissão estimulada um campo adicional é aplicado de forma que o campo eletromagnético no qual o átomo está mergulhado se encontra num estado energético mais alto. Portanto, existirá uma vibração mais intensa no campo, com a frequência apropriada e conseqüentemente haverá maior chance do átomo irradiar.

A taxa de transição para emissão estimulada será proporcional à intensidade do campo eletromagnético aplicado. Em campos intensos, essa emissão é muito intensa e o átomo irradia com grande eficiência ¹⁶. Isto tem uma aplicação prática em laser.

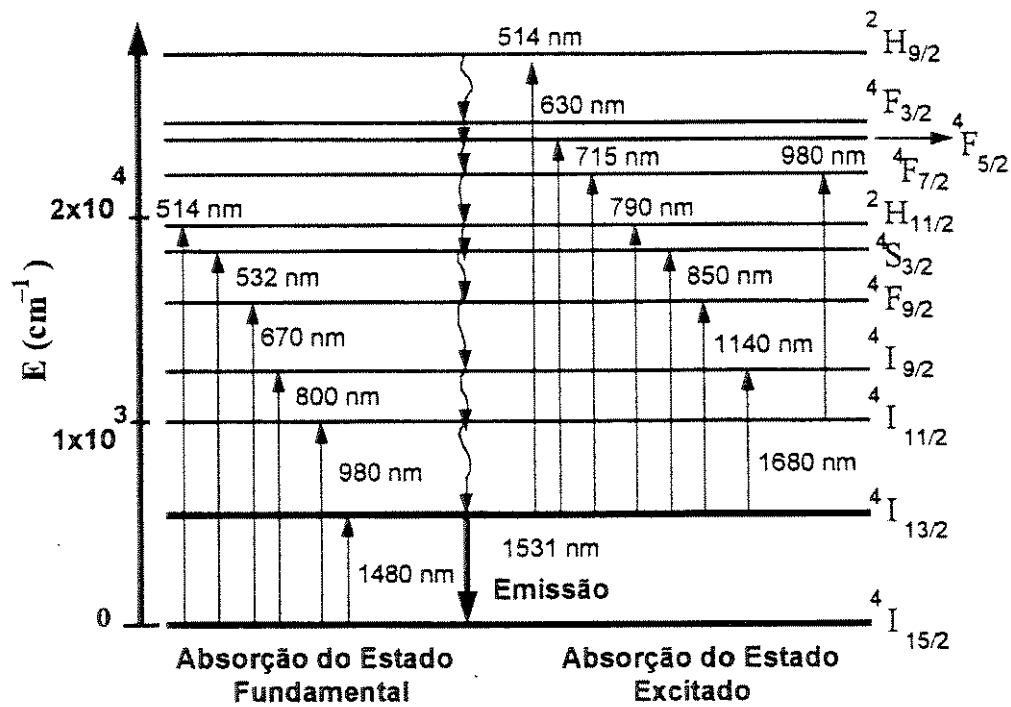


Figura 5 : Diagrama de níveis de energia do Érbio¹⁷, absorção do estado fundamental e do estado excitado, com os correspondentes comprimentos de onda¹⁸

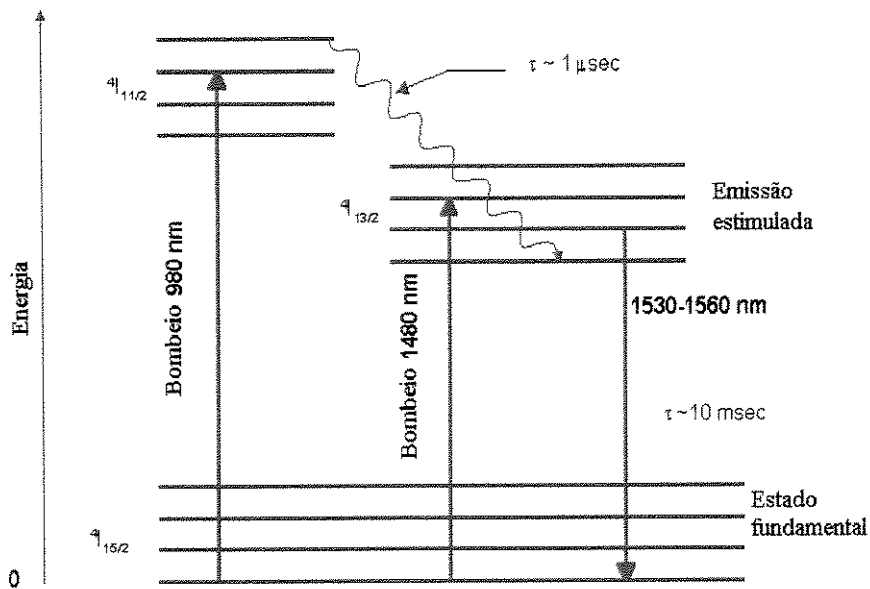


Figura 6 : Níveis de energia do Érbio

Tabela 2: Tabela Periódica dos Elementos

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIA	VIIA	VIIIA	
1	H 1																He 2	
2	Li 3	Be 4										B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10	
3	Na 11	Mg 12										Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18	
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	Ac 89	Unq 104	Ha 105	Unh 106	Ns 107	Hs 108	Mt 109									
				Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71	
				Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103	

Os lantanídeos são átomos balanceados, ou seja, o número de elétrons é igual ao de prótons. Os constantes saltos para níveis de energia vizinhos dos elétrons 4f, torna esses orbitais temporariamente vazios e transmite a idéia de se ter perdido elétrons, que origina a idéia de íon. Mas isto, na verdade, não ocorre.

O Nd e o Pr são os outros elementos de terra-rara, também utilizados em aplicações como lasers e amplificadores. Essas terras-raras também satisfazem os requisitos necessários para aplicações em dispositivos ópticos, como apresentar transição laser no intervalo de comprimento de onda em torno de 1,31 μm ou 1,55 μm , correspondente às janelas de transmissão de comunicações por fibras ópticas. Outro ponto favorável é a possibilidade de seu bombeamento a partir de fontes como os lasers semicondutores.

Capítulo 2 - Principais Métodos de Dopagem com Érbio.

Para dopar um substrato óptico com Érbio utilizam-se basicamente três processos que depende basicamente da facilidade do processo disponível e qualidade do dispositivo que se deseja obter.

2.1. Troca Iônica¹⁹

O início da integração e de pesquisa no campo de dispositivos ópticos, baseado na mudança de índice de refração utilizando troca iônica, datam do final dos anos 60 com o desenvolvimento de lentes e filmes finos, e os pioneiros nesse trabalho foram Izawa, Nagakome e Giallorenzi.

Quando um vidro contendo um cátion monovalente "A" entra em contato com o cátion monovalente da fonte dopante (líquido) "B" o íon B é conduzido para o interior do substrato devido ao gradiente de concentração, o cátion A se difunde para fora do vidro. Uma vez adquirido a condição de equilíbrio cinético de A e B faz a região contendo o dopante B ter um índice de refração diferente do resto do substrato.

Embora este método seja utilizado com Ag e outros íons este processo não apresenta resultado com o elemento Érbio.

2.2. Difusão

O processo de difusão tem muitos pontos em comum com a implantação por isso explicaremos mais detalhadamente esse processo.

Um átomo se difunde na matéria quando muda sua posição com relação ao tempo. Este processo, chamado difusão, está sempre ocorrendo na matéria e pode ser ativado pela temperatura. Num cristal em equilíbrio (termodinâmico), as difusões mantêm, em média, o potencial químico constante em toda a matéria, entretanto, se em algum ponto da matéria existe uma maior concentração atômica com o conseqüente aumento do potencial químico, estes átomos tendem a se redistribuir afim de

novamente igualar o potencial químico em toda a matéria. Este processo pode ser muito lento (da ordem de milhares de anos) o que propicia a utilização das propriedades elétricas causadas por gradientes de concentração.

As propriedades elétricas especiais dos semicondutores provém em grande parte do fato que eles têm duas espécies moveis que podem transportar corrente; elétrons (negativos) e buracos (positivos). Há, portanto, três formas que um dado semiconductor, pode assumir; intrínseco, no qual a concentração de elétrons e buracos são iguais; tipo n, no qual a concentração de elétrons excede a de buracos; tipo p, no qual os buracos predominam. Um semiconductor puro é normalmente intrínseco, e os outros dois tipos são formados por impurezas adicionadas - dopantes. A adição de dopantes pode ser feita no material durante o crescimento do cristal original. Controlando os níveis de dopagem num cristal semiconductor, é possível controlar tanto a concentração, quanto o tipo de portador.

Na difusão, uma questão que deve se ter em mente (caso microscópico), é que os átomos não estão em posições bem definidas na rede cristalina. Devido à temperatura e às imperfeições da rede cristalina, existe uma constante troca de posição dos átomos com os seus vizinhos de maneira a tentar diminuir ao máximo a energia livre do sistema.

Estas imperfeições podem ser da seguinte forma:

- vacâncias, isto é, inexistência de átomos em certos sítios da rede.
- átomos presentes em sítios intersticiais, isto é, sítios que de acordo com a estrutura do cristal não deveriam estar ocupados.
- átomos estranhos à composição cristalina ocupando um sítio normal da rede ou ocupando sítios intersticiais.
- grupos de defeitos que ocorrem juntos.
- defeitos eletrônicos, tais como: doadores e aceitadores que dão níveis de energia na banda proibida do semiconductor.

Um cristal está em equilíbrio, quando não há gradiente de concentração tanto nas imperfeições, quanto nos átomos que compõem a rede cristalina. Se existir um gradiente de concentração, então os átomos se movem de maneira a anulá-lo.

A energia de ativação, Q , está intimamente relacionada com os mecanismos pelos quais os átomos difundem na rede. Basicamente estes mecanismos são:

a) Mecanismo intersticial ou intersticial direto

Um átomo se difunde por este mecanismo quando passa diretamente de um interstício a outro. A barreira de potencial é que determina a maior ou menor facilidade com que um átomo se difunde num cristal.

Devido ao pequeno tamanho do átomo comparado com a distancia entre os átomos numa rede cristalina, o processo da difusão intersticial é em geral, o mais rápido dos processos e, por esta razão, dos mais importantes.

b) Mecanismo de vacância

Quando um átomo passa de uma vacância para outra, diz-se que este átomo está se difundindo pelo mecanismo de vacância. A energia limite necessária para que tal processo ocorra está relacionada com as distorções na rede; superada esta barreira energética o átomo difundido deve esperar até um outra vacância torne-se suficientemente próxima para novo processo ocorrer. Tal período pode ser grande se a fração dos sítios vagos for muito pequena. Devido a isto, o mecanismo de vacância é mais vagaroso que o mecanismo intersticial.

c) Mecanismo intersticioso ou intersticial indireto

Se um átomo relativamente grande entra em uma posição intersticial, então a migração pelo mecanismo intersticial direto produzirá uma distorção muito grande. Sendo assim, o átomo intersticial empurra o seu vizinho na rede para uma posição intersticial, ocupando este sítio da rede. A distorção envolvida neste movimento é bem pequena e portanto, em alguns casos, mais favorável em relação ao mecanismo intersticial direto.

d) Mecanismo de deslocação linear

Este é outro mecanismo com configuração intersticial, no qual um átomo estranho à rede desloca vários outros átomos da rede, porém ao longo de uma linha. Devido ao seu comportamento unidimensional, esta configuração é comparada a um fio de deslocação e envolve pequenas energias.

e) Mecanismo de troca ou de anel

É a simples troca de posição entre dois átomos vizinhos mais próximo envolvendo grandes distorções, estas serão reduzidas, se vários átomos rodarem como um grupo. O mecanismo de anel é um dos possíveis para explicar a auto-difusão.

f) Mecanismo dissociativo (substitucional-intersticial)

É um mecanismo no qual os processos substitucionais e intersticiais estão envolvidos. O fluxo de impureza ocorre quase inteiramente pela rápida difusão intersticial, porém uma fração significativa de elementos difundentes movem para as posições dos sítios da rede para eliminar as vacâncias.

Dizemos que um sólido é cristalino se o conhecimento das posições de um número determinado de átomos que constituem o sólido permite a reconstituição das posições dos demais átomos constituintes.

A eficiência quântica é maior quando o Érbio é incorporado em materiais cristalinos.

Existem uma classe de sólidos que embora os átomos permaneçam em posições fixas, não há uma estrutura cristalina. Esses sólidos são chamados de amorfos²⁰. Na **Figura 7** vemos o Érbio incorporado numa matriz de SiO_2 .

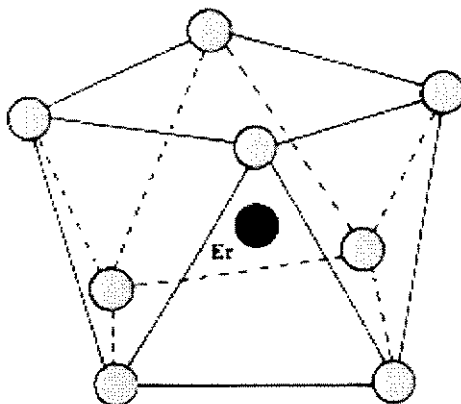


Figura 7: Estrutura do Érbio numa matriz (SiO_2)

2.3. Implantação Iônica

Uma extensa escala de técnicas da modificação da superfície e interfaces tem se desenvolvido para gerar diferentes e desejáveis características nos materiais. Muitos desses métodos são usados para dar suporte aos átomos, íons e plasma de neutrons^{21, 22}. A implantação de íons é usada para energeticamente injetar íons a profundidades de centenas ou milhares de angstroms abaixo da superfície e o não-equilíbrio possibilita a formação das ligas o que seria difícil ou impossível usando-se o processo equilibrado padrão. Usando-se um fluxo de baixa energia de espécies ionizadas possibilita a formação de filmes finos de uma grande variedade de elementos depositados no substrato.²³ Na implantação de íons convencional um feixe energético de íons incide sobre o material a ser implantado usando a fonte de íons apropriada. Após a extração é feita uma aceleração no feixe com a energia suficiente para obter a profundidade desejada dos íons. A fonte de íons o feixe e o alvo estão dentro de um sistema de alto vácuo que percorre uma trajetória de alguns metros. A classe de fontes de íons usada é quase universal no caso de implantadores é a fonte Freeman²⁴. Esta fonte de íons não trabalha idealmente com metais de alto ponto de fusão. Uma vez acelerados os íons, eles entram no magneto que tem um campo magnético controlado e constante fazendo uma curva de aproximadamente 90° e saindo por uma fenda apenas os íons de mesma massa, esses íons selecionados entram num sistema de lentes magnéticas que faz a colimação do feixe de íons, esse feixe então incide no substrato fazendo uma varredura homogênea e uniforme em toda a superfície do material hospedeiro.

2.4. Implantação versus Difusão versus Troca Iônica

A implantação iônica, em dispositivos que exigem grande precisão no processo de fabricação, apresenta uma série de vantagens em relação a difusão e troca iônica a primeira seria em relação ao perfil de implantação.

O elemento Érbio duplamente ionizado quando implantado, em substrato vítreo, a uma energia de 400 KeV, possibilita a formação de uma camada no interior do substrato de aproximadamente $0,3\mu\text{m}$ (ponto de máxima concentração) o que para um dispositivo planar é um perfil de concentração raso, porém, viável para a construção de dispositivos planares²⁵. Para tornar o perfil plano, utiliza-se um processo chamado de "implantações sucessivas" que seriam várias implantações do elemento Er com mesma dose, porém com energias crescentes a partir de 40 KeV até 400 KeV. Esta técnica possibilita a formação de um perfil de concentração aproximadamente plano e da ordem de décimos de μm de profundidade.

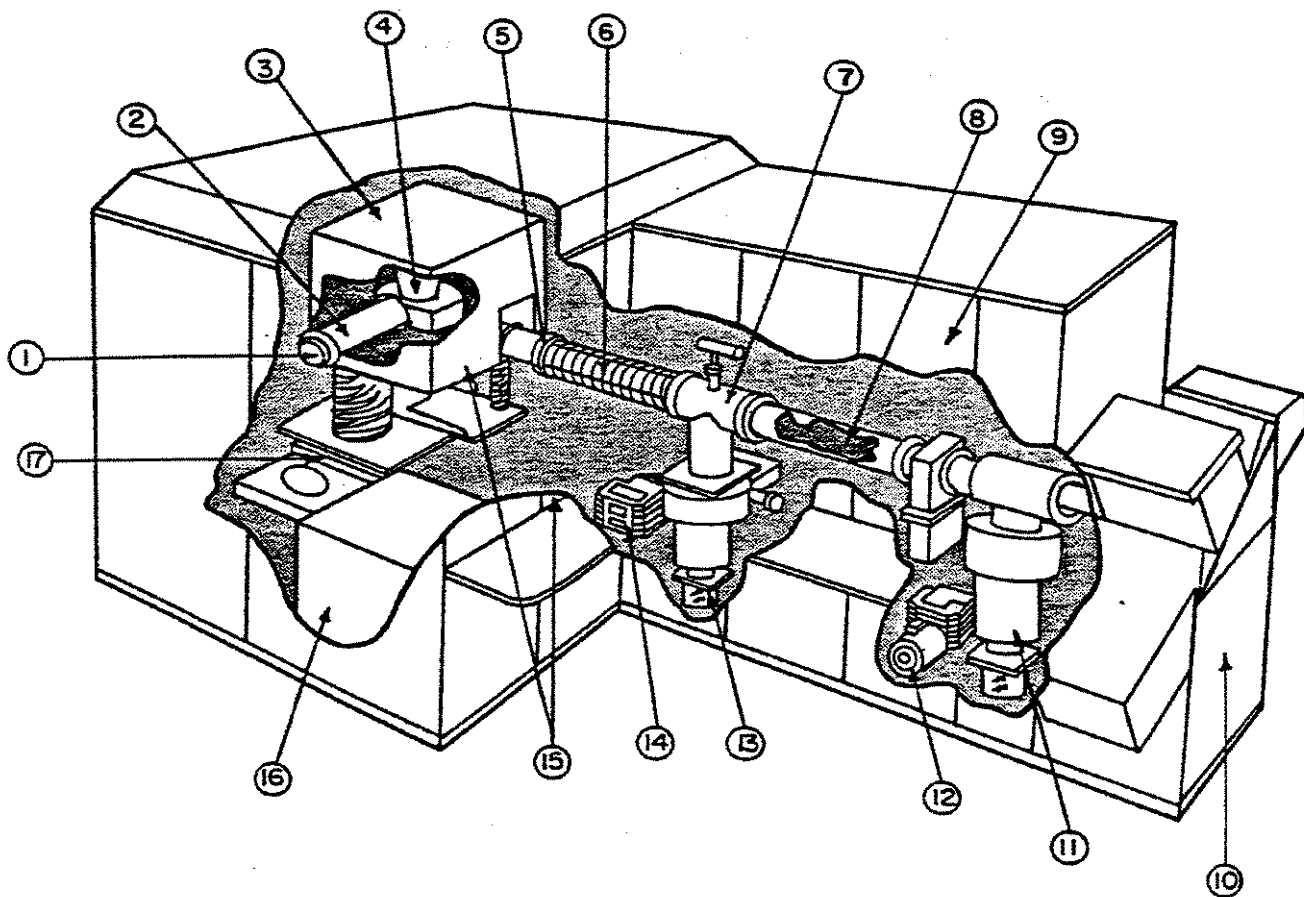
Capítulo 3 - Os Sistemas Implantadores de Íons

Em 1952 R.S.Ohi um pesquisador da Bell Labs, descreveu pela primeira vez os resultados do bombardeamento de amostras de silício com diversas espécies de íons. Dois anos mais tarde, Schockley, obteve uma patente de um processo de fabricação de transistores bipolares de base estreita, onde esta seria obtida por implantação iônica. Na patente, ele também propunha um processo de recozimento para reparar os defeitos na estrutura cristalina do substrato, decorrentes do processo de bombardeamento por íons. Logo em seguida, Cussins demonstrou a viabilidade para a implantação de 12 tipos diferentes de íons em cristais de Germânio.

Na década de sessenta com o advento da tecnologia MOS os processos de implantação começaram a despertar interesse industrial devido a dois fatores: controle preciso da dopagem e minimização de contaminação. Antes do advento da implantação iônica o processo de dopagem era feito por difusão (térmico), porém nesse processo as variáveis tempo e temperatura (na ordem de 1200°C) são muito críticas, com relação a contaminação é muito mais fácil porque todo íon que estiver na atmosfera em contato com o substrato a 1200°C pode ser incorporado ao substrato.

3.1. O Implantador de Íons Para Aplicações em Microeletrônica

O implantador iônico utilizado para este trabalho foi o GA4204 da EATON que está instalado e em funcionamento no CCS desde 1992, é um equipamento que realiza a tarefa de implantação com bastante controle de dose, energia e massa, o sistema é todo mantido em vácuo onde o íon é extraído de um plasma de filamento quente, selecionado através de um espectrômetro de massa, acelerado e colide com um substrato. Veja diagrama esquemático na **Figura 8**.



- | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1- Fonte de íons | 9- Painel de controle |
| 2- Sistema de extração | 10- Final de linha (alvo) |
| 3- Terminal | 11- Bomba de alto vácuo |
| 4- Analisador de massa | 12- Bomba mecânica |
| 5- Abertura variável de resolução | 13- Bomba de alto vácuo |
| 6- Coluna aceleradora | 14- Bomba mecânica |
| 7- Lentes quadripolo | 15- Cont. e indicad. da fonte de íon |
| 8- defletor e centralizador do feixe | 16- Transformador isolador |
| | 17- Válvula de alto vácuo |

Figura 8: Implantador de íons²⁶

3.2. Fontes de Íons

A maioria dos implantadores utilizam a fonte de íons do tipo Freeman. Na fonte de íons se faz a produção de íons positivos, a partir de materiais cuja composição contém as espécies atômicas desejadas para implantação, veja o desenho esquemático da fonte na **Figura 9**.

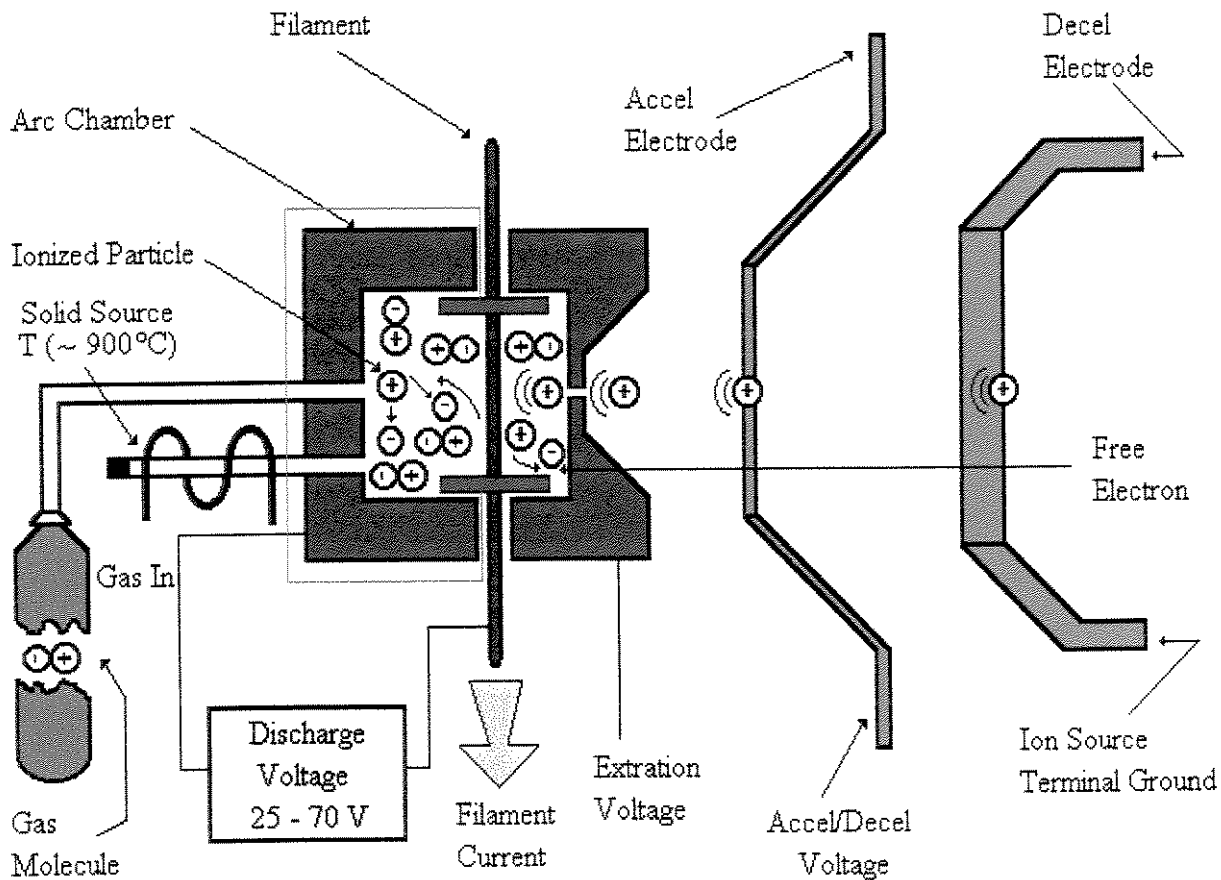


Figura 9: Fonte de íons do tipo Freeman utilizada no implantador Eaton GA4204²⁶

O material a ser ionizado pode ser gasoso, líquido ou sólido. Nos dois últimos casos vaporiza-se o material antes da introdução na fonte de íons. No interior da fonte de íons é formado um plasma que contém as espécies iônicas desejadas. O processo de ionização mais utilizado é o de impacto de elétrons, onde um filamento aquecido, em

alta temperatura, fornece elétrons que são acelerados no volume em que se encontra o gás ou vapor a ionizar, a transferência de energia dos elétrons energéticos para os átomos ou moléculas do gás ou vapor é tal que ocasiona a ionização dos mesmos, criando um plasma, do qual serão extraídos os íons. Este tipo de fonte é conhecido como fonte de cátodo quente e se caracteriza pelo uso de potenciais relativamente pequenos de aceleração dos elétrons, o que gera principalmente íons monoionizados com baixa dispersão de energia, da ordem de alguns elétrons-volts. O implantador GA4204 utiliza dois tipos de fonte a Freeman standard (STD) e uma outra desenvolvida por S. E. Sampayan, M. L. King, e R. A. Moore (SKM).²⁷ Na fonte SKM foram introduzidos refletores metálicos junto aos isoladores do filamento que aumentam a eficiência do plasma e tempo de vida do filamento foram feitos testes com BF₃, P, e As a uma energia de 200 keV e o resultado é demonstrado na **Tabela 3**.

Tabela 3: Comparação entre a fonte STD e SKM com energia de 200 keV²⁶

Espécies	STD Freeman	Freeman modificada (SKM)	aumento
¹¹ B ⁺	700 μA	1000 μA	1.4
¹¹ B ²⁺	6 μA	25 μA	4.2
³¹ P ⁺	1700 μA	1700 μA	1.0
³¹ P ²⁺	70 μA	300 μA	4.3
⁷⁵ As ⁺	1400 μA	1400 μA	1.0
⁷⁵ As ²⁺	70 μA	300 μA	4.3

Os íons são extraídos da fonte através de campos elétricos convenientes de acordo com a corrente desejada, porém, o feixe de íons que sai da fonte tem em sua composição diversas espécies de íons, provenientes de múltiplas reações que ocorrem no interior da fonte, a pureza desse feixe iônico é obtida com um espectrometro de massa, geralmente do tipo de setor magnético, no qual os íons do feixe, que possuem

todos a mesma energia, são introduzidos numa região de campo magnético uniforme, perpendicular a sua trajetória. Nessa região, os íons descrevem trajetórias circulares cujo raio depende da massa do íon e da magnitude do campo magnético do espectrômetro. Uma fenda de saída deixa passar apenas os íons cujas trajetórias estejam exatamente em sua direção. Os íons que passam pela fenda formam um feixe emergente do espectrômetro, que agora é composto somente por íons selecionados.

A energia do feixe iônico é o parâmetro que define a profundidade média dos íons após a implantação. A energia do feixe é estabelecida através da extração na saída da fonte, mais uma bateria de aceleradores com campo elétrico constante.

Para controlar os diversos parâmetros do implantador, dependentes das múltiplas fontes de energia, dos sistemas de vácuo, dos sistemas de carregamento, da espécie de íon a ser implantada, da energia de implantação, da carga total de íons implantados, da estabilidade, do alinhamento e monitoração da corrente de feixe iônico e de outras variáveis secundárias, faz-se necessário que o sistema de controle geral seja automático, baseado em computador, para que os processos de implantação possam ser repetitivos.

3.2.1 Posicionamento do Alvo - Substratos

Normalmente se consideram nos modelos alvos amorfos, isto é, sem organização cristalográfica extensa. Entretanto, a maioria dos semicondutores são monocristalinos ou pelo menos cristalinos e estes tem propriedades altamente anisotrópicas. Silício e arseneto de gálio comportam se como se fossem amorfos desde que o feixe de íons seja desorientado da direção cristalográfica de baixo índice, por exemplo (100) e (111). Mesmo com esta desorientação que pode variar de 7° a 10° existe uma cauda que varia exponencialmente com a distância. Esta cauda é atribuída ao efeito de canalização de íons que ocorre quando o feixe se alinha com uma direção cristalográfica principal e é guiado entre coluna de átomos no material alvo. O átomo projétil nesse caso não encontra de frente átomos do cristal para perder energia significativa. Nestes casos o mecanismo dominante de perda de energia é o freamento eletrônico, e o alcance dos íons nesse caso pode ser bem maior.

Note que a canalização não é total e que existe uma distribuição de íons mais próxima à superfície, relativa àquelas para os quais o cristal se comporta como um alvo amorfo ; estes íons não se manifestam dentro do canal. também podemos perceber um segundo máximo de concentração, mais profundo, correspondente à distribuição com alcance médio maior, dos íons canalizados. A distribuição em torno do primeiro máximo não é simétrica. Uma explicação para essa assimetria é que parte dos íons que inicialmente tinha direção de um canal foi se descanalizando e foi aumentando a concentração entre os dois máximos. Pelo mesmo motivo, o segundo máximo fica com um valor menor de concentração do que seria esperado se não houvesse esta descanalização. Lindhard também propôs um modelo para esta situação no entanto este permite apenas uma previsão da forma geral da distribuição.

Para simulação de implantação iônica utiliza-se o programa TRIM (Transport Ions in Matter) ou SRIM -(The Stopping and Range of Ions in Matter) desenvolvido por J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark utilizando o método estatístico Monte Carlo consegue simular quase a totalidade de situações que se deseja em uma implantação iônica³⁵.

Capítulo 4 - Tecnologia Desenvolvida Para Obter o Feixe de Érbio

A nossa hipótese no início deste trabalho era de que seria possível produzir feixe de íons de Érbio sem nenhuma modificação do equipamento e sim modificando apenas o processo de utilização da máquina.

A técnica de plasma tem sido utilizadas para a formação de filmes finos de terras-raras em substratos semicondutores. Esse plasma e a técnica de feixe de íons usam basicamente a mesma ferramenta que é a aplicação de descarga de arco no vácuo para a formação de um denso plasma de terra-rara porém a técnica de plasma metálico é usada para deposição de filmes finos e a de feixe de íons é usada para incorporar o material da fonte no substrato.

O Érbio, como visto anteriormente, é uma terra rara muito usado na fabricação de amplificadores ópticos; a técnica usual é dissolver certa quantidade de Érbio com o material óptico para se obter o dispositivo por difusão, porém, por implantação iônica, consegue-se maior homogeneidade de concentração, auto alinhamento e baixa temperatura no substrato. É importante notar novamente que a introdução da amostra de Érbio na câmara de arco é uma operação não permitida para usuários comuns.

4.1. Introdução

Um ambiente de plasma é aquele em que ocorrem reações químicas em meios parcial ou integralmente ionizados e que:

- Sejam compostos por íons, elétrons, espécies neutras e radicais livres
- As concentrações de portadores de cargas positivas e negativas sejam aproximadamente iguais.

A ionização de um gás (através de uma descarga elétrica por exemplo) faz com que os elétrons livres e íons ganhem energia produzida pelo campo elétrico, que é transferida para as moléculas gasosas neutras através das colisões, gerando-se então uma variedade de novas espécies, como: átomos , radicais livres, íons e metaestáveis.

Todos eles são quimicamente ativos e portanto podem atuar na formação de novos composto estáveis.

Como os íons possuem uma massa muito maior que a do elétron e também um caminho livre médio menor, existe uma transferencia de energia cinética muito mais eficaz através de colisões inelásticas com as moléculas do gás. A fração da energia do elétron perdida nestas colisões é aproximadamente a razão entre a massa do elétron e o dobro da massa da molécula.²⁸

A ionização é o processo de liberação de um ou mais elétron de uma partícula de gás com a produção simultânea de um íon ou através de um aumento da carga iônica²⁹.

Como um ambiente de plasma é uma mistura de cargas neutras e partículas carregadas, um processo de ionização deve ser conhecido para se avaliar a sua condutividade e então se determinar a sua estabilidade em vista da perda dos portadores.

Basicamente, existem dois processos principais que levam à ionização em um plasma. São eles:

- colisão entre elétrons
- radiação absorvida (fotoionização)

Durante uma colisão entre partículas há uma troca de energia cinética. Parte desta, após o impacto, é transformada em energia potencial de uma das partículas do sistema. Uma colisão pode ser elástica (quando muda-se apenas a trajetória das partículas sem afetar suas energias) ou inelastica (quando uma das partículas, seja um átomo ou uma molécula, torna-se excitada ou ionizada). As leis aplicadas neste estudo são as da conservação de energia e de momento, conhecendo-se as condições anteriores à colisão.

A partir de um implantador iônico usado normalmente em microeletrônica obtivemos feixe de íons de Er^{2+} para ser usado na implantação em substratos ópticos e na fabricação de dispositivos planares fotônicos ativos³⁰. O implantador usado para o experimento foi o Eaton GA4204 existente no CCS/Unicamp e a fonte de íons usada neste equipamento é do tipo Freeman STD e SKM.

A fonte de íon é um componente do implantador de íons onde espécies são ionizadas e extraídas.

No caminho do feixe há um arranjo de ímãs que formam campos magnéticos para conter os plasma. A fonte é capaz de produzir grandes e uniformes volumes de plasmas com altas densidades dependendo do gás e campo eletromagnético. A fonte é circundada por dois ímãs permanentes. Os ímãs são colocados junto a parede cilíndrica da câmara. Tal colocação de ímãs resulta em uma distribuição assimétrica do potencial do plasma no interior a fonte que é crucial para a propagação da energia longitudinal axial.

Os íons e elétrons em um plasma são carregados entrando em movimento de interação com o campo magnético. Os íons e elétrons entram em órbita nas linhas de campo magnéticos e, as colisões com outras partículas do plasma, agem como se eles estivessem ligados às linhas de campo. O comportamento de um plasma em um campo magnético pode ser profundamente diferente de um plasma na ausência de um campo magnético.

O fato de que os íons e elétrons poderem mudar a direção de seu movimento na presença de um campo magnético fornece meios de confinar o plasma, na direção transversal ao campo. A perda do plasma ao longo o campo pode ser reduzida aumentando a força do campo nos extremos da região de confinamento. A fonte de íons Freeman usa este princípio para gerar e confinar o plasma.

A força do campo magnético é máximo perto dos ímãs e decai com distância dentro da câmara. O volume de plasma pode estar virtualmente em todo o campo magnético no interior da câmara mas na parede interna da câmara o plasma é descarregado, formando uma bainha proibindo perda de plasma e conduzindo para um aumento de densidade uniforme de plasma.

O campo magnético e cátodo quente geram três efeitos importantes na descarga do plasma em baixa pressão:

1. Altas energias de elétrons podem ser eficientemente confinados. Esses elétrons podem ser a fonte de descarga para uma ionização.
2. Melhoras Significativas podem ser obtidas no confinamento do volume da descarga do plasma.

3. Melhoras Significativas em densidade de plasma radial e uniformidade potencial pode ser alcançado.

A saída do feixe, na abertura da câmara (fenda), no final da fonte, é colimado por um conjunto de eletrodos de extração. A densidade de plasma na fonte, e portanto a corrente do feixe extraída conta com a geometria do imã e da fenda.

4.2. A Técnica

Os parâmetros mais elementares para a produção de um feixe de íons e que fazem com que a corrente de feixe seja a maior possível controlados e monitorados pelo GA4204 são:

- concentração de elétrons - é controlada pela corrente do filamento que pode atingir até 60 A.
- concentração do gás ionizante - controlada pela pressão do gás no interior da câmara que varia em torno de 800 mTorr.
- tensão de extração de íons no interior da câmara de íons - esse parâmetro é bem importante porém em todos os experimentos mantivemos o valor constante em 20 kV.
- pressão da câmara - a câmara é mantida em vácuo de aproximadamente 10^{-7} Torr.
- tensão de arco- variando de 55 a 72 volts.

Para se obter o feixe de Er tentamos, como alternativa inicial a fonte térmica normal de uso permitido por aquecimento e baixa pressão, evaporar diferentes tipos de compostos como: Er_2S_3 , $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_2$, Er_2I_3 , inclusive Érbio metálico adquiridos da CERAC. A separação de íons no implantador é feita com um espectômetro de massa que no caso do GA4204 separa massas até 100 u.m.a. (de fato 100 u.m.a./ion charge). Como o Er^+ tem massa igual a 166 u.m.a. fazendo-se uma dupla ionização³¹, o íon Er^{++} passa a ter relação massa/carga 83 que estaria dentro da escala do espectrômetro do implantador, a partir daí, passamos a monitorar a relação 83 que é a do Er^{2+} .

O segundo potencial de ionização relativamente baixo do Érbio (11,3 eV) se comparado com o primeiro potencial de ionização do N_2^+ (14,5 eV) ou Ar^+ (15,7) ou He^+

(24,5 eV), que são íons obtidos com certa facilidade no implantador GA4204, sinaliza a possibilidade de se obter dupla ionização do elemento Érbio (Er^{++}). **Figura 10**, e **Figura 11**.

Sendo o Érbio duplamente ionizado a energia de implantação será duplicada, ($E=q.V$) (a energia do feixe de íons é dado pela carga do íon multiplicada pela tensão total de aceleração).

O GA4204 possui um forno para fonte sólida que alcança a temperatura até 870°C bem abaixo das temperaturas dos materiais obtidos porém como a pressão no interior do forno é de 10^{-6} Torr, talvez fosse possível dissociar alguns dos compostos adquiridos, iniciamos com o Er_2S_3 por ter o menor ponto de fusão. Fomos aquecendo lentamente e monitorando o espectrômetro de massa do implantador na posição 32 que é a massa do enxofre esperando que quando houvesse a dissociação do Érbio com o enxofre obteríamos por consequência o Érbio duplamente ionizado na massa 83, alcançamos o limite de temperatura do forno e não obtivemos nem massa 32 nem 83, descartando assim a possibilidade de extração de íons por evaporação.

O fato é que na maioria das vezes esta dissociação poderia ocorrer mas, rapidamente o Érbio ionizado reagia com o oxigênio eventualmente disponível na câmara e se fixava na parede da fonte num trajeto longo entre o elemento aquecedor da fonte sólida até a câmara de alvo.

Estas experiências iniciais serviram de motivação para deslocar a amostra de Érbio metálico até a câmara de alvo, numa operação absolutamente não permitida no uso do implantador de íons. O Érbio metálico foi escolhido pela exiguidade de espaço disponível na câmara de arco e a impossibilidade de se utilizar qualquer suscepter dentro da câmara.

A solução adotada depois de experiências com suporte de quartzo, foi utilizar um “cadinho” do tipo espiral de metal refratário (tungstênio) que suportava uma amostra de Érbio metálico, um cubo de aproximadamente 5 mm de aresta. Esta quantidade de Érbio mostrou-se suficiente para as implantações programadas. Veja detalhe de fixação na **Figura 12**.

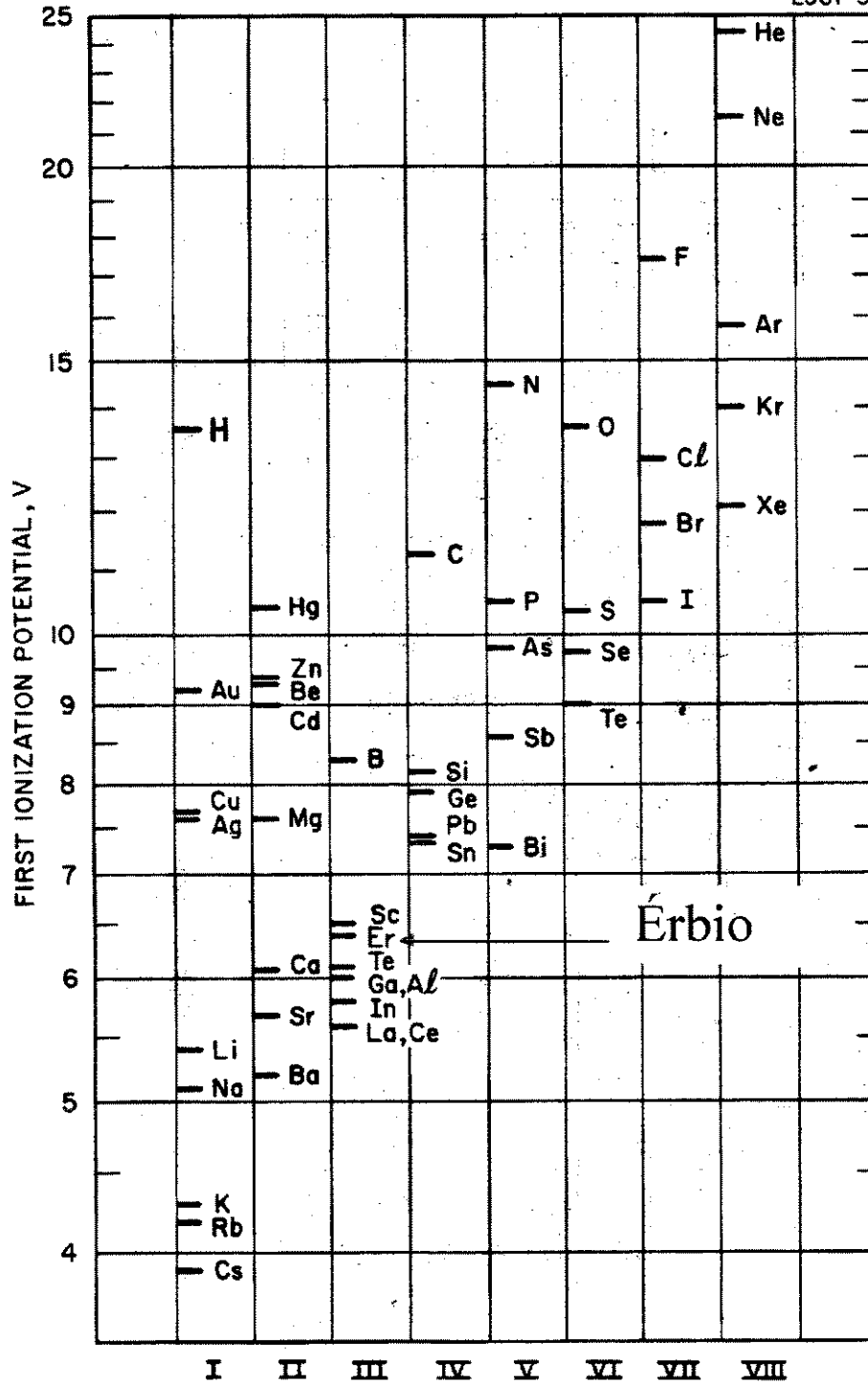


Figura 10: Primeira energia de ionização dos elementos³²

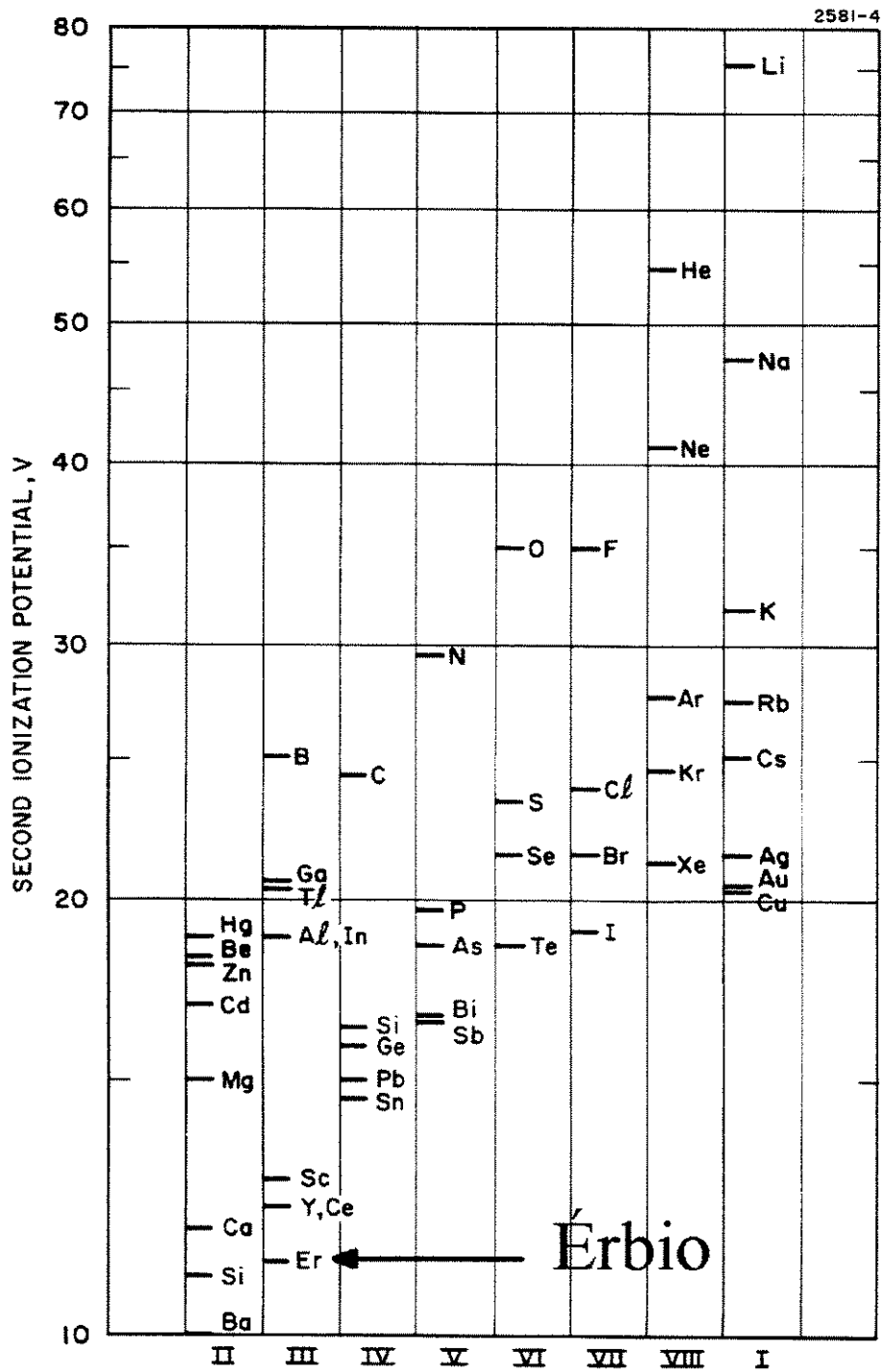


Figura 11: Segunda energia de ionização dos elementos³².

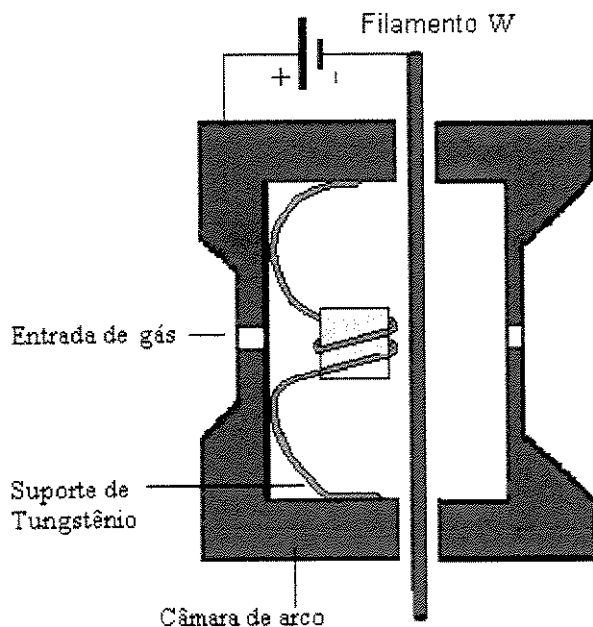


Figura 12 : Detalhe da fixação do Érbio na fonte de íons dentro da câmara de arco.

4.2.1. Um Modelo Simplificado

Na fonte de íons Freeman SKM ou standard o filamento operando em elevada temperatura emite electrons que ionizam o gás auxiliar (Argônio, SiF_4 , ou outro gás auxiliar qualquer, Nitrogênio por exemplo). A tensão de arco aplicada (arc Voltage) na câmara, produz uma descarga elétrica cujos elétrons produzem a colisão com átomos ou moléculas ionizando-os e formando o plasma.

Em geral nas fontes do implantador de íons estes elétrons tem duas temperaturas, devido a forma de geração do plasma. As energias de descarga são exclusivamente transferidas aos elétrons formando uma alta temperatura enquanto alguns dos elétrons tem a energia relaxada formando um novo patamar de energias menores.

No caso de um plasma com temperatura de elétron dominante T_e , o potencial do plasma que determina primariamente a energia média com que íons do gás auxiliar impactam o Érbio é dada por:³³

$$V_p = \frac{kT_e}{2q} \ln\left(\frac{eM}{2\pi m} A\right) \quad (4.1)$$

Onde:

k é a constante de Boltzman

T_e é a temperatura absoluta do elétron em °K

M é a massa do próton em repouso

q carga do elétron

m é a massa do elétron em repouso

e é a base dos logarítmos naturais

A é o número de massa do íon

A expressão (4.1) refere-se a espécies simples (Ar^+) por exemplo mas pode ser extendida para uma molécula ionizada como o SiF_4^+ , num modelo simplificado pela expressão (4.1) nota-se que o potencial do plasma varia muito para íons de massa pequena (prótons, He^+) e “satura” para número de massa mais elevado. Ainda, o potencial do plasma é diretamente proporcional a temperatura do elétron, T_e (ver **Figura 13**).

A situação dos potenciais na câmara de arco fica esquematicamente como mostrado na **Figura 15**

Para o caso das fontes Freeman SKM e STD (de filamento ou catodo quente) o plasma é de dupla temperatura do elétron T_{e1} e T_{e2} sendo $T_{e1} < T_{e2}$.

Esta Segunda temperatura do elétron tem um efeito fundamental na variação (aumento) do potencial do plasma. Igualando-se a soma da corrente dos íons I_i e dos elétrons I_e a zero e considerando a concentração dos elétrons no plasma n_p igual a soma da concentração de elétrons à temperatura T_{e1} , n_{e1} e à temperatura T_{e2} , n_{e2} obtem-se a seguinte equação:³³

$$(1 + \beta) \left[\frac{2\pi m}{M} \frac{1 + \beta}{1 + \frac{\beta}{\alpha}} \right] \exp\left(-\frac{1}{2}\right) = \exp\left(\frac{-qV_p}{kT_{e1}}\right) + \alpha^{\frac{1}{2}} \beta \exp\left(\frac{-qV_p}{\alpha kT_{e1}}\right) \quad (4.2)$$

Sendo

$$\alpha = \frac{T_{e2}}{T_{e1}}, \quad \beta = \frac{n_{e2}}{n_{e1}}$$

Graficamente (4.2) é representada pela Figura 14 (para plasma com íons de argônio).

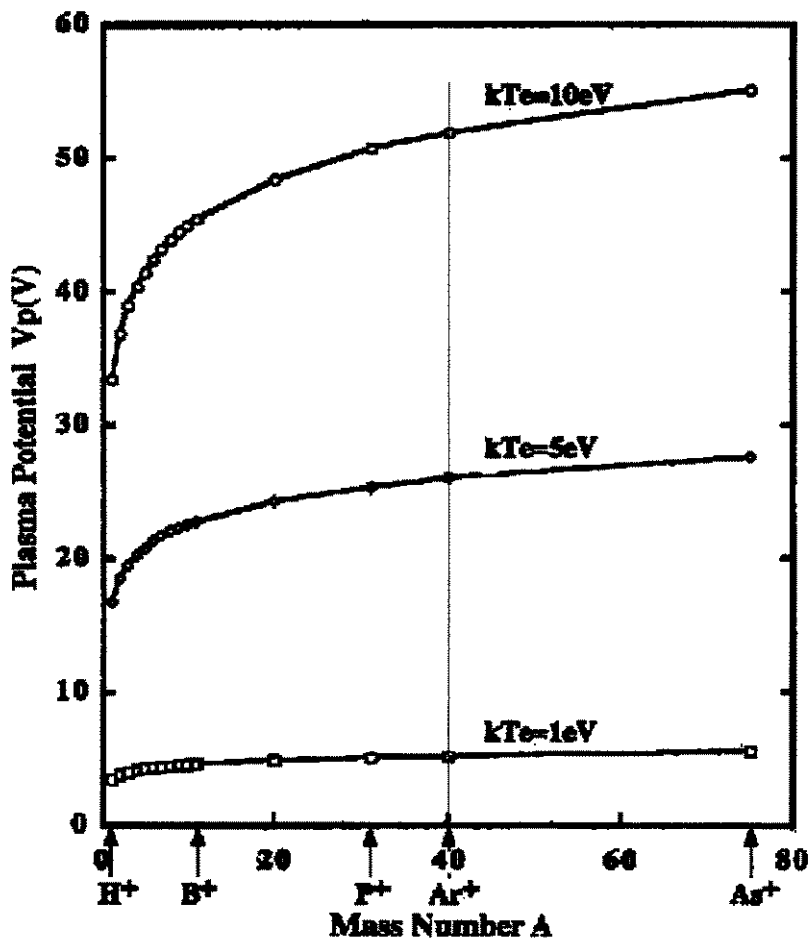


Figura 13: Potencial de plasma \$V_p\$ em função do número de massa do íon (\$A\$), e para cada temperatura (simples) do elétron³³.

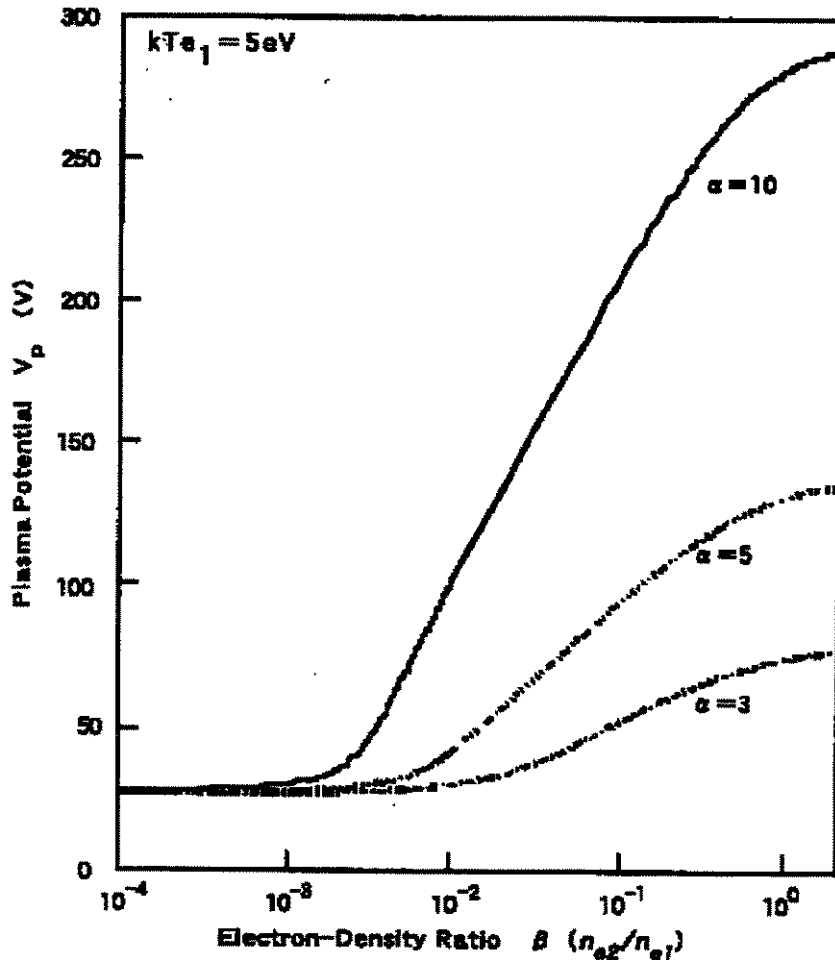


Figura 14 : Variação do potencial do plasma com a razão β de densidade de elétrons a dupla temperatura com mais baixa kT_{e1} igual a 5eV. α e a razão das temperaturas dos elétrons³³.

Nota-se que, se somente 10% dos elétrons ($\beta=10^{-1}$) da mais alta temperatura (T_{e2}), 5 vezes maior que T_{e1} ($\alpha=5$), o potencial do plasma é cerca de 3 vezes maior que um plasma de temperatura de elétron única ($\beta=0$).

Nota-se também que o potencial do plasma aumenta com β .

O importante neste modelo simples é que o aumento do potencial do plasma V_p impõe uma energia média dos íons que impactam a amostra do Érbio e conseqüentemente há um aumento do "yield" do sputtering do material, aumentando-se assim a quantidade de íons de Er^+ e Er^{++} que serão extraídos da fonte.

Conhecendo-se a influência destes parâmetros (temperatura, número de massa dos íons auxiliares do plasma) foi possível fazer os experimentos iniciais mostrados **Tabela 4 e tabela 5**.

É importante salientar que o posicionamento da amostra de Érbio na câmara de arco é um procedimento não ortodoxo (em geral não admitido pelo fabricante).

A exiguidade de espaço da câmara de arco associada a existência das bainhas (sheath) não só nas paredes da câmara de arco como também ao redor do filamento e agora no envoltório da amostra, torna o posicionamento da amostra muito crítico e de uma certa forma é o “truque” desta técnica.

Primeiramente usando a fonte STD, o plasma usado foi o de SiF_4 que é um gás usado normalmente em microeletrônica para se dopar Si em substrato de GaAs, obtivemos um feixe com a massa em 83 como era esperado **Figura 16**, mas como o SiF_4 é um gás extremamente corrosivo surgiu a dúvida de que o SiF_4 não estaria fazendo sputtering do Érbio e sim se dissociando gerando o SiF_3^+ que tem massa 85 ($N=28, F=19$)³⁴, que estaria bem próximo da massa do Er^{2+} que é 83. Então antes de iniciar as análises no substrato mudamos o tipo de plasma usando agora um gás inerte e pesado como o argônio, repetindo assim o experimento, obtivemos novamente o espectro **Figura 17** de massa indicando um espécie de massa 83 e feixe estável com corrente de $9\mu\text{A}$ com isso garantiríamos que o Érbio estaria sendo arrancado por plasma de argônio.

Repetimos os testes com argônio na fonte SKM e a corrente de feixe aumentou consideravelmente, passando para $34\mu\text{A}$. A corrente do feixe é um dos parâmetros de tempo de implantação ou seja, quanto maior corrente menor o tempo para implante.

A **Figura 15** que representa a distribuição dos potenciais dentro da câmara de arco é a contribuição do nosso trabalho na interpretação dos fenômenos relativos a extração do Érbio e é ponto de partida para a evolução do modelo.

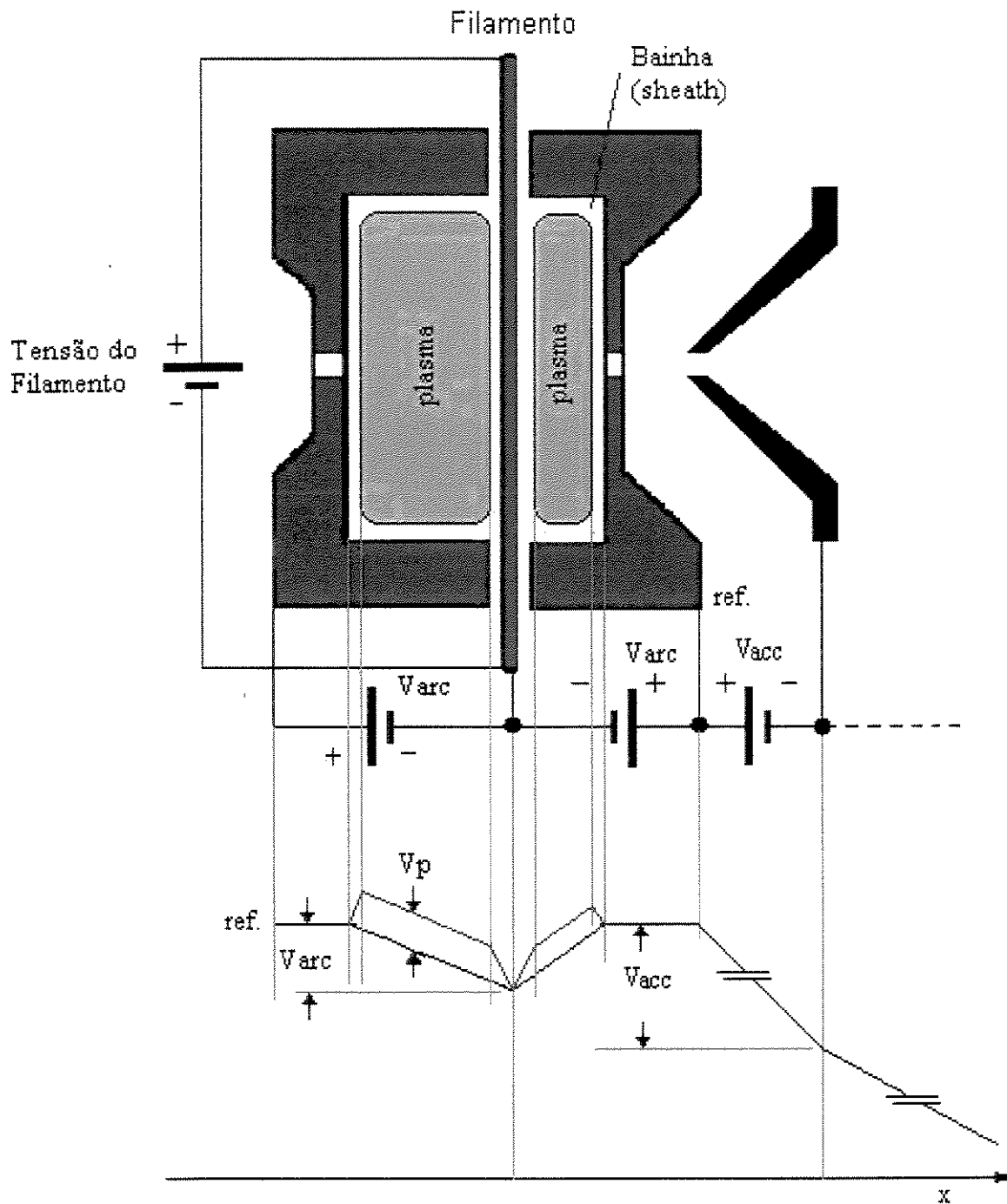


Figura 15: Digrama dos potenciais na câmara de arco Varc (tensão aplicada na câmara de arco ou tensão de arco de 25 a 70V), V_p potencial do plasma, V_{acc} tensão inicial de aceleração. *Modelo proposto neste trabalho.*

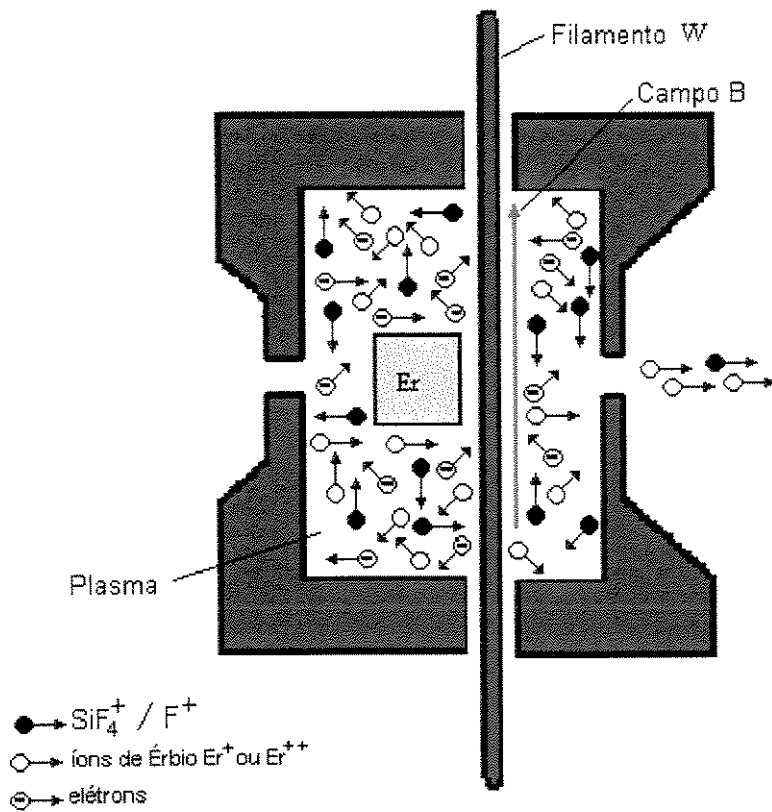


Figura 16: Ionização no interior da câmara

4.2.2. Mecanismos de Ionização

Os íons ionizados que impactam a superfície da amostra de Érbio produzem partículas de Érbio que sofrem na seqüência ionização pelo plasma intenso de elétrons na fonte.

São produzidos íons simples Er^+ e duplamente ionizados Er^{++} com energia que podem variar de zero a algumas centenas de eV.

Assim é que os íons energéticos do gás auxiliar que atingem o material sólido do Érbio remove átomos por um combinação de “sputtering” e RIE (Reactive Ion Etching). Esta combinação possível³⁴ de mecanismos é verificada experimentalmente quando da constatação da aparência da amostra de Érbio após a obtenção do feixe. A amostra apresenta uma situação de quase pulverização saindo do estado sólido original para uma consistência assemelhada a um pó cinza escuro, **Figura 29**, (ver Anexo I). No plasma encontramos então uma concentração de íons de Er^+ e Er^{++} que são extraídos pelos eletrodos (accel/decel) logo na linha em frente a fonte e pós-acelerados até o alvo.

Assim caracteriza-se o processo todo, de obtenção dos, íons, como um processo de sputtering enriquecido com plasma (sputtering plasma enhanced) com íons reativos (SiF_4^+) ou não, no caso do Argônio (Ar^+).

A **Tabela 4** e a **Tabela 5** a seguir, indicam correntes extraídas maiores para íons reativos SiF_4 (Tabela 4) quando comparados com íons a partir de gás inerte (Ar^+) (Tabela 5) corroborando o modelo proposto. Note que para argônio foi utilizada a fonte Freeman SKM mais eficiente na formação do plasma de elétrons.

4.3 Principais Feixes Obtidos e Parâmetros de Extração

Nesta seção apresentam-se os principais feixes obtidos e a situação associada a extração do feixe. Esses valores servem como referência típica para guiar outros experimentos. **Figura 17**, **Tabela 4** e **tabela 5**.

UNICAMP

NV-4200 A 238 21-May-99 14:48

ION SOURCE:
Gas Select: 4 Aperture: 46.7 % Energy: 161 KEV
Scan Size: 3 in Extraction: 20.1 KV 8.70 mA
Discharge: 4.24 A Filament: 55.1 A Gas Pressure: 2.4 mm Hg
Vaporizer: 181 Deg

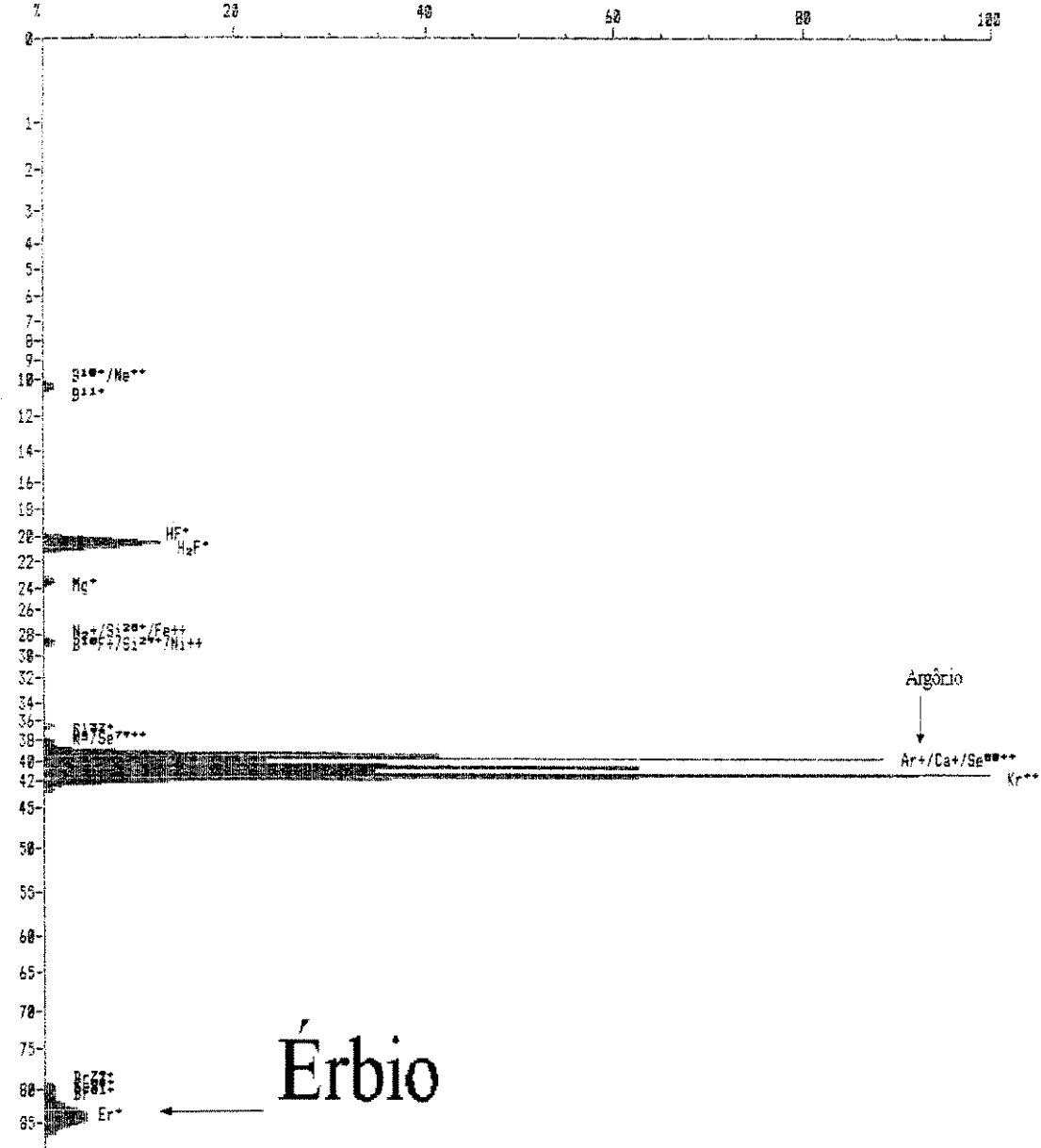


Figura 17 : Espectro de massa do GA4204.

Tabela 4 : Processos Típicos de implantação com Érbio

Parâmetros	Resultados da Fonte Freeman STD
Gás Auxiliar	SiF ₄ – pressão 10 ⁻² torr/10 ⁻¹ torr
Amostra de Er (metal)	5×3×2 mm Típico: cubo de 5 mm
Voltagem	20 kV to 200 kV
Energia	40 keV to 400 keV (átomos duplamente ionizados)
Corrente do Feixe	≥80 μA @ 300 keV
Dose (Fluência)	1 × 10 ¹⁵ cm ⁻² (substrato de Si para medida SIMS)

Tabela 5 Processos Típicos de implantação com Érbio.

Parâmetros	Resultados da Fonte Freeman SKM
Gás Auxiliar	Ar – pressão 10 ⁻² torr/10 ⁻¹ torr
Amostra de Er (metal)	5×3×2 mm Típico: cubo de 5 mm
Voltagem	20 kV to 200 kV
Energia	40 keV to 400 keV (átomos duplamente ionizados)
Corrente do Feixe	≥17 μA @ 300 keV
Dose (Fluência)	1 × 10 ¹⁵ cm ⁻² (substrato de Si para medida SIMS)

Várias implantações de Érbio foram realizadas nos seguintes substratos : Al₂O₃ (Alumina), SiO₂ (óxido de silício, filme crescido termicamente por forno de oxidação – oxidação úmida). Estas implantações visavam a caracterização em diferentes etapas e métodos de microanálise.

4.3.1 Perfil de Implantação (TRIM)

O TRIM (Transport of Ions in Matter) é um simulador desenvolvido por J. F. Ziegler e J. P. Biersack que utiliza formulação e estratégia do método de Monte Carlo³⁵ o **Figura 18** mostra a simulação feita para o Érbio em silício.

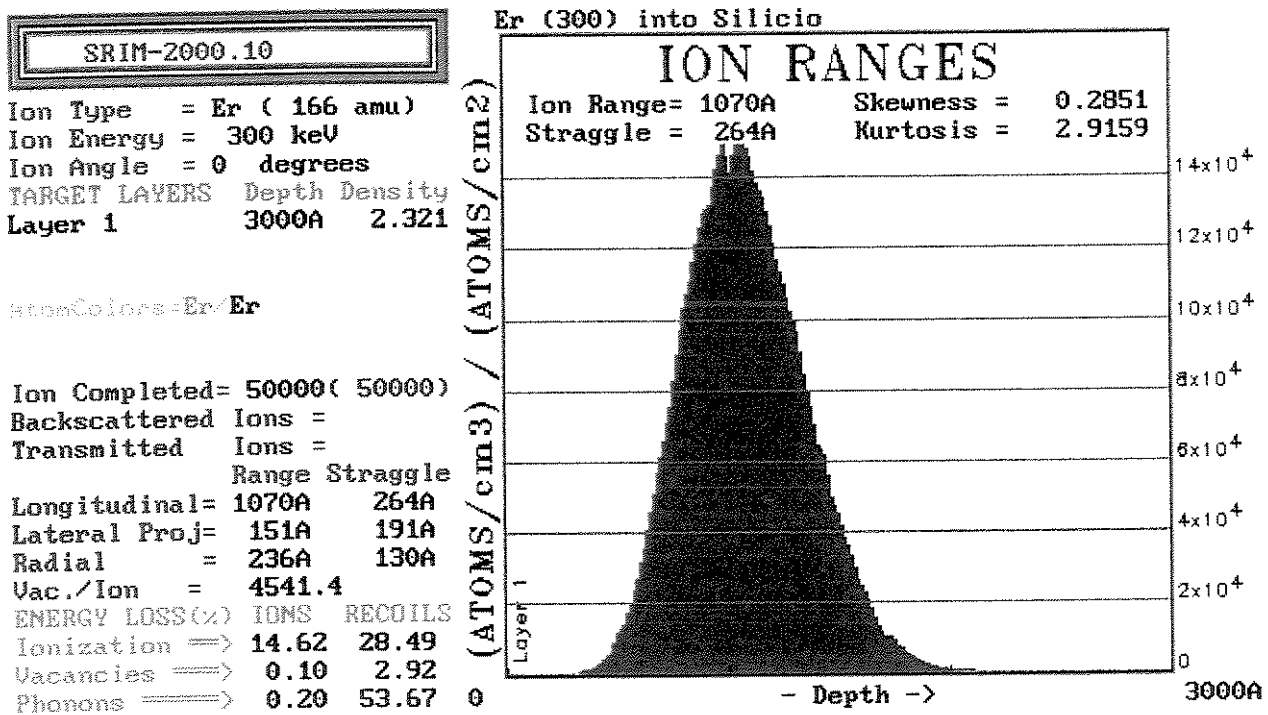


Figura 18: Perfil de implantação do simulador TRIM – Er em Si a 300 KeV o que corresponde (Er⁺⁺/150 kV)

É importante registrar que quando se trata de íon duplamente ionizado (Er⁺⁺) a dose medida pelo implantador corresponde ao dobro da que realmente foi incorporada à amostra implantada.

Portanto o valor físico da fluência (dose) implantada é metade do valor indicado pelo sistema implantador.

Capítulo 5 - Medidas e Caracterizações

5.1. Análise SIMS

A espectrometria de massa de íon secundário (SIMS) é amplamente utilizado para análise de presença de elementos em materiais sólidos, principalmente semicondutores e filmes finos. A espécie de luz primária útil no SIMS inclui Cs^+ , O_2^+ , O , Ar^+ , e Ga^+ com energias entre 1 a 30 keV, sendo que a profundidade de sputtering variam com a intensidade do raio de luz primária, material da amostra e orientação do cristal. O feixe de íon primário gerado pelo SIMS pode ser focado no substrato a menos de $1\mu\text{m}$ de diâmetro, esse raio de luz causa um leve sputtering da superfície que é analisado por um micro analisador de massa que faz a contagem de íon da amostra. A **Figura 18** mostra uma análise de implantação de Érbio em silício com dose de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e straggle, ΔR_p de 1000 Å que transformando para concentração volumétrica resulta em:

$$n(\text{pico}) = \frac{\text{dose}}{\sqrt{2\pi} \Delta R_p} = [\text{cm}^{-3}] \quad (5.1)$$

$$n(\text{pico}) = 0,4 \times 10^{20} \text{ cm}^3 \quad (5.2)$$

A dose e a profundidade do Érbio pela análise SIMS está de acordo com os valores obtidos pela simulação TRIM, **Figura 18**. O valor da concentração de pico é determinada como acima em 5.2 e pode ser comparada com a concentração de pico indicada pela análise SIMS (desde que se tenha um padrão confiável de Érbio/silício). A posição do pico e a escala de profundidade é obtida conhecendo-se a taxa de ataque do feixe de oxigênio no substrato.

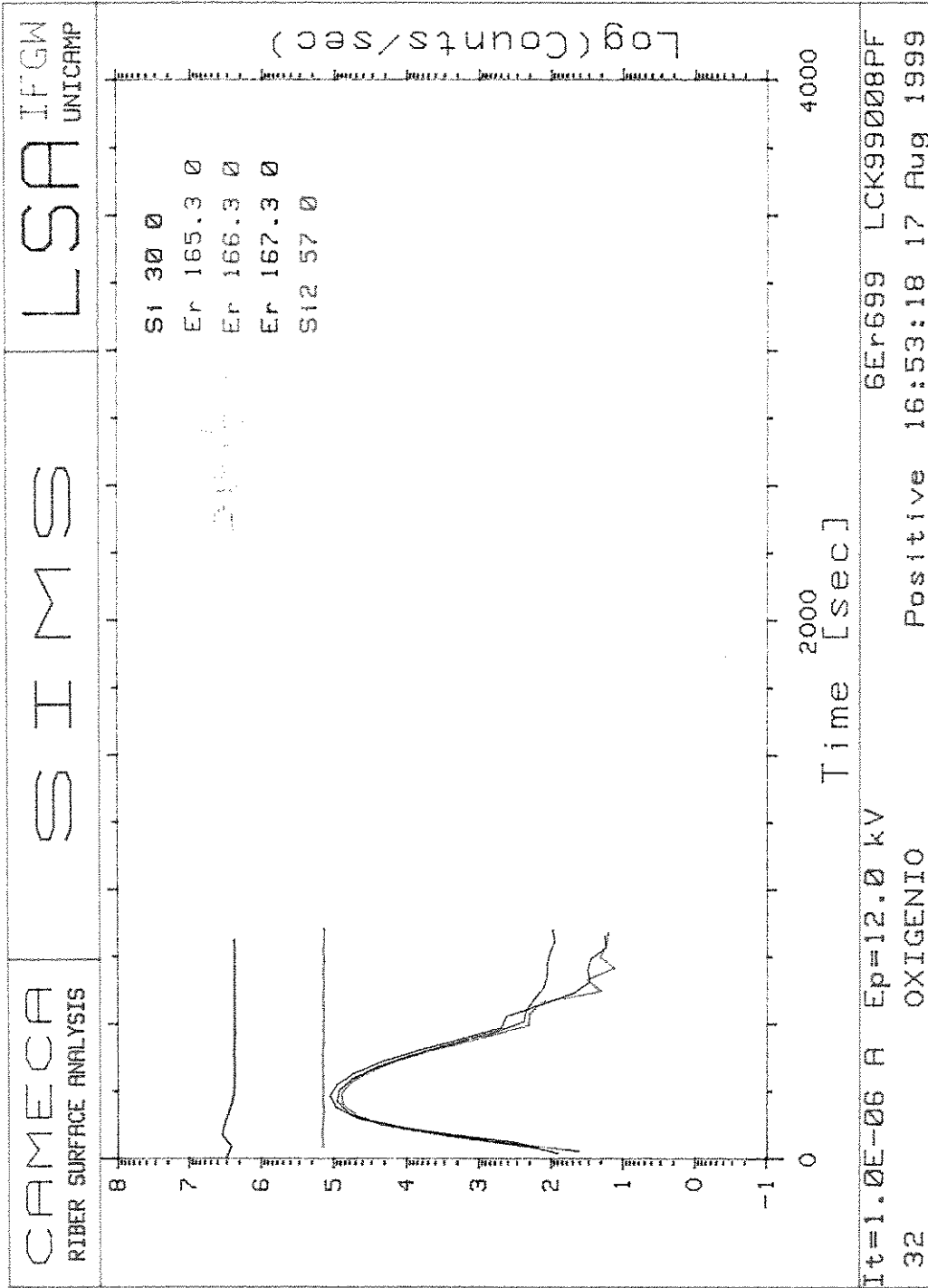


Figura 19: Análise SIMS de Er em Si – feixe de oxigênio – 12.0 kV

5.2. Análise RBS

Na análise RBS (Rutherford Backscattering), partículas monoenergéticas de um feixe de íons colidem com átomos de um substrato, são retro espalhadas e detectadas por um detetor que mede sua energia. Na colisão a energia é transferida da partícula incidente para o átomo estacionário. A taxa de redução da energia da partícula espalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo e permite determinar a intensidade do átomo alvo. Identificado o átomo alvo, sua densidade em átomos /cm² pode ser determinada a partir da probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo, medindo-se o número total de partículas detectadas, "A", para um certo número "Q" de partículas incidentes. A relação entre A e Q é dada pela seção de choque de espalhamento. Finalmente, a distância à superfície do local onde ocorreu a colisão pode ser inferida a partir da perda de energia da partícula em seu percurso no interior da amostra. Quando um íon se move através da matéria, ele perde energia por meio de inúmeras colisões com os elétrons do material. Devido à reduzida dimensão do núcleo atômico a probabilidade de espalhamento nuclear é muito pequena quando comparada com a de interação com os elétrons, podendo por isso ser desprezada numa primeira aproximação. Sendo a perda de energia diretamente proporcional ao comprimento da trajetória percorrida pela partícula no interior da amostra, é possível estabelecer uma escala de profundidade e associar a energia da partícula detectada ao local em que ocorreu a colisão. O grande sucesso das análises RBS com feixe de He⁺ com energia da ordem de 2MeV, deve-se entre outros, à possibilidade de modelar teoricamente os espectros experimentais com excelente precisão a partir de primeiros princípios apenas supondo um espalhamento clássico em campo de forças central.

No arranjo experimental típico esquematizado na **Figura 20**, um feixe monoenergético de He⁺, colimado por um conjunto de fendas é dirigido sobre uma amostra a ser analisada. As partículas do feixe espalhadas pela amostra são detectadas em ângulo traseiro. Além da energia e corrente do feixe, os principais parâmetros experimentais são o ângulo θ , entre o feixe e o detetor, também chamado de ângulo de espalhamento, e o ângulo sólido de detecção Ω .

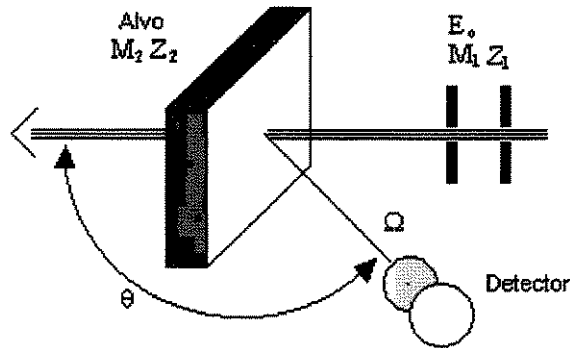


Figura 20: Espalhamento elástico em ângulo traseiro de um íon de massa M_1 por um átomo de massa M_2 sendo $M_2 > M_1$.

A perda de energia de uma partícula com alta velocidade num meio material, nas condições e energias de interesse em análise RBS, pode ser descrita como a soma de dois processos dominantes: interações do projétil com elétrons (livres ou não) e colisões atômicas de baixo ângulo, também chamada de perda de energia nuclear. Esta última só é relevante para energias muito pequenas, bem menores que as usuais em análises RBS, como pode ser observado na **Figura 21**. Íons leves e rápidos como He^+ com 2MeV, perdem energia principalmente por meio de colisões inelásticas com átomos da amostra que resultam em excitações e ionizações eletrônicas. Apesar de ser um fenômeno quântico e discreto o grande número de eventos que ocorre no freamento de um íon, permite um tratamento macroscópico como se fosse contínuo.

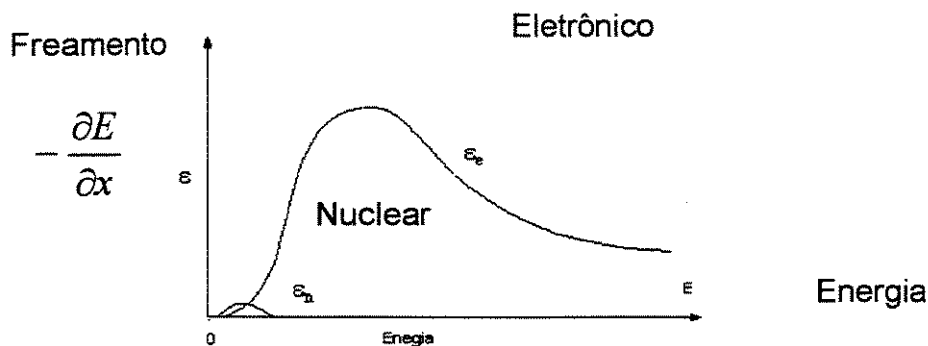


Figura 21: Freamento eletrônico e nuclear – $(\text{keV}/\mu\text{m})^{35}$

Na **Figura 22** podemos observar a simulação de Er em silício cristalino usando o simulador RUMP e na **Figura 23** medidas RBS de amostras de Er em silício cristalino observamos que as medidas são muito coincidentes, o que comprova a presença de Er no substrato.

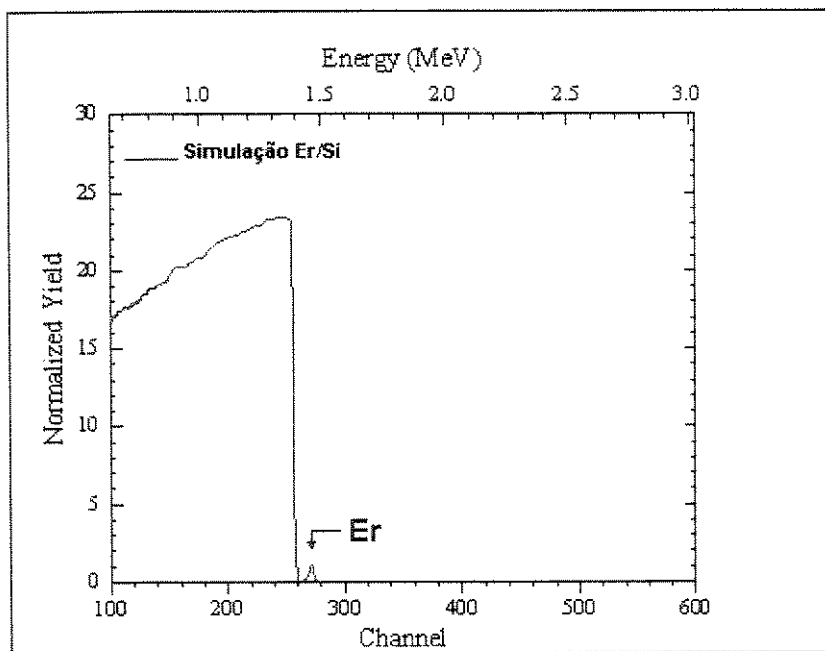


Figura 22: Simulação RBS usando o programa RUMP

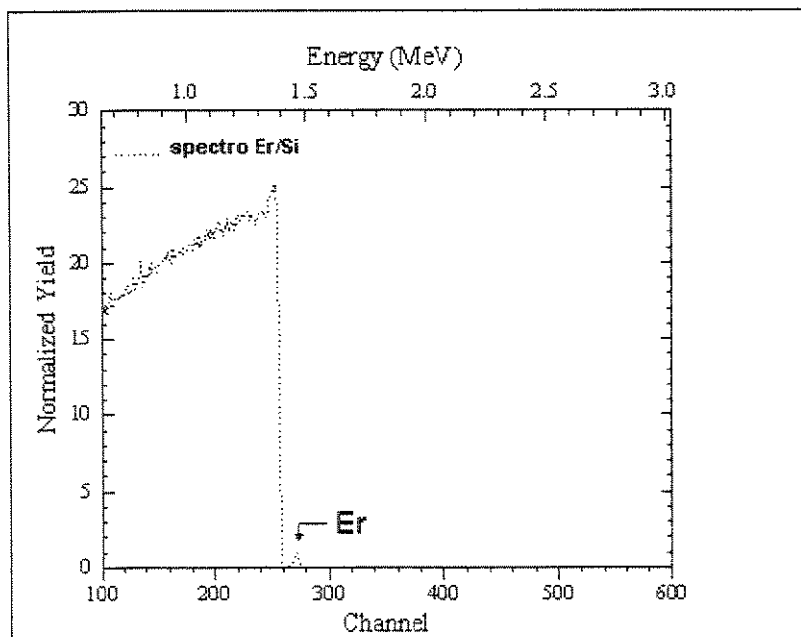


Figura 23: Medida RBS de silício dopado com Érbio – ver observação a seguir.

Nota-se que a medida mostrada na **Figura 23**, o pico de Er aparece na proporção original indicado pelo equipamento – em geral na literatura este pico é representado com um fator multiplicativo artificial de 5x ou até 10x.

5.3. Fotoluminescência (PL)

A intensidade do PL depende fortemente da temperatura do annealing depois da implantação no caso do Er em Si a temperatura ideal é 900°C durante 30 minutos, porém se observam sinais de PL a partir de 512°C

Em um semicondutor, os elétrons que possuem um excesso de energia em relação à condição, de equilíbrio termodinâmico, tendem sempre a fazer transições para níveis desocupados, de energia mais baixa.

Existem dois processos fundamentais pelos quais o elétron pode perder este excesso de energia:

- a) recombinação radiativa: onde o excesso de energia total ou parcialmente emitido sob a forma de um fóton.
- b) recombinação não-radiativa: onde o excesso de energia transferido para outros elétrons ou para a rede cristalina.

A recombinação radiativa é um processo importante em semicondutores, devido, em parte, às possibilidades de estudo da estrutura de bandas destes materiais e também, por causa das aplicações tecnológicas propiciadas pela radiação luminosa resultante destas transições.

A existência de elétrons fora de equilíbrio, no semicondutor, está condicionada à uma excitação destes elétrons por meio de agentes externos. No caso da fotoluminescência, esta excitação é conseguida incidindo-se um feixe luminoso, cujos fótons possuam energias maiores do que a energia do "gap" sobre a superfície do cristal.

A interação entre um fóton de energia maior do que o "gap" do semicondutor e um elétron na banda de valência, faz com que este seja injetado na banda de

condução, gerando no cristal, um par elétron-buraco. Em seguida, os elétrons e buracos decaem para a posição b cedendo energia para a rede cristalina, em forma de fonons.

A partir desta configuração, ocorrem vários modos de recombinação deste par, num semiconductor de "gap" direto:

- a) O elétron na banda de condução, pode recombinar-se com o buraco na banda de valência, dando origem a transição denominada Banda-Banda (B - B);
- b) O elétron na banda de condução, pode recombinar-se com um buraco ligado à um aceitador (neutro). Esta transição chamada Banda-Aceitador. (B-A);
- c) O elétron ligado à uma impureza doadora (neutra, pode recombinar-se com um buraco da banda de valência originando a transição chamada Doador-Banda (D-B);
- d) O elétron de um doador neutro, pode recombinar-se com o buraco de um aceitador neutro, sendo esta transição chamada Doador-Aceitador (D - A);
- e) todas estas transições podem ocorrer também, com o auxílio de fonons sendo que, em relação ao processo direto, a energia do fóton emitido é diminuída da quantidade equivalente à energia necessária para a criação do fonon no material;
- f) Podem ocorrer também outros tipos de transições, as quais, porém, não serão consideradas por não serem de interesse para este trabalho.

Dependendo das condições experimentais e do material em estudo, é possível que não ocorram algumas destas transições, ou mesmo nenhuma delas. Deve-se observar ainda, que existe um processo competitivo entre as transições radiativas e as não-radiativas, de modo que um material eficiente para a luminescência, é aquele onde as transições radiativas predominam sobre as não-radiativas. A caracterização do tempo de vida de emissão espontânea ou fluorescência, τ , dos níveis do estado excitados pode ser feita por excitação pulsada a partir de uma fonte de bombeio. A medida é realizada, basicamente, monitorando o decaimento do nível superior após bombear um segmento de fibra com um laser pulsado ou CW.

É imprescindível que a duração do pulso de bombeamento seja suficientemente longa para que uma taxa significativa de átomos de Érbio seja excitada.

Esta medida é de importância fundamental nestas caracterizações.

As caracterizações de fotoluminescência estão em andamento. Esta análise seria mais um elemento de comprovação de incorporação do Er nas amostras.

Entretanto, durante o desenvolvimento do trabalho notamos que o pós-processamento térmico das amostras é um problema crítico que exige uma investigação mais prolongada e específica para este assunto e se distancia do objetivo mais central do presente trabalho.

Conclusões e Perspectivas de Continuidade do Trabalho.

Dos resultados dos experimentos e análises conseguimos obter, a partir de um plasma de argônio ou tetrafloreto de silício utilizando Érbio metálico, feixe de íons de Érbio na fonte tradicional do tipo Freeman STD e SKM usados no implantador de íons GA4204.

Extraímos os íons da fonte e selecionamos com o espectrometro de massa apenas os íons de Érbio duplamente ionizados e aceleramos esses íons até colidir com o substrato, conforme relatório de implantação da **Figura 24, Figura 25, Figura 26, Figura 27, Figura 28**. A partir de análises SIMS e RBS determinamos que existia o elemento Érbio no substrato com dose e perfil de implantação esperados.

De acordo com nossos testes concluímos que é possível obter feixe de íons de Érbio sem qualquer mudança no implantador de íons e sim mudando o processo de utilização do equipamento.

A tecnologia aqui apresentada demonstrou ser adequada para a extração de feixes de íons de Érbio na faixa de dose necessária para a construção de dispositivos fotônicos.

É importante notar que a corrente do feixe de dezenas de microampéres a aproximadamente uma centena de μA é corrente bem conveniente para implantação, pois o tempo exigido está na faixa de minutos. Estes valores se contrapõem aos obtidas por outras fontes e tecnologia que se situam na faixa de nano-ampéres o que impõem tempos de implantação na faixa de várias horas.

Esta técnica pode ser aplicada a outros elementos e terras raras como o Ytérbio, Praseodímio e metais como alumínio e etc.

O procedimento apresentado neste trabalho foi desenvolvido em função das restrições apresentadas no primeiro capítulo (a não alteração da fonte original e uso de e equipamento de 200 kV).

Ao se dar seqüência a esta linha de ação podemos sugerir como continuidade deste trabalho:

- Experimento com outros gases auxiliares.
- Com outros substratos (orgânicos/poliméricos)

- Monitoramento do plasma para análise quantitativa do procedimento – aprimoramento do modelo de “sputtering plasma enhanced” , com íons reativos ou não.
- Fixação e posicionamento específico para a amostra do material.

Agora, sem as restrições impostas inicialmente (o que implica em elevados custos adicionais) podemos sugerir:

1. Construção da câmara de arco específico e otimizada para este procedimento sem alterar o corpo principal da fonte.
2. Construção ou aquisição da fonte de íons por sputtering e adaptável ao equipamento original (exigindo adaptação do equipamento principal).

O resultado deste trabalho faz com que seja possível a utilização dessa tecnologia, desenvolver dispositivos ópticos planares de dimensões bem reduzidas e fornece um primeiro estudo sistemático de parâmetros de materiais relacionados com dopagens ópticas de substratos por implantação de íons, com ênfase especial na possível fabricação de amplificador óptico planar dopado com Er.

Anexo I

XUNICAMP6 ION IMPLANT log
 NV-4200 sn# 239 21-May-99 14:49
 Recipe: AERBIUM6 1e15 Ions/CM^2 148.5 KEV Er++
 LOT ID: A0 DEV TYPE: ERBIUM//

WAFER # 1 0

Parameter	Min	Max	Units	Parameter	Min	Max	Units	Parameter	Min	Max	Units
DOSE	1.00E+15	1.00E+15	Ions/CM^2	ENERGY	161.00	161.00	KeV	MASSA	83.70	86.60	AMU
SPECIES	Er++			SCAN SIZE	3.00	3.00	In.	I BEAM	0.00	15.00	uA
IMP TIME	852.12	852.12	HH:MM:SS	WAF. TILT	0.00	7.00	Deg	GAS BOT.#	4.00	4.00	(Ar)
ACCEL. VAC.	6.42E-06	7.41E-05	Torr	OVEN TEMP.	182.00	182.00	Deg C	CH. VAC.	1.17E-06	7.94E-05	Torr
CH. VAC. DLY #			Sec	FEED PRES.	2.89	3.64	mm Hg	I EXTRACTION	0.44	13.40	mA
V EXTRACTION	20.10	20.10	KV	MAGNET	9.87	9.90	KILOGAUSS	I HVPS	0.50	1.39	mA
I FILAMENT	53.90	55.10	Amp	I DISCHARGE	0.00	5.56	Amp	ION CHARGE	0.00	0.00	E
APERTURE %	46.70	47.70	% Open	WAF. COOLING	Off	Off					

WAFER COUNT= 1

Figura 24 :Relatório de implantação do GA4204 Er em Si usando Ar como gás auxiliar.

XUNICAMP6 ION IMPLANT log
 NV-4200 sn# 239 21-May-99 15:11
 Recipe: AERBIUM6 1e15 Ions/CM^2 148.5 KEV Er++
 LOT ID: A0 DEV TYPE: ERBIUM//

WAFER # 1 0

Parameter	Min	Max	Units	Parameter	Min	Max	Units	Parameter	Min	Max	Units
DOSE	1.00E+15	1.00E+15	Ions/CM^2	ENERGY	170.00	181.00	KeV	MASSA	83.60	100.00	AMU
SPECIES	Er++			SCAN SIZE	3.00	3.00	In.	I BEAM	0.00	20.00	uA
IMP TIME	693.90	693.90	HH:MM:SS	WAF. TILT	0.00	7.00	Deg	GAS BOT.#	4.00	4.00	(Ar)
ACCEL. VAC.	7.41E-06	1.62E-05	Torr	OVEN TEMP.	182.00	182.00	Deg C	CH. VAC.	1.20E-06	3.13E-05	Torr
CH. VAC. DLY #			Sec	FEED PRES.	3.52	3.63	mm Hg	I EXTRACTION	1.74	12.10	mA
V EXTRACTION	19.00	20.10	KV	MAGNET	9.80	9.90	KILOGAUSS	I HVPS	0.61	1.29	mA
I FILAMENT	53.30	54.10	Amp	I DISCHARGE	3.18	4.04	Amp	ION CHARGE	0.00	0.00	E
APERTURE %	46.70	48.30	% Open	WAF. COOLING	Off	Off					

WAFER COUNT= 1

$I = 13 \mu A$

Figura 25 :Relatório de implantação do GaA204 Er em Si usando Ar como gás auxiliar.

AUNICAMP
 NV-4200 sn# 238
 Recipe: AERBIUM6 1e14 Ions/CM^2 148.5 KEV Er++
 LOT ID: X6 DEV TYPE: ERBIUM//

ION IMPLANT log
 19-May-99 20:23

*USANDO Ar como
 gás de anodo*

WAFER # 1 i

Parameter	Min	Max	Units	Parameter	Min	Max	Units	Parameter	Min	Max	Units
DOSE	1.00E+14	1.00E+14	Ions/CM^2	ENERGY	152.00	152.00	KeV	MASSA	83.90	84.40	AMU
SPECIES	Er++			SCAN SIZE	3.00	3.00	In.	I BEAM	8.00	6.00	uA
IMP TIME	251.49	251.49	HH:MM:SS	WAF. TILT	0.00	0.00	Deg	GAS BOT.#	4.00	4.00	
ACCEL. VAC.	9.28E-06	9.72E-06	Torr	OVEN TEMP.	143.00	152.00	Deg C	CH. VAC.	1.14E-06	1.73E-06	Torr
CH. VAC. DLY @			Sec	FEED PRES.	3.60	3.66	mm Hg	I EXTRACTION	10.40	11.20	mA
V EXTRACTION	20.10	20.10	KV	MAGNET	9.90	9.92	KILOGAUSS	I HVPS	1.13	1.24	mA
I FILAMENT	53.50	53.60	Amp	I DISCHARGE	3.32	3.85	Amp	ION CHARGE	0.00	0.00	
APERTURE %	31.30	66.00	% Open	WAF. COOLING	Off	Off					

WAFER COUNT= 1

Figura 26 :Relatório de implantação do GA4204 Er em Si usando Ar como gás auxiliar.

AUNICAMP
 NV-4200 sn# 238
 Recipe: AERBIUM6 1e15 Ions/CM^2 148.5 KEV Er++
 LOT ID: X6 DEV TYPE: ERBIUM//

ION IMPLANT log
 16-Mar-99 15:00

*1 AMOSTR
 04ER399
 03ER399*

WAFER # 1 b

Parameter	Min	Max	Units	Parameter	Min	Max	Units	Parameter	Min	Max	Units
DOSE	1.00E+15	1.00E+15	Ions/CM^2	ENERGY	150.00	151.00	KeV	MASSA	83.70	84.20	AMU
SPECIES	Er++			SCAN SIZE	3.00	3.00	In.	I BEAM	0.00	90.00	uA
IMP TIME	114.94	114.94	HH:MM:SS	WAF. TILT	0.00	0.00	Deg	GAS BOT.#	3.00	3.00	
ACCEL. VAC.	1.76E-06	3.63E-05	Torr	OVEN TEMP.	34.40	35.10	Deg C	CH. VAC.	5.84E-07	1.00E-04	Torr
CH. VAC. DLY @			Sec	FEED PRES.	1.86	1.91	mm Hg	I EXTRACTION	2.92	3.02	mA
V EXTRACTION	19.20	20.10	KV	MAGNET	9.87	9.89	KILOGAUSS	I HVPS	0.49	0.69	mA
I FILAMENT	54.70	54.80	Amp	I DISCHARGE	1.94	1.97	Amp	ION CHARGE	0.00	0.00	
APERTURE %	52.00	52.90	% Open	WAF. COOLING	Off	Off					

WAFER COUNT= 1

Figura 27 :Relatório de implantação do GA4204 Er em Si usando SiF₄ como gás auxiliar.

AUNICAMPs ION IMPLANT log
 NV-4200 sn# 238 16-Mar-99 14:58
 Recipe: AERBIUM6 1e15 Ions/CM^2 148.5 KEV Er++
 LOT ID: A6 DEV TYPE: ERBIUM//

J AmosFR
 01Er399
 02ER399

WAFER # 1 6

Parameter	Min	Max	Units	Parameter	Min	Max	Units	Parameter	Min	Max
DOSE	1.00E+15	1.00E+15	Ions/CM^2	ENERGY	151.00	151.00	KeV	MASSA	82.00	83.10
SPECIES	Er++			SCAN SIZE	3.00	3.00	In.	I BEAM	0.00	60.00
IMP TIME	208.15	208.15	HH:MM:SS	WAF. TILT	0.00	0.00	Deg	GAS BOT.A	3.00	3.00
ACCEL. VAC.	1.39E-06	4.84E-06	Torr	OVEN TEMP.	33.20	33.40	Deg C	CH. VAC.	6.30E-07	6.04E-05
CH. VAC. DLY 0			Sec	FEED PRES.	1.17	1.73	mm Hg	I EXTRACTION	2.27	3.79
V EXTRACTION	20.00	20.00	KV	MAGNET	9.00	9.83	KILOGAUSS	I HVPS	0.48	0.63
I FILAMENT	53.10	54.80	Amp	I DISCHARGE	1.29	1.80	Amp	ION CHARGE	0.00	0.00
APERTURE %	52.00	52.90	% Open	WAF. COOLING	Off	Off		E		

WAFER COUNT= 1

Figura 28 :Relatório de implantação do GA4204 Er em Si usando SiF₄ como gás auxiliar

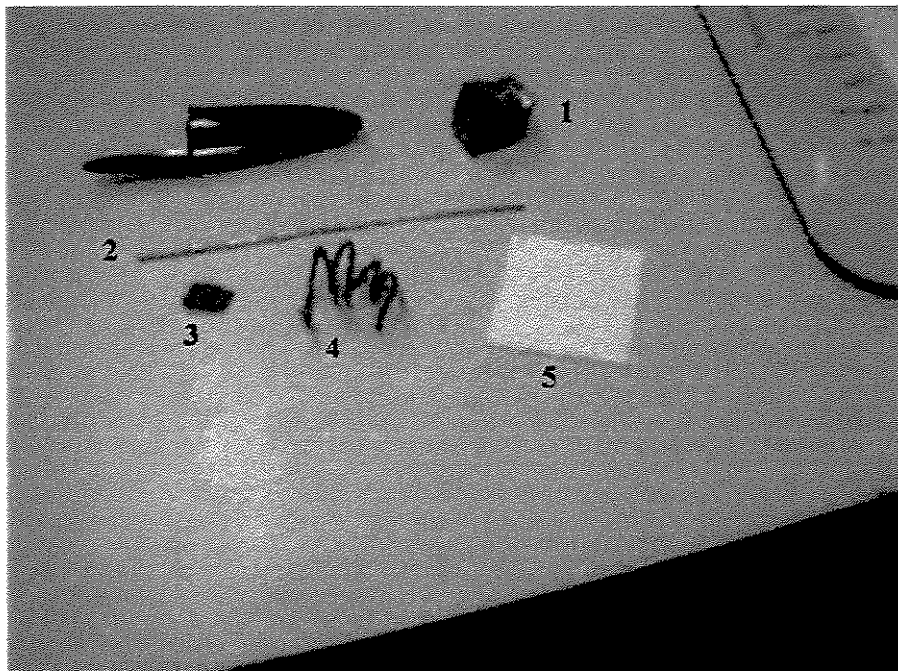


Figura 29: Material utilizado em um dos testes de obtenção do feixe de íons de Érbio em 1- Érbio metálico antes de ser colocado na câmara de íons 2- Filamento de tungstênio da câmara de íons 3- amostra de Érbio após a obtenção do feixe de íons 4- "cadinho" do tipo espiral de tungstênio que suporta a amostra no interior da câmara de íons 5- substrato de Al₂O₃.

A New Technique For Obtaining Medium Current Erbium Ion Beams, For Photonics Devices, Using Typical Microelectronics Ion Implanter

L. C. KRETLY¹, N. CYRIACO¹, J. E. C. QUEIROZ²

¹DMO/FEEC/UNICAMP ²CCS/UNICAMP

kretly@dmo.fee.unicamp.br

Abstract - The technique described herein is intended to produce Er^{++} beams, using typical ion implanter equipment normally used for microelectronics application. Erbium is a fundamental specie whose incorporation into optical/semiconductor substrates produces stimulated radiation that allows the fabrication of Photonics devices. The Erbium ion implantation in contrast to the diffusion process has all the inherent advantages of ion implantation i.e., high doses, vertical profiles, low thermal process among others. This technique uses the same ion source of the original equipment (Freeman type) and focuses on the placement of the Erbium material in the arc chamber. Currents up to $100\mu\text{A}$ were obtained, which implies that doses up to 10^{17}cm^{-2} could be reached. Double ionized atoms of Erbium are produced by plasma enhanced sputtering process and accelerated with a voltage up to 200 kV reaching beams close to 400 keV.

1. INTRODUCTION

Erbium doped optical/semiconductor substrates allows the fabrication of Photonics devices including planar ones [1]-[2].

Two basic techniques are used in doping the substrate: diffusion and ion implantation. Diffusion is a widespread technique but it has some drawbacks. It is not a self-aligned process and it has a high thermal budget.

Ion implantation has all the inherent advantages related to this kind of process including high dose control self-aligned, low thermal processing, doping above the solid solubility and is a very fast process. The main drawback is low penetration depth into the substrate.

This disadvantage could be overcome by applying a post thermal processing.

A new technique for Erbium beam extraction using conventional/microelectronics ion implanter was developed. This technique was initially intended for implantation into optical substrates to make Photonics devices such as optical amplifiers or light emitting diodes [3].

The constraint we had at the beginning was to keep the original ion source, (standard or SKM¹) Freeman type [4].

In general to extract heavy metallic ion beams, sputtering ion source is needed [4]. But with our initial

constraint we searched for an alternative i.e. keeping the original ion source of the GA4204 Eaton ion implanter.

The technique described here produces a stable medium current of Er^{++} beam up to $100\mu\text{A}$.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURES

Using a Freeman (standard or SKM) source in the GA4204 Eaton ion implanter we first tried some Erbium compounds such as Er_2S_3 , ErI_3 , Er_2O_3 , ErCl_3 etc, in the solid source oven.

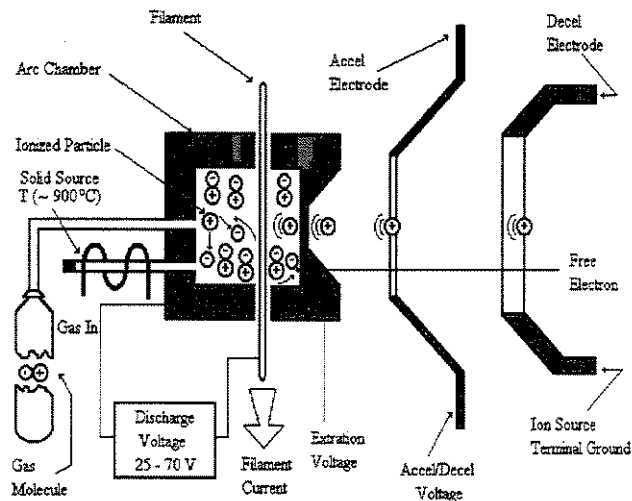


Fig. 1. Freeman ion source schematics

The original ion source is suitable to introduce simultaneously solid and gaseous material. This facility is shown in Fig. 1.

The extraction of the Erbium ions from the thermal solid source, with those compounds, was unsuccessful which made us find a new solution i.e., put metallic Erbium into the arc chamber with an auxiliary gas.

Various gases were tested including N_2 , Ar, and fluorides like SiF_4 . The former one was more effective. [5]

The critical step in this technique is the precise location of the metallic Erbium sample in the plasma, which is in the arc chamber. The Erbium sample must be embedded in the plasma, avoiding the sheath regions near the anode and filament of the arc chamber. The metallic support of Erbium sample imposes an anode potential to it. Fig. 2. shows the location of the Erbium sample in the arc chamber.

¹ SKM stands for Sampayan, King and Moore

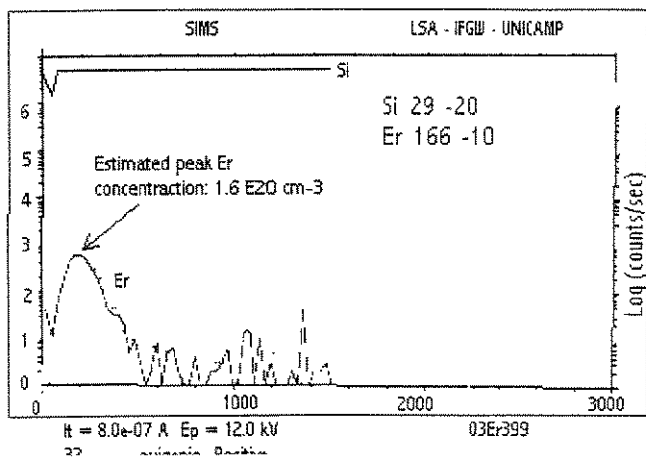


Fig 4. SIMS analysis of Er implanted into Si

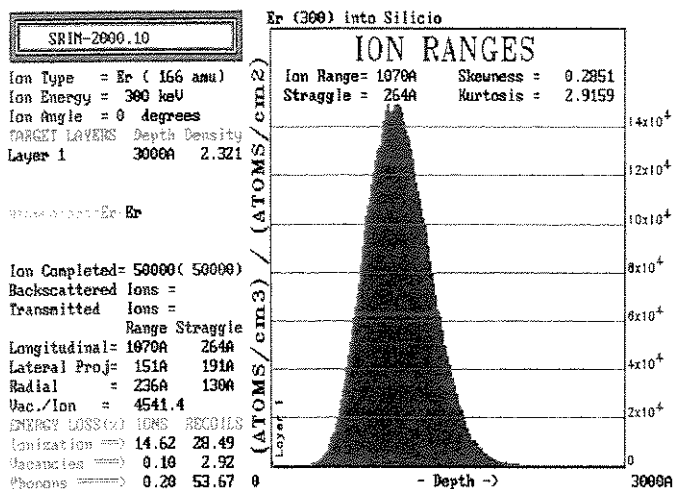


Fig 5. TRIM simulation 300keV Er into silicon

3. SIMPLE MODEL AND DISCUSSION

A simple qualitative model for the efficient beam extraction is described above.

Due to the electronic shell configuration of Erbium and rare-earths the mean ion charge state is close to 2.

This situation match with the limitation of ion implanter mass analyzer i.e. 100 mass/charge ratio compared to mono-ionized Erbium, which is 166.

The relatively low second ionization potential for Er (11.3 eV) if compared to N_2^+ (14.5 eV) or Ar^+ (15.7 eV) or He^+ (24.5 eV) proves to be easy to obtain this desired second ionization (Er^{++}). [6]

There is a limited space in the arc chamber. (see fig 2) a few millimeters between the filament and chamber wall. In this way pieces of metallic Erbium is allowed to accommodate in the chamber.

The tungsten filament operates at high temperature. The plasma electron temperature is very high and generally there are two electron temperatures.

The plasma potential V_p , which determines the SiF_4^+ or Ar^+ ion energy that impacts on the Erbium sample, is given by: [7]

$$V_p = \frac{kT}{2q} \ln \left(\frac{eM}{2\pi m} A \right) \quad (1)$$

Where: k is the Boltzman constant, T is the electron absolute temperature in K degree, q is the electron charge, M the proton rest mass, m the electron rest mass, e base of natural logarithms, and A the ion-mass number.

This potential is linearly dependent on the electron temperature and log dependent on the ion species. This partly explains why different auxiliary gases make little difference in the Er^{++} beam extraction. V_p could reach hundred of Volts.

The bombarding ionized atoms produce particles of sample material that are ionized by the intense electron plasma. The Er^+ and Er^{++} ions have energies that range from zero to several hundred eV.

The energetic auxiliary gas ions SiF_4 that impacts on the Er sample remove atoms by a combination of sputtering and reactive plasma etching [5], then the Er atoms are quickly ionized (first and second ionization) in the surrounded plasma and then extracted by the accel/decel electrode potentials.

For the SKM source (with an isolated electron reflector near the filament) we used Argon as auxiliary gas. This was done to make sure that sputter etching was the dominant process of Erbium atoms removal [5].

4. CONCLUSIONS

This technique proves to be able to extract Erbium beams in the dose range demanded by Photonics devices. Additional tests indicate that the extracted current varies with the beam energy level and can reach more than 100 μ A.

REFERENCES

- [1] B. A. Saleh, M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, J. Wiley & Sons, N. Y. 1991.
- [2] G. N. van den Hoven *et al.* "Net optical gain at 1.53 μ m in an Er-doped Al_2O_3 waveguide amplifier on silicon" *OSA TOPS on Optical Amplifiers and their Applications*, vol. 5, pp. 119-122, 1996.
- [3] S. Lombardo *et al.*, "Room Temperature Luminescence in Semi-Isolating Polycrystalline Silicon Implanted with Er^{++} ", *Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res.* B96, pp. 378-381, 1995.
- [4] G. Dearnaley, J. H. Freeman, R. S. Nelson and J. Stephen, *Ion Implantation*, North - Holland Publ. Co. 1973.
- [5] J. W. Corbun, H. F. Winters, "Plasma etching - A discussion of mechanisms" *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 16, No. 2, pp. 391 - 403 mar./apr. 1979.
- [6] R. G. Wilson, *Ion Mass Spectra*, A Wiley Inters. Publ., J. W. & Sons, 1974.
- [7] N Sakudo *et al.*, "Energy Values of very Low - Energy Ion Beams" *Proc. of Elev. Int. Conf. IIT'96*, pp. 327 - 330, 1996.

Referências:

- ¹ E. Desurvire, "Physics Today", vol. 47 (1), pp. 20, 1994.
- ² S. Hüfner, "Optical Spectra of Transparent Rare-Earth Compounds", Academic Press, New York, 1978.
- ³ B. A. Saleh, M. C. Teich, "Fundamentals of Photonics", J. Willey & Sons, N. Y., 1991.
- ⁴ G. N. Van den Hoven, et. al. "Net Optical Gain at 1.53 μm in an Er-doped Al_2O_3 Waveguide Amplifier on Silicon", OSA TOPS on Optical Amplifiers and Their Applications, vol. 5, pp. 119–122, 1996.
- ⁵ J. Shmlovich, et. al., OSA Optical Amplifier Meeting, 1993, PD18-1.
- ⁶ P. Becker, et. al. *Appl. Phys. Lett.* vol.61, pp.1257, 1992.
- ⁷ J. F. Ziegler, "Handbook of Ion implantation and Technology", (North Holland, Amsterdam, 1992).
- ⁸ Christoph Buchal et al., "Optical Waveguide Components and Formed With Rare Earth Ions", United States Patent, Patent Number 5,282,260; Jan., 25, 1994.
- ⁹ Coqblin, B. "The Eletronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys", The Magnetic Heavy Rare-Earth Academic Press, 1977.
- ¹⁰ A. L. Shawlow, C. H. Townes, "Infrared and optical masers", *Phys. Rev.* vol.112., No. 6, 1940, (1958).
- ¹¹ E. Snitzer, "Optical maser action of Nd^{3+} in a barium crown glass", *Phys. Rev. Lett.* vol. 7, pp 444, 1961.
- ¹² C. J. Koster, E. Snitzer, "Amplification in a fiber laser", *Appl. Opt.*, Vol. 3, No.10, pp. 1182, 1964.
- ¹³ H. Steinberg, "The use of laser amplifier in a laser communication system", *Proc. of the IEEE* vol. 51, pp. 943, 1963.
- ¹⁴ E. Snitzer, R. Woodcock, " Yb^{3+} - Er^{3+} glass laser", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 6, No. 3, pp. 45, 1965.
- ¹⁵ A. Polman, "Erbium implanted thin film photonic materials", *J. Appl. Phis.*, Vol.82, No. 1, pp. 2, Jul. 1997.
- ¹⁶ R. Eisberg, R. Resnick, "Física Quântica", pp. 361-376, ed. 1979.
- ¹⁷ M. J. Pontes, "Análise da Operação Saturada de Amplificadores de Potência a Fibra Dopada com Érbio", Tese de Doutorado, FEEC-Unicamp, Jul. 1996.

-
- ¹⁸ E. Desurvire; "*Erbium-Doped Fiber Amplifiers – Principles and Applications*", John Wiley & Sons, Inc. – New York 1994.
- ¹⁹ Donald L. Lee, "*Electromagnetic Principles of Integrated Optics*", John Wiley & Sons, Int. Edit. 1986.
- ²⁰ R. C. C. Leite, A. R. B. Castro, "*Física do estado sólido*", pp. 72-74, 1978.
- ²¹ R. F. Hochman, H. Solnick-Legg e K. O. Legg, "Ion Implantation and Plasma Assisted Processes", ASM, Ohio, 1988.
- ²² M. Iwaki, Critical Rev. in *Solid State and Mat. Sci.*, 15 pp.473, 1989.
- ²³ G. Dearnaley, Nucl. Instr. And Meth B50 358, 1990.
- ²⁴ G. Dearnaley, J. H. Freeman, R. S. Nelson and J. Stephen "*Ion Implantation*", North – Holland pub. Co. 1973.
- ²⁵ Rare Earth Doped Semiconductors, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 301, ed. For Gernot S. Pomrenke, Paul B. Klein, Dietrich W. Langer, Apr. 13-15, 1993.
- ²⁶ Documentação e Manuais de Operação/Manutenção do Implantador GA4204 instalado no CCS – Unicamp (1988/1989) – Eaton Co., 1987.
- ²⁷ S. E. Sampayan, et. Al. "An improved ion source for ion implantation" *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Vol. 6, num 4, Jul/Aug. 1988.
- ²⁸ J. R. Hollahn e A. T. Bell, "*Techniques and Applications of Plasma Chemistry*", pp. 58, 1974.
- ²⁹ E. Nasser, "*Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics*", Wiley Inter science 1971.
- ³⁰ S. Lombardo et. al., "Room Temperature Luminescence in Semi-isolating Polycrystalline Silicon Implanted with Er", *Nucl. Inst. And Meth. in Phis. Res.*, B96, pp. 378–381, 1995.
- ³¹ D. L. Tolliver, "Plasma Processing in Microelectronics - Past, Present and Future", *Solid State Technology*, pg. 70-100, Nov., 1980.
- ³² Robert G. Wilson, "*Ion Mass Spectra*", Hughes Research Laboratories Malibu, California, pp.17 – 18, 1974.

-
- ³³ N Sakudo et. al., "Energy Values of very Low – Energy Ion Beams" , *Proc. of Elev. Int. Conf. IIT'96*, pp. 327 – 330, 1996.
- ³⁴ J. W. Corbun, H. F. Winters, "Plasma etching – A discussion of mechanisms " , *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 16, No. 2, pp. 391 – 403 mar./Apr. 1979.
- ³⁵ J. F. Ziegler, J. P. Biersack e U. Littmark, in "*The Stopping and Range of Ions in Solids*", vol.1, Pergamon Press, N. Y., 1985.