

Este exemplar corresponde
à redação final da Tese
apresentada pelo aluno Marcelo
Assaoka Hayashi e aprovada pela
comissão Julgadora.
Campinas 23/02/95
Lisandro Pavie Cardoso

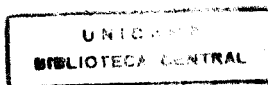
DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X NO
ESTUDO DE DEFEITOS SUPERFICIAIS
EM SEMICONdutores COM
IMPLANTAÇÃO IÔNICA

Marcelo Assaoka Hayashi

Orientador: Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb
Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas
para obtenção do Título de Mestre em Física.

Campinas, Fevereiro de 1995.



**À minha família,
em especial para meus avós, Fumie e
Guenji Assaoka**

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Difração de Raios-X, do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, com auxílio do CNPq, FAPESP e FAEP/UNICAMP.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

Ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso, pela sua dedicação ao trabalho, pelo auxílio na minha formação e principalmente pela amizade.

Agradeço especialmente pela confiança, apoio e incentivo, que foram fundamentais para o início deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Cícero Campos, pelas discussões e sugestões;

Aos colegas Adílson Porfírio Pereira, Luís Humberto Avanci, José Marcos Sasaki e Sérgio Luiz Morelhão, pela amizade, incentivo e inestimável auxílio no decorrer deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Kretly e à equipe do implantador de íons do LED/CCS/DEMIC/FEE, pelas amostras cedidas;

A Luís Otávio S. Ferreira pelo inestimável auxílio na automatização das montagens experimentais;

Aos colegas Alexandre Ligabue Lopes Ribeiro e Carlos d'Andrade Souto, pela amizade e pelo auxílio na implementação do sistema de duplo cristal;

A Silvano Lopes Gomes, cuja presteza na manutenção dos equipamentos foi fundamental para a conclusão deste trabalho;

Aos técnicos João Batista Rangel Sobrinho, José Alfredo Fraymann e Luís Antônio dos Santos, pelo constante auxílio;

A Paulo Sérgio Pequito Mendes e família, cujo apoio e incentivo foi fundamental para meu ingresso na Universidade Estadual de Campinas;

Aos colegas da UNICAMP, às turmas de 87, 88 e 89, e em especial a Ademir Carlos Vialta, Antônio Medina Neto, Ben-Hur L. de Oliveira, Lobato S. Azechi, Nasser Ali Daghashtanli, Raquel R. Brito, Sérgio Luiz C. Barroso, Silvana Carvalho de Oliveira, Venerando S. de Oliveira, Waldenio Gambi e Wilson Sueoka ("Jão");

Aos demais professores e funcionários, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X EM CRISTAIS QUASE PERFEITOS.....	6
2.1 - A DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X.....	6
2.2 - ANÁLISE DE VARREDURAS RENNINGER DE AMOSTRAS IMPLANTADAS.....	10
2.3 - O MODELO DE CRISTAL QUASE-PERFEITO E A VARREDURA $\omega:\phi$	14
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	20
3.1 - MONTAGENS EXPERIMENTAIS	21
3.1.1 - Sistema de Duplo Cristal Usando uma Câmara de Lang.....	21
3.1.2 - Varredura Renninger.....	25
3.1.3 - Varredura $\omega:\phi$	27
3.2 - AMOSTRAS UTILIZADAS	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1 - VARREDURA ω	30
4.2 - VARREDURA RENNINGER.....	34
4.3 - VARREDURA $\omega:\phi$	41
5. CONCLUSÕES	46
6. POSSÍVEIS EXTENSÕES DESTE TRABALHO.....	48
7. REFERÊNCIAS	49

1. INTRODUÇÃO

A implantação iônica tem sido desenvolvida a partir da perspectiva de se tornar um processo alternativo para dopagem de cristais semicondutores. Os processos normalmente mais utilizados têm sido a dopagem durante a epitaxia e a difusão. No caso da epitaxia, camadas com a dopagem desejada são crescidas sobre um substrato; durante o processo de difusão, os dopantes são difundidos através da superfície do semicondutor.

Pelas suas características, descritas a seguir, o processo de implantação iônica é basicamente independente dos limites de solubilidade química, e os átomos dopantes seguem um perfil de concentração que é geralmente dado por uma distribuição Gaussiana, com alcance projetado médio R_p e desvio padrão ΔR_p .

Em um processo de implantação iônica^{1,2}, moléculas ou átomos são ionizados, acelerados em um campo eletrostático e defletidos sobre um alvo (amostra). Um sistema de implantação consiste basicamente em uma variedade de fontes de íons, meios para acelerá-los a energias da ordem de alguns milhares de elétrons volt (keV) até vários milhões (MeV), e sistemas para purificação e varredura do feixe sobre a amostra.

As fontes de íons geralmente consistem em compostos das espécies desejadas, sendo que praticamente qualquer composto ionizável pode ser usado. A ionização é feita através de uma descarga elétrica em vapor, por isso, fontes gasosas são mais convenientes neste processo. Energia é fornecida ao feixe iônico, fazendo-o passar por uma região na qual um potencial acelerador é estabelecido, e essa energia determina o alcance projetado de um íon na amostra. O feixe é purificado utilizando-se técnicas de separação de massa, sendo a mais comum, a que utiliza um campo magnético como

analisador. Esta técnica tem um alto grau de refinamento, e confere uma grande distinção entre a implantação iônica e a difusão, pois uma variedade de dopantes pode ser utilizada em uma única máquina, totalmente livre de contaminação. A varredura do feixe é feita através da combinação de um sistema mecânico de fendas com um sistema de deflexão eletrostático, e podem produzir uma cobertura homogênea sobre a amostra.

Como vantagens da implantação pode-se enumerar:

Rapidez, homogeneidade e reprodutibilidade do processo;

Controle preciso do número de dopantes, através do controle da corrente do feixe, e o grau de pureza;

Localização do pico de concentração na profundidade desejada, variando-se a energia do feixe, enquanto que na difusão a maior concentração é na região superficial;

Possibilidade de uso de uma grande variedade de máscaras para dopagem seletiva, e finalmente, trata-se de um processo de não equilíbrio, portanto a concentração resultante não está limitada por considerações termodinâmicas, tais como a solubilidade sólida.

A principal desvantagem, além do custo do equipamento, é a grande densidade de defeitos produzidos devido às colisões dos íons com a amostra. Um quadro detalhado da natureza da produção destes defeitos ainda não foi estabelecido. A compreensão dos processos físicos durante a implantação é fundamental para a aplicação desta técnica, especialmente em compostos semicondutores do tipo III-V, nos quais ocorre uma forte dependência dos parâmetros de implantação com os defeitos resultantes. Neste caso, as condições de recozimento e ativação elétrica dos dopantes dependem fortemente da estrutura dos defeitos.

Através de técnicas de RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), apropriadas para o estudo de camadas amorfas, investigou-se o efeito da massa do íon na produção de defeitos³, chegando-se à conclusão de que, para um mesmo alcance projetado dos íons no interior do cristal, o grau de desordem aumenta com o incremento da massa do íon. Também foi estudado o efeito da temperatura do

substrato durante a implantação, na produção de defeitos. Observou-se que amostras mantidas à altas temperaturas ($>100^{\circ}\text{C}$) durante a implantação possuíam melhores propriedades elétricas.

Uma revisão^{4,5} nos mecanismos de amorfização e recristalização em compostos semicondutores do tipo III-V, foi feita com a ajuda de técnicas de HRTEM/HRXTEM (HRTEM, High Resolution Transmission Electron Microscopy/HRXTEM, High Resolution Cross-Section Transmission Electron Microscopy) foram propostos modelos fenomenológicos para a transformação cristal-amorfo e para a recristalização. Além disso, obteve-se uma melhor interpretação da dependência linear da espessura da camada amorfa com o grau de desordem e observou-se um período de incubação na recristalização de semicondutores III-V. Também foi mostrada a correlação entre fatores estruturais e elétricos e o efeito da temperatura do substrato durante a implantação na produção de defeitos, confirmando os resultados obtidos por técnicas de RBSⁱⁱ.

As técnicas que utilizam a difração de raios-X são de grande importância na investigação da qualidade de materiais em geral, particularmente em semicondutores, que é o nosso caso. Com o desenvolvimento de difratômetros de Raios-X de alta resolução e refinados modelos teóricos, cinemático e dinâmico, de difração, estas técnicas alcançaram um grau de sofisticação que nos permitem caracterizar camadas epitaxiais de espessura cada vez menor. As técnicas de difração de raios-X de alta resolução têm sido usadas para a análise do descasamento do parâmetro de rede camada/substrato^{6,7}, sendo possível determinar possíveis flutuações na composição de camadas ternárias^{8,9,10} e quaternárias.¹¹ Além disso, é possível o estudo da periodicidade de super-redes^{12,13} (SL) e poços quânticos múltiplos (MQW)¹⁴, da distribuição de defeitos em camadas epitaxiais¹⁵, e também para a análise de amostras submetidas à implantação iônica¹⁶.

Além de toda potencialidade das técnicas de difração de raios-X na caracterização de materiais, uma razão adicional para a grande disseminação na sua utilização está no fato de que as técnicas de análise são não destrutivas e não exigem qualquer tipo de preparação especial da amostra.

A utilização de técnicas de difração de raios-X em amostras submetidas à implantação iônica basicamente têm se limitado à utilização das varreduras ω (rocking-curves). Entre os trabalhos realizados, o estudo da tensão na rede cristalina do Silício implantado com íons de Boro¹⁷, observou que o perfil da distribuição de tensão é essencialmente o mesmo da distribuição dos íons, após recozimento a laser. No processo de implantação, com várias espécies de íons, em amostras de cristais de GGG (granada), verificou-se que a distribuição de tensão varia linearmente com a dose¹⁸, contrariamente ao observado no GaAs, onde uma forte não linearidade é observada para doses altas.¹⁹

Também foi investigada a saturação da tensão e o papel das colisões nucleares e eletrônicas na produção de defeitos²⁰. Foi proposto um modelo para a amorfização do GaAs, baseado na relaxação da tensão e colapso da rede cristalina, após um valor crítico da densidade de defeitos²¹. Foram também desenvolvidos métodos computacionais baseados na teoria dinâmica de Raios-X, para simulação dos diagramas e obtenção do perfil de tensão e distribuição de defeitos na amostra submetida à implantação.^{22,23}

As varreduras ω basicamente revelam informação uni ou bidimensional a respeito da rede cristalina, desde que reflexões simétricas ou assimétricas sejam utilizadas, respectivamente. Novas técnicas baseadas na difração múltipla de raios-X (DM) mostram a possibilidade de obtenção de informação tridimensional da rede e grande sensibilidade na detecção de deformações na rede analisada que acarretam mudanças de simetria, através de varreduras Renninger. Basicamente, o fenômeno da difração múltipla ocorre quando, para um único feixe de raios-X incidente, obtêm-se duas ou mais famílias de planos difratando simultaneamente em um monocristal.

O objetivo deste trabalho consiste na aplicação da difração múltipla de raios-X, no estudo de semicondutores, particularmente no GaAs, submetidos à implantação iônica, para investigação dos efeitos da energia e da dose (fluência) do processo de implantação na rede das amostras. Desde que os efeitos da implantação devem estar limitados à superfície das amostras, a existência de feixes de raios-X que difratam paralelamente à essa superfície, e que estão envolvidos em casos especiais de extrema

assimetria da DM, quando utilizados em geometrias apropriadas, possibilita a análise da camada implantada e de possíveis defeitos superficiais nas amostras submetidas à implantação.

2. DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X EM CRISTAIS QUASE PERFEITOS

2.1 - A DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X

A difração múltipla²⁴ (DM) ocorre quando vários conjuntos de planos atômicos em um monocristal são simultaneamente colocados em condição de difratar um único feixe incidente.

Para se obter esse fenômeno de modo sistemático, escolhe-se uma família de planos normalmente paralelos à superfície da amostra (planos primários) e os alinhamos para obter um feixe difratado (feixe primário). Se girarmos a amostra em torno da normal aos planos primários, portanto normal à superfície e cuja rotação chamamos de ϕ , os planos primários continuam difratando e outros planos, inclinados em relação à superfície, entram simultaneamente em condição de difração. Esses planos são chamados de planos secundários e os feixes por eles difratados, de feixes secundários.

A varredura obtida pelo monitoramento da intensidade do feixe primário durante a rotação ϕ representa a varredura de DM chamada varredura Renninger²⁵.

A interação entre esses vários feixes dentro do cristal acontece com transferência de energia, permitida pelos chamados planos de acoplamento, o que pode gerar um pico positivo²⁵ ou negativo²⁶ na intensidade do feixe primário.

A figura 2.1 mostra a geometria para o caso de dois feixes (Bragg) da difração de raios-X e a representação na esfera de Ewald, cujo raio é igual a $1/\lambda$, onde λ é o

comprimento de onda da radiação incidente. Também está representada a rede recíproca. Os vetores $\mathbf{k}_0$ e $\mathbf{G}_{01}$ representam respectivamente a direção do feixe incidente e a normal aos planos primários. O ponto (000) é a origem da rede recíproca e sempre está sobre a esfera de Ewald. Quando o nó (hkl) da rede toca a esfera, estabelece-se a condição de difração dos planos (hkl), representado pelo vetor primário $\mathbf{G}_{01}$ (que é um vetor da rede recíproca).

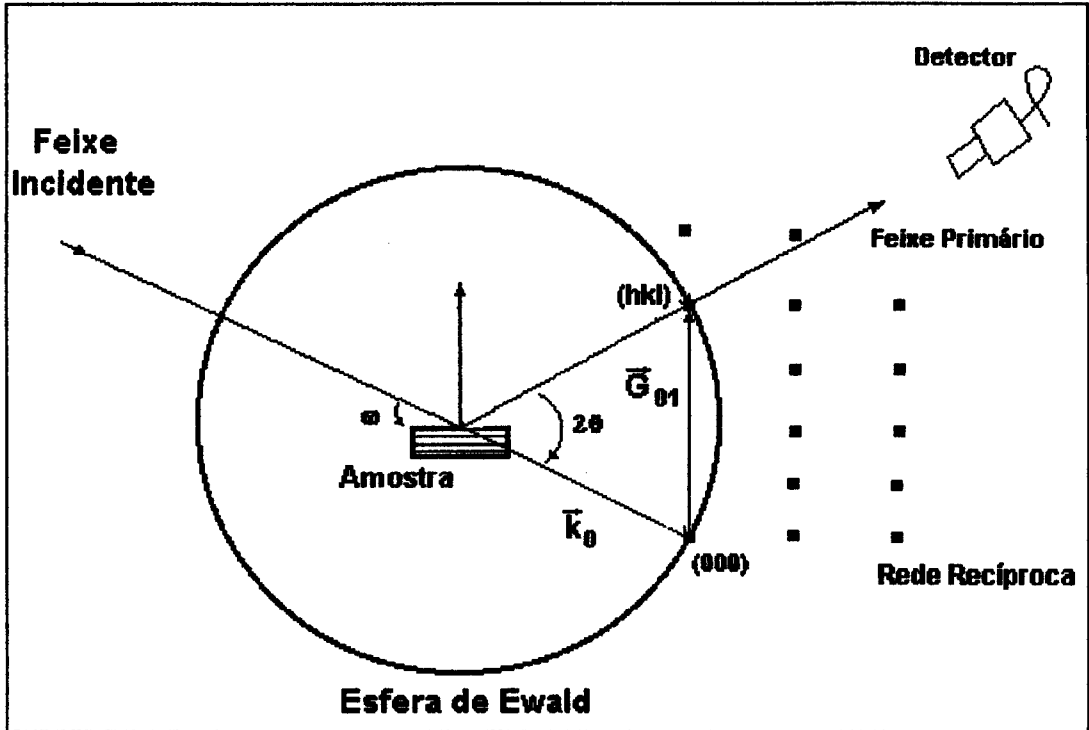


Figura 2.1 - Representação na esfera de Ewald, do caso de 2-feixes da difração de Raios-X, com plano (hkl) difratando. Também está representada a rede recíproca.

A figura 2.2 mostra a geometria da difração múltipla para o caso de 3 feixes difratando simultaneamente, que é representado também na esfera de Ewald. Quando a amostra sofre a rotação ϕ em torno da normal à superfície, o efeito obtido no espaço recíproco é equivalente ao conjunto de nós da rede girando em torno de $\mathbf{G}_{01}$, fazendo com que alguns deles cruzem a esfera, estabelecendo assim, simultaneamente, outras

condições de difração. Os pontos P_e e P_s são os pontos de entrada e saída dos nós recíprocos na esfera de Ewald, $\vec{G}_{02}$ representa a normal aos planos secundários em condição de difração e $\vec{G}_{21}$ ($=\vec{G}_{02}-\vec{G}_{01}$) que também é um vetor da rede recíproca, é a normal aos planos de acoplamento, que são responsáveis pela interação entre o feixe primário e os secundários.

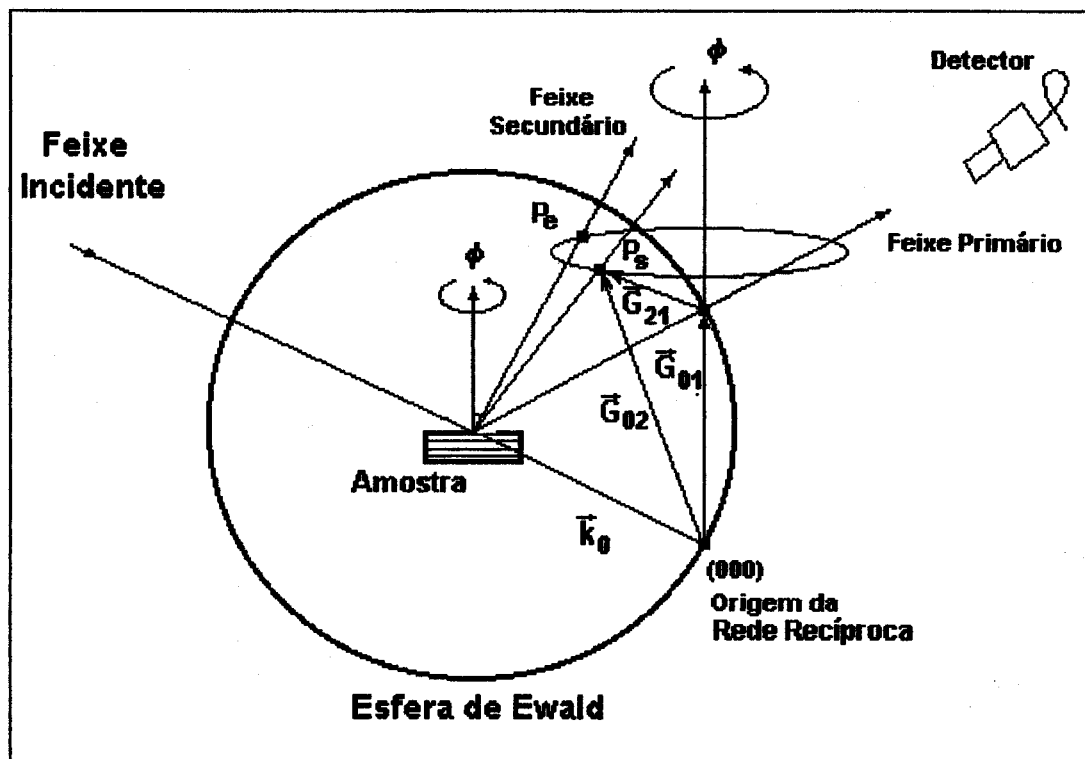


Figura 2.2 - Caso de 3-feixes da difração múltipla de raios-X, representado na esfera de Ewald. P_e e P_s representam os pontos de entrada e saída do nó recíproco na esfera, durante o giro em ϕ .

Para que ocorra a difração, é necessário que a Lei de Bragg seja satisfeita por cada conjunto de planos envolvidos, e a condição geométrica é então dada pelas seguintes expressões:

$$\vec{k}_0 \cdot \vec{G}_{0i} = -G_{0i}^2 / 2$$

$$\vec{k}_1 \cdot (\vec{G}_{02} - \vec{G}_{01}) = -|\vec{G}_{02} - \vec{G}_{01}|^2 / 2$$

onde $\mathbf{k}_1$ é o vetor de onda da reflexão primária.

Generalizando para o caso de difração de N feixes, temos que, se os vetores de onda $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_{N-1}$ são transmitidos através do cristal, temos o caso Laue de difração. Se pelo menos um dos N feixes for refletido, temos o caso Bragg. Quando todos os feixes são do tipo Bragg e pelo menos um é transmitido (Laue), temos o caso Bragg-Laue. Também pode ocorrer o caso em que um dos feixes é difratado quase paralelamente aos planos primários, em geral à superfície do cristal, sendo denominado Bragg de superfície.

Quando a DM tipo Bragg de N feixes, envolver uma reflexão $\mathbf{G}_{01}$ do tipo Bragg simétrica, os três casos Bragg podem ser descritos pelas seguintes condições:

$$\vec{\mathbf{G}}_{ij} \cdot \vec{\mathbf{G}}_{01} > G_{01}^2 / 2$$

$$\vec{\mathbf{G}}_{ij} \cdot \vec{\mathbf{G}}_{01} = G_{01}^2 / 2$$

$$\vec{\mathbf{G}}_{ij} \cdot \vec{\mathbf{G}}_{01} < G_{01}^2 / 2$$

onde a igualdade é o caso Bragg de superfície, maior que e menor que são os casos Bragg-Bragg e Bragg-Laue respectivamente.

2.2 - ANÁLISE DE VARREDURAS RENNINGER DE AMOSTRAS IMPLANTADAS

Em 1964²⁷, foi apresentado um tratamento que permite o cálculo das intensidades multiplamente difratadas em um cristal, através de um sistema de equações diferenciais acopladas, que foi aplicado à difração de nêutrons. Este sistema foi reapresentado numa forma simplificada²⁸, como uma única equação diferencial, aplicada a cada feixe envolvido no fenômeno de DM. Esta equação envolve a variação da potência P_i de um feixe “i”, que atravessa uma placa cristalina de espessura dx a uma profundidade x , interagindo com outros feixes difratados “j”, sendo escrita como:

$$\pm \frac{dP_i}{dx} = -\frac{P_i}{\gamma_i} \mu + \sum_j \bar{Q}_{ij} \left(\frac{P_j}{\gamma_j} - \frac{P_i}{\gamma_i} \right) \quad (1)$$

onde μ é o coeficiente de absorção, γ_i e γ_j são os cossenos diretores dos feixes i e j em relação a normal à superfície da placa cristalina. $\bar{Q}_{ij}$ é a refletividade efetiva do plano $(i-j)$.

Tendo em vista a complexidade da solução exata, foi proposta²⁷ uma solução aproximada, em série de Taylor em torno de $x=0$, e o termo geral desta série, desenvolvido em 1974²⁹, permitiu a aplicação de um método iterativo. O programa MULTI³⁰, que simula com sucesso varreduras Renninger para o caso de nêutrons, é baseado nesse método. A implementação para os raios-X, o programa MULTX³¹, tem sido utilizada na simulação de varreduras Renninger em sistemas epitaxiais³² binários (GaAs/Si) e ternários (InGaAs/GaAs), na investigação da influência da concentração de Al na varredura Renninger de camadas $Ga_{1-x}Al_xAs$ sobre substratos de GaAs (001)³³, e na simulação de varreduras Renninger para heteroestruturas, com radiação síncroton³⁴. Deve-se notar também, que as varreduras Renninger em sistemas epitaxiais mostraram-se de grande utilidade, pois permitem a detecção, dependendo das camadas envolvidas, da DM híbrida³⁵, que são originadas da interação entre o feixe incidente e as redes da camada e do substrato. São, portanto, reflexões extras nas

varreduras Renninger, que existem em função de uma interface camada/substrato, e aparecem esquematizadas na figura 2.3, junto com os casos de DM normais esperados. Quando as híbridas envolvem uma reflexão secundária de superfície, elas tornam-se ainda mais importantes, na caracterização de sistemas heteroepitaxiais, fornecendo várias propriedades estruturais desses sistemas.

Como um método alternativo de análise de varreduras Renninger, foi então, desenvolvido um programa³⁶, que ajusta a posição e o perfil dos picos de DM esperados, juntamente com os picos das reflexões híbridas que aparecem simultaneamente numa mesma varredura Renninger, em estruturas heteroepitaxiais.

A figura 2.4 mostra a representação planar do caso de 3-feixes da difração múltipla, com feixe secundário de superfície. O plano 01 é o plano primário, 02 e 21 são os planos secundários de superfície e os planos de acoplamento, respectivamente. Os vetores G_{ij} representam as reflexões ij , que transferem energia do feixe i para o feixe j . O feixe 0 é o feixe incidente, 1 é o feixe primário e 2 o secundário, gerados pelas reflexões 01 e 02, respectivamente. Os planos da reflexão 01 e o feixe secundário são paralelos à superfície do cristal. O perfil do pico de DM (intensidade do feixe primário), é analisado em função dos ângulos ω (da Rocking-curve) e ϕ (giro em torno de G_{01}).

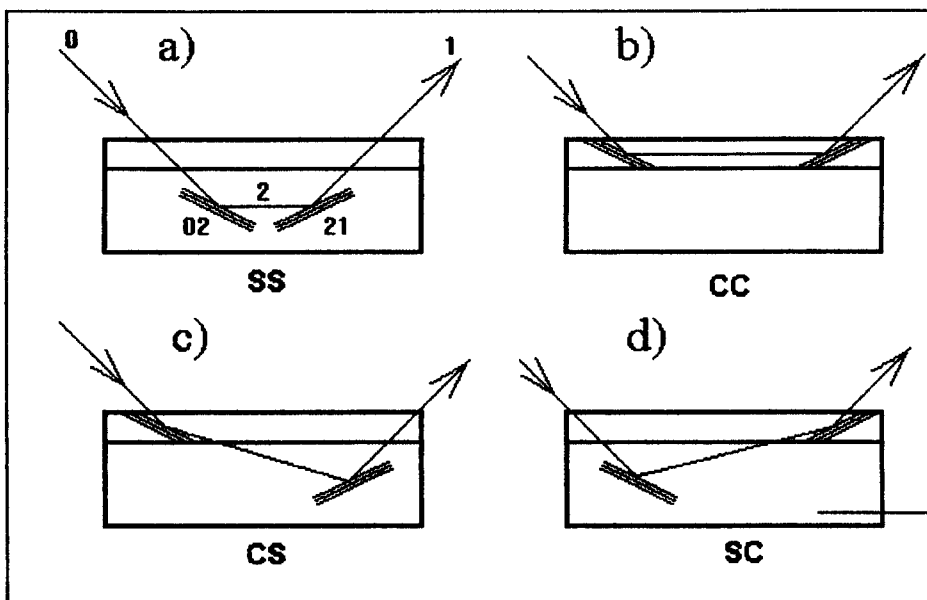


Figura 2.3 - Representação dos caminhos de DM envolvendo reflexões secundárias 02 e de acoplamento 21. a) substrato-substrato (SS), b) camada-camada (CC), e as híbridas c) camada-substrato (CS) e d) substrato-camada (SC).

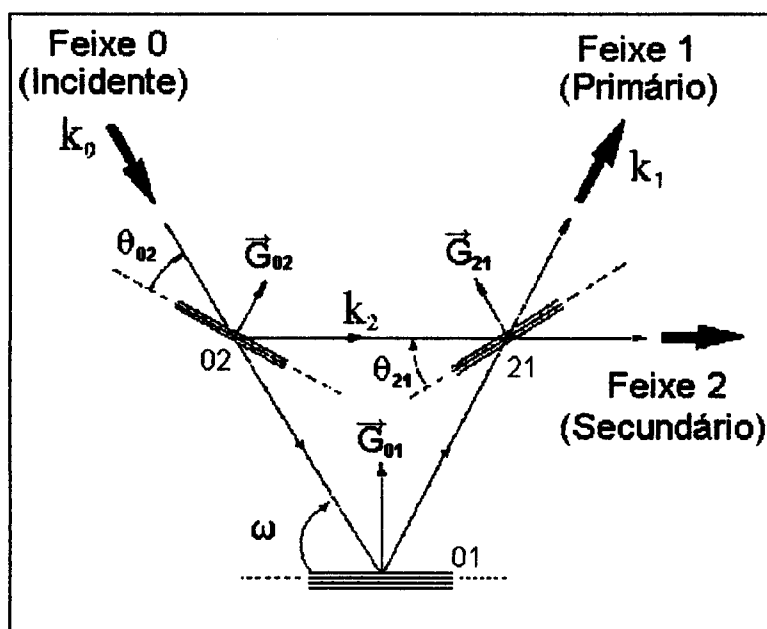


Figura 2.4 - Representação planar da geometria envolvida na DM de 3-feixes, com feixe secundário de superfície.

Na condição de DM, os ângulos de Bragg das reflexões primária, secundárias e de acoplamento, são dados por ω (θ_{01}), θ_{02} e θ_{21} , respectivamente. Para a simulação de um pico de DM da varredura Renninger, assume-se que as desorientações dos blocos mosaicos (pequenos blocos cristalinos que difratam de acordo com a teoria cinemática) no cristal são descritas por uma distribuição Gaussiana isotrópica. O pico de DM então é dado por:

$$P_{DM} = (Q_{DM} - Q_P) e^{-\frac{(\Delta\theta_{02})^2}{2\eta^2}} e^{-\frac{(\Delta\theta_{21})^2}{2\eta^2}} + Q_P e^{-\frac{(\Delta\theta_{01})^2}{2\eta^2}} \quad (2)$$

sendo que Q_{DM} e Q_P são as intensidades do pico do feixe primário na exata condição dedifração múltipla e quando só os planos primários estão difratando, respectivamente. $\Delta\theta_{ij}$ é o desvio angular da condição de Bragg para a reflexão com vetor G_{ij} , η é o desvio padrão da distribuição Gaussiana (largura mosaico). O produto das exponenciais determina, a menos de efeitos instrumentais, a posição e o perfil do pico de DM. A detectabilidade do pico depende da relação de intensidades entre Q_{DM} e Q_P , sendo que os casos de difração múltipla nos quais a reflexão primária é proibida pelo grupo espacial do cristal, ou tem fraca intensidade quando comparada com as das reflexões secundárias e de acoplamento, ou seja $Q_{DM} \gg Q_P$, são os mais apropriados.

No caso de amostras implantadas, pode-se considerar um sistema análogo aos sistemas heteroepitaxiais, onde tem-se uma camada implantada, que na verdade é uma região da amostra com os íons implantados, e a matriz, que funciona, em princípio, como um substrato. Contribuições da camada implantada e da matriz, devem ocorrer simultaneamente na mesma varredura Renninger, para a camada ou para a matriz, permitindo assim, uma análise simultânea de ambas as redes. Sendo assim, vamos utilizar esse modelo simples para, pela primeira vez, analisar varreduras Renninger obtidas de amostras implantadas, utilizando o programa acima mencionado que já foi testado com sucesso em heteroestruturas.

2.3 - O MODELO DE CRISTAL QUASE-PERFEITO E A VARREDURA $\omega:\phi$

Cristais idealmente imperfeitos são cristais formados por pequenas regiões perfeitas difratantes, que são ligeiramente desorientadas umas em relação às outras, sendo esta desorientação descrita por uma distribuição estatística (Gaussiana). Essas regiões, chamadas de blocos mosaicos, são pequenas o suficiente para que a extinção primária seja desprezível no seu interior. Chama-se extinção primária, a perda de intensidade de um feixe de raios-X devido à produção de um feixe difratado, dentro de um bloco cristalino idealmente perfeito. Quando a absorção normal, i.e., a absorção devido à ejeção de fotoelétrons e espalhamento Compton, pode ser considerada desprezível, e se a distribuição da desorientação dos blocos permitir a difração a profundidades diferentes, a intensidade do feixe difratado sofre o efeito da extinção secundária. Este efeito é a perda de intensidade devido ao espalhamento em blocos mosaicos que estão ao longo do caminho do feixe de raios-X, antes dele ser difratado por um determinado bloco. Utiliza-se então a teoria cinemática de difração de raios-X³⁷, no estudo de cristais imperfeitos, chamados mosaicos.

No fenômeno de difração múltipla, a Equação de Transferência de Energia (ETE) é o nome dado à solução do sistema de equações representado em (1), no caso de cristais mosaicos.

Quando um cristal apresenta perfeição cristalina a uma distância grande o suficiente para haver coerência entre a radiação incidente e a espalhada (extinção primária), e se levarmos em consideração a absorção normal, utiliza-se a teoria dinâmica de difração de raios-X, que é um tratamento da propagação de ondas eletromagnéticas, na qual as equações de Maxwell são resolvidas para um meio contínuo e com constante dielétrica constante. A transferência de energia entre as intensidades coerentes em função da penetração é obtida neste caso, através das equações de onda de Takagi-Taupin^{38,39}.

Entre os modelos descritos de cristal, o altamente perfeito e o idealmente imperfeito, propôs-se^{40,41} um modelo intermediário, o de cristal quase-perfeito, que considera blocos mosaicos grandes o suficiente para permitir a extinção primária, mas que a desorientação entre esses blocos, seja suficiente para minimizar os efeitos de coerência entre os feixes por eles difratados. Como há coexistência de intensidades coerentes e incoerentes dentro do cristal, nenhum dos modelos descritos explica satisfatoriamente a intensidade difratada.

A ocorrência de extinção secundária e a distribuição de desorientações das grandes regiões perfeitas em direções diferentes da normal aos planos difratantes, não podem ser detectadas através de uma varredura ω , devido ao seu caráter unidimensional. Sendo assim, a condição de difração, simultaneamente satisfeita por duas ou mais famílias de planos atômicos dentro da amostra, quando o feixe secundário é de superfície, torna-se extremamente útil para se obter essas informações.

A figura 2.5 representa o processo transferência de energia entre os feixes incidente, primário e secundário, para o modelo de cristal mosaico (a) e o modelo de cristal quase-perfeito (b).

Um novo método desenvolvido para estudar a perfeição cristalina na superfície de semicondutores, baseado no caso de 3-feixes da DM com feixe secundário de superfície, e em função do tamanho das regiões perfeitas, possibilita a determinação do regime, cinemático (extinção secundária) ou dinâmico (extinção primária), em que se dá o processo de transferência de energia entre os feixes difratados. No caso de cristais quase perfeitos, podemos obter informação a respeito da distribuição da desorientação dos blocos cristalinos perfeitos, nas direções perpendicular e paralela à superfície do cristal. O componente perpendicular da distribuição influi na largura do pico de difração na varredura ω , e o paralelo, relacionado à rotação das regiões perfeitas no plano da superfície do cristal, influi na varredura Renninger (ϕ).

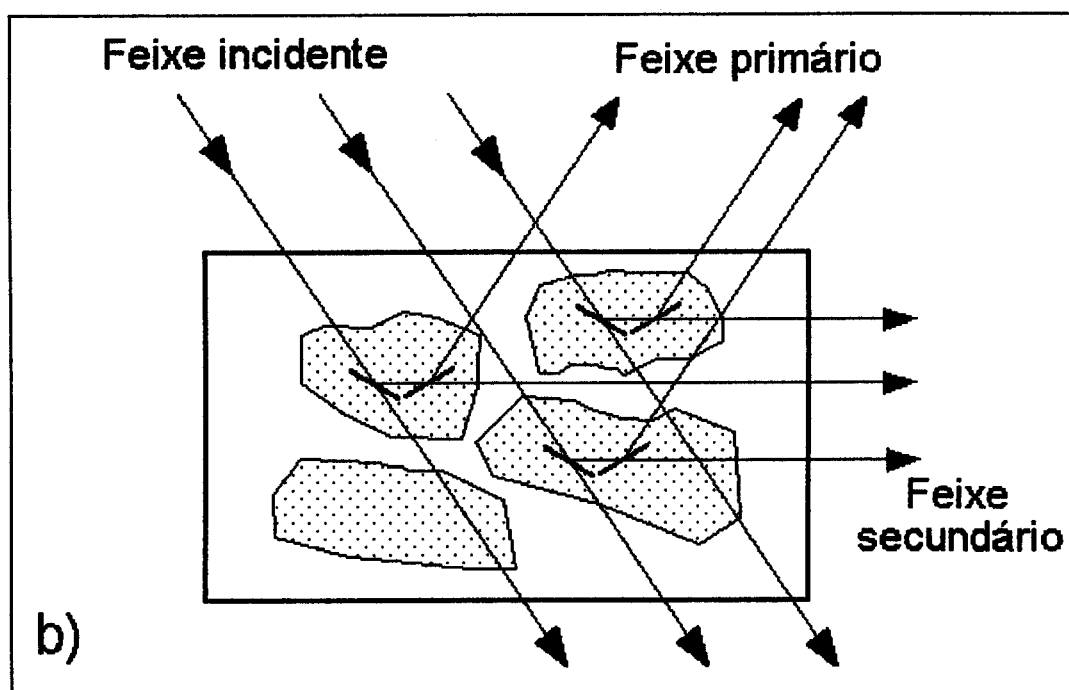
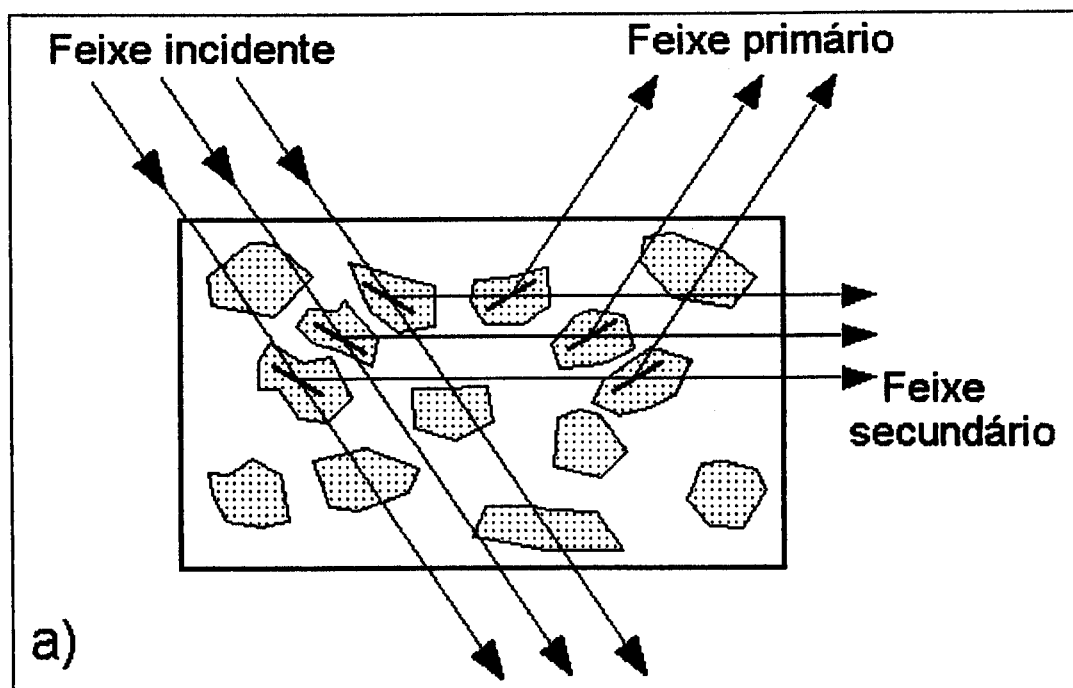


Figura 2.5 - Processos de transferência de energia no fenômeno de DM, caso de 3-feixes de superfície, para os modelos de cristal: a) mosaico e b) quase-perfeito.

Recentemente⁴², o efeito da difração múltipla em cristais quase-perfeitos, em que a extinção primária dentro de uma região perfeita difratante é predominante, fig. 2.5b, foi considerado na expressão do perfil do pico de DM, no caso de 3-feixes com secundário de superfície, que pode ser escrita como:

$$P_{QP}(\omega, \phi) = (Q_{DM}^D - Q_P^D) \cdot e^{-\frac{\Delta^2}{2\eta^2}} + Q_P^D \cdot e^{-\frac{\Delta\theta_{01}^2}{2\eta^2}} \quad (3)$$

onde Q_{DM}^D e Q_P^D são as refletividades dos picos, na condição de DM e quando só os planos primários (planos 01) estão difratando, respectivamente. Estas refletividades podem ser calculadas usando-se a teoria dinâmica da difração de raios-X.

Cada região perfeita determina um ponto T da rede recíproca na esfera de Ewald, em que ocorre o máximo de difração (condição de Bragg). Pelas desorientações das regiões no cristal, tem-se um agregado de pontos T. Então, o ângulo Δ é o ângulo entre o feixe incidente e o máximo da distribuição de desorientações, ou seja, o centro do agregado de pontos T. $\Delta\theta_{01}$ é o desvio angular da condição de Bragg da reflexão 01 ($=\omega$) e η está relacionado com o desvio padrão da distribuição Gaussiana das regiões perfeitas..

Os perfis $P_{QP}(\omega, \phi)$ são analisados em um gráfico tridimensional, com os ângulos ω e ϕ colocados em eixos ortogonais. Os perfis fornecem a intensidade do feixe primário (feixe 1) obtido em várias varreduras Renninger (ϕ), que são feitas para vários valores de ω , ou seja, temos uma varredura $\omega:\phi$. Deste modo podemos estudar detalhadamente, ou melhor, mapear a condição de DM para o caso de 3-feixes. Além dos gráficos tridimensionais, uma maior quantidade de informação é extraída das curvas de isointensidade no plano $\omega \times \phi$ ⁴³. A seguir, apresentamos como ilustração duas varreduras $\omega:\phi$, para o caso de três feixes $1\bar{1}1 + \bar{1}11 = 002$, de um substrato de GaAs (001), representadas pelas suas curvas de isointensidade. A figura 2.6a foi obtida experimentalmente (a montagem utilizada será detalhada no próximo capítulo). A figura 2.6b através de simulação utilizando o modelo de cristal quase-perfeito.

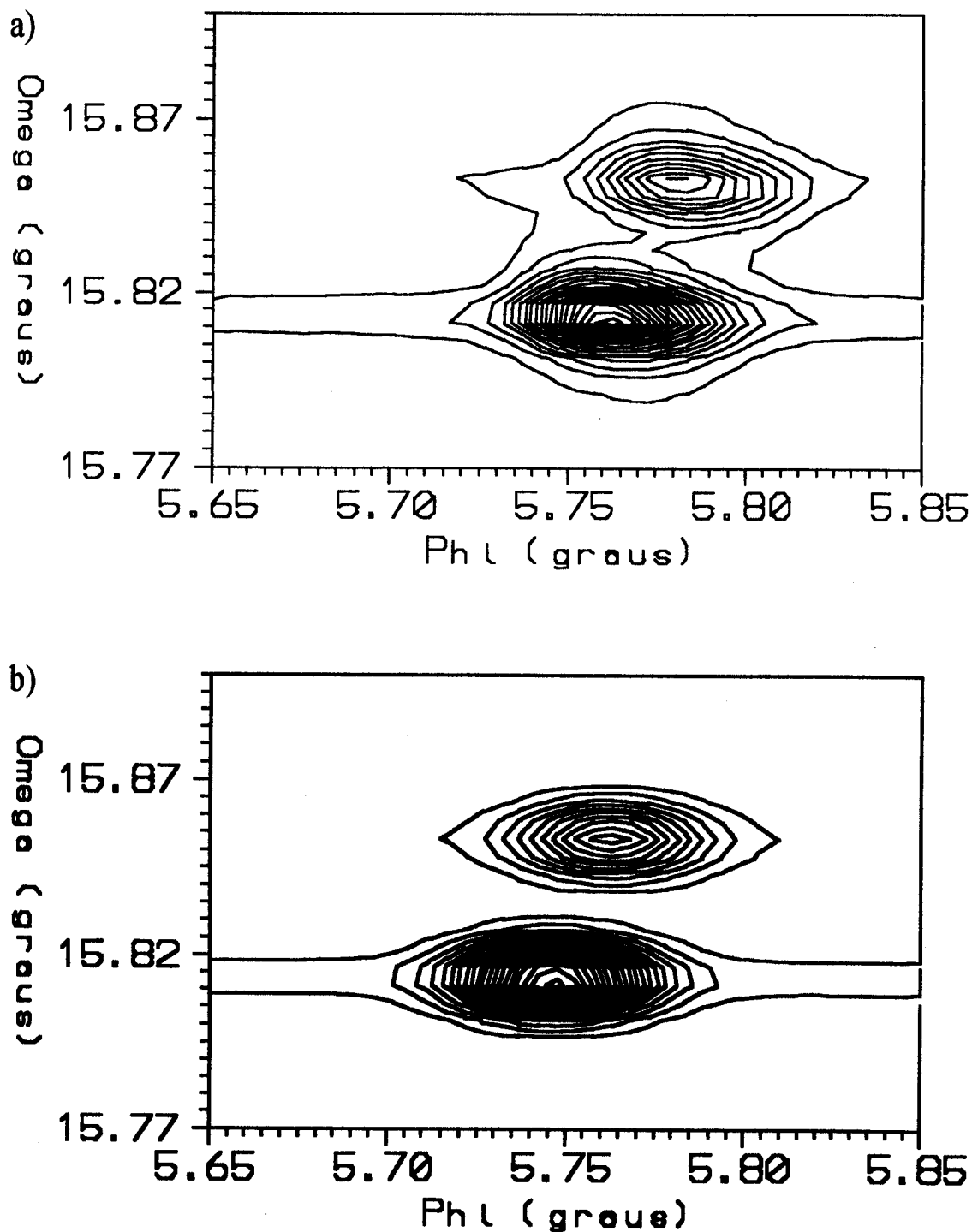


Figura 2.6 - Curvas de isointensidade para as varreduras $\omega:\phi$, amostra GaAs (001), no caso de 3-feixes da difração múltipla, $\bar{1}11 + \bar{1}\bar{1}1 = 002$. a) experimental (a montagem utilizada será descrita no capítulo seguinte) e b) simulado utilizando o modelo de cristal quase-perfeito.

As curvas de isointensidade nos informam sobre a perfeição cristalina do GaAs perpendicularmente (FWHM em ω) ou paralelamente (FWHM em ϕ) à superfície da amostra. Observa-se da figura, que a largura em ϕ maior do que a largura em ω , indica uma característica importante dos semicondutores (grandes regiões difratantes).

Esta nova técnica de análise de defeitos superficiais, será utilizada neste trabalho, pela primeira vez, aplicada ao estudo de amostras semicondutoras submetidas a um processo de implantação iônica.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, apresentamos as montagens experimentais, implementadas no Laboratório de Difração de Raios-X(LDRX)/IFGW/UNICAMP, utilizadas na realização deste trabalho, assim como, a descrição das amostras implantadas utilizadas. Para a obtenção das varreduras ω , foi utilizado um sistema de duplo cristal, implementado a partir de uma câmara topográfica de Lang, que teve sua versatilidade aumentada através da automatização da rotação do eixo do detector (eixo 2θ). Esta montagem utiliza um feixe de Raios-X de um gerador microfoco, modelo Microflex, da Rigaku, com ânodo de cobre, cujo tamanho de foco efetivo é de $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$. As varreduras Renninger foram obtidas em um difratômetro P4 da SIEMENS, que foi adaptado para esse fim. Esse equipamento possibilita o alinhamento total da amostra, de maneira completamente automatizada, porém, as diferentes divergências efetivas horizontal e vertical do feixe de raios-X, não permitem a sua utilização nas varreduras $\omega:\phi$. Estas varreduras, foram obtidas na montagem de DM implementada em um difratômetro de monocristais RIGAKU, que utiliza a outra janela do gerador microfoco acima citado.

3.1 - MONTAGENS EXPERIMENTAIS

3.1.1 - Sistema de Duplo Cristal Usando uma Câmara de Lang

Descrevemos aqui o sistema de duplo cristal, automatizado, implementado no LDRX⁴⁴. Esse novo sistema, de alta versatilidade e alta resolução, tem como base uma câmara topográfica de Lang comercial, fabricada pela Rigaku. A fig. 3.1 mostra a montagem do difratômetro, onde pode se observar a proteção de radiação (1) que envolve o suporte do monocromador, o colimador da câmara de Lang, com suporte de fenda (2), um goniostato de círculo completo (3) para alinhamento da amostra, fixo na mesa de translação da câmara e o detector de cintilação (4) também com suporte para fendas, necessárias ao alinhamento da câmara e das amostras. Em primeiro plano aparece o sistema de engrenagens (5), projetado no LDRX, que permite o acoplamento do motor com o eixo θ (amostra) e 2θ (detector). O monocromador utilizado é uma pastilha de GaAs (001) de boa perfeição cristalográfica, que produz um feixe monocromatizado, com divergência angular da ordem de 10 segundos de arco. Cabe notar que a montagem permite a troca do monocromador, se o experimento assim o exigir. O sistema de engrenagens foi projetado de modo que seja possível transmitir rotação com precisão para a amostra no eixo θ (varredura ω) ou para o detector, varredura 2θ , ou ainda, o movimento acoplado da amostra e do detector (varredura $\theta:2\theta$). A rotação do detector é realizada através do acoplamento do sistema de engrenagens em uma fita dentada em forma circular, fixa na câmara de Lang.

Com um motor de 7200 passos por volta, obtem-se varreduras no eixo θ com passo mínimo da ordem de 0,1 segundos de arco, que resulta em uma varredura com muito boa precisão.

Os eixos para a amostra (θ) e para o detector (2θ) foram automatizados independentemente, e seus movimentos são controlados por um microcomputador padrão PC, através de uma interface⁴⁵. Esta interface possui três portas de entrada e três portas de saída de 8 bits, com as quais podemos fazer a leitura dos seis dígitos da contagem dos pulsos detectados, disparar e parar a contagem, e ainda, acionar o motor de passo.

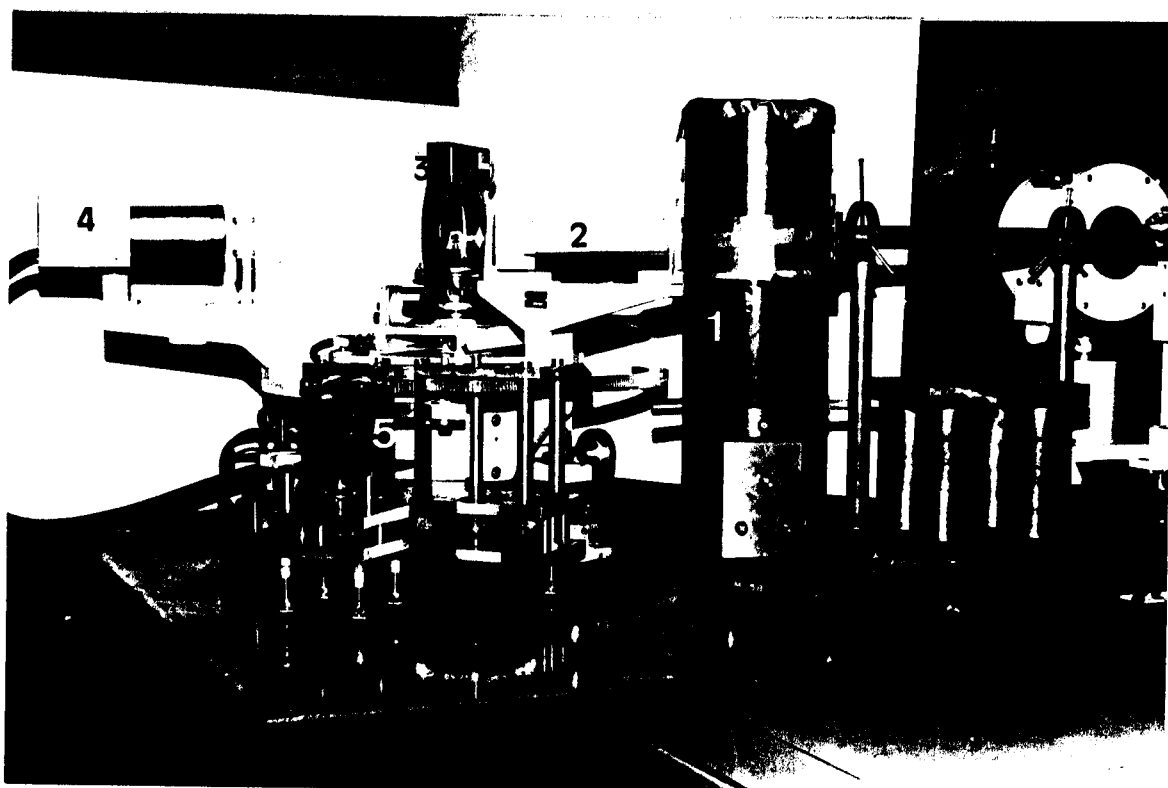


Figura 3.1 -Montagem do sistema de duplo cristal, que utiliza uma câmara topográfica de Lang

Os testes para a calibração angular na varredura ω do sistema de duplo cristal foram realizados medindo-se a dispersão $\delta\theta$, cujo valor calculado é dado pelos diagramas de Dumond⁴⁶:

$$\delta\theta = \Delta\theta_{1,2}^{\text{monoc.}} \pm \Delta\theta_{1,2}^{\text{amostra}}$$

onde o sinal (+) aplica-se ao arranjo antiparalelo e o sinal (-) ao arranjo paralelo, e $\Delta\theta_{1,2}$ é a separação angular entre as linhas α_1 e α_2 da radiação utilizada..

No arranjo antiparalelo, para reflexão 004 do GaAs para o monocromador e para a amostra, a dispersão calculada é:

$$\delta\theta = 2\Delta\theta_{1,2}^{\text{GaAs}} = 0,185^\circ (667'')$$

E o valor obtido experimentalmente:

$$\delta\theta_{\text{exp}} = (671 \pm 4)''$$

Para a calibração em arranjo paralelo, com reflexão 004 do monocromador de GaAs, foi utilizada a reflexão assimétrica 115 de uma amostra de GaAs (001). Os valores calculado e medido para a dispersão apresentam uma concordância bastante boa:

$$\begin{aligned}\delta\theta &= \Delta\theta_{1,2}^{004} - \Delta\theta_{1,2}^{115} = 0,0503^\circ (181'') \\ \delta\theta_{\text{exp}} &= (182 \pm 2)''\end{aligned}$$

Para a calibração do aparelho agora implementado com a automatização do eixo 2θ , utilizou-se uma partilha de GaAs crescida na direção (001). Foi obtida uma varredura $\theta:2\theta$ com radiação de $\text{CuK}_{\alpha 1}$, no intervalo angular que compreende as reflexões dos planos 002 ($\theta=15,813^\circ$) e 004 ($\theta=33,025^\circ$) obtendo-se portanto, a separação angular $\Delta\theta$ calculada entre os picos de $17,212^\circ$. A correspondente separação medida foi de $\Delta\theta_{\text{exp}} = 17,422^\circ$, (erro relativo de 1,2%). Este resultado, foi utilizado para promover a correção angular em θ , compensando-se no programa, o erro de dimensionamento na confecção das engrenagens.

Para verificar a calibração do novo eixo, foi feita uma varredura $\theta:2\theta$ para uma amostra de MBANP, 2-(α -Metilbenzilamino)-Nitropiridina, de boa qualidade cristalográfica (FWHM = 180 segundos de arco), crescido pelo grupo do Prof. John Sherwood, do Dept. Pure and Applied Chemistry da University of Strathclyde,

Glasgow, Escócia. No intervalo de 2θ medido entre 10 e 30 graus, foram observadas as reflexões 003, 004, 005 e 006, cujas diferenças angulares calculadas, quando comparadas com as experimentais, indicaram uma diferença relativa da ordem de 0,3%, que é um excelente resultado.

Como pode-se observar, o sistema agora implementado apresenta além de alta resolução em θ , 2θ e $\theta:2\theta$, uma alta versatilidade, pois permite a realização de várias experiências de difração de Raios-X com monocristais, com os possíveis engrenamentos dos eixos. Para varreduras ω o sistema de duplo cristal ainda pode trabalhar tanto na montagem paralela (+,-) como na antiparalela (+,+). Cabe ressaltar que as modificações na câmara de Lang foram realizadas de modo a resguardar suas características originais.

Neste trabalho, as varreduras ω foram obtidas para a reflexão 004 das amostras de GaAs, utilizando passos de 3 segundos de arco e tempo de contagem de 5 segundos.

3.1.2 - Varredura Renninger

As varreduras Renninger foram realizadas no difratômetro de monocristais P4 da Siemens, que sofreu algumas modificações para implementação da geometria de difração múltipla. A fig. 3.2 mostra um esquema da montagem com as modificações efetuadas.

O goniômetro foi adaptado em uma mesa rígida fora do difratômetro, para que um tubo colimador de 175 cm fosse colocado na janela do tubo de raios-X (CuK_α) de foco fino. O colimador possui suporte de fendas na extremidade, para fins de divergência, e é selado com *mylar* para manter uma atmosfera de Hélio no seu interior,. Obteve-se assim, com fenda circular de 0,5 mm, uma divergência de 150 seg. de arco na horizontal e 110 seg. de arco na vertical. Como a torre do tubo de raios-X é fixa no goniômetro, fomos obrigados a projetar e construir uma nova torre, resguardando os movimentos necessários ao seu alinhamento com relação ao goniômetro. Além disso, foi necessário modificar o software de controle do goniômetro e aquisição de dados, para o gerenciamento da varredura Renninger, que opera em um microcomputador padrão PC-AT, através da interface original do aparelho.

As varreduras Renninger foram obtidas para as amostras de GaAs implantadas usando a reflexão 002 que é muito fraca para esta rede, pois é função da diferença dos fatores de espalhamento atômico dos átomos envolvidos. Foram utilizados passos de 9 segundos de arco e tempos de contagem fixo de 5 segundos em cada ponto.

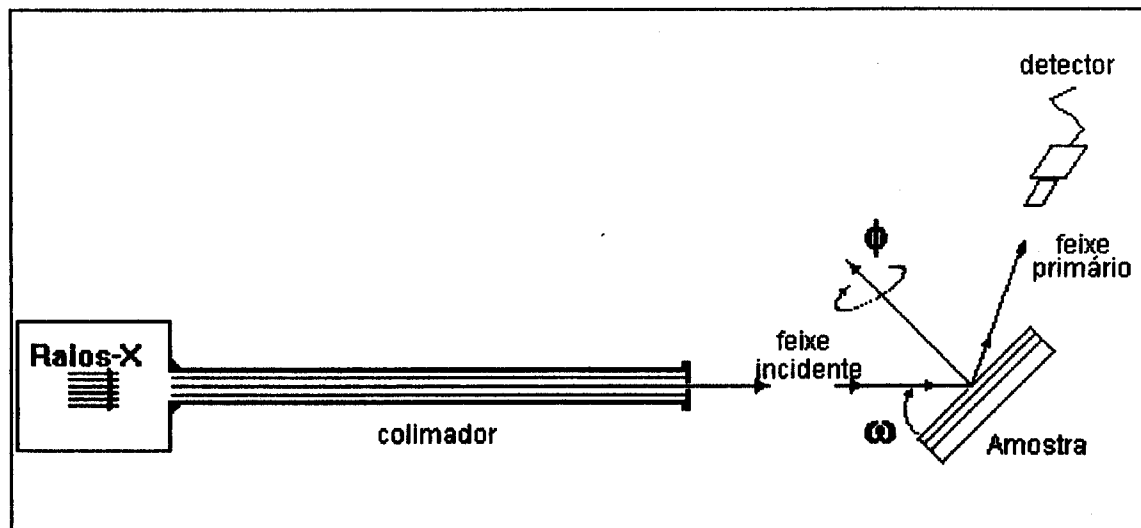


Figura 3.2 - Esquema da montagem para obtenção de varreduras Renninger e também das varreduras $\omega:\phi$.

3.1.3 - Varredura $\omega:\phi$

As varreduras $\omega:\phi$ foram obtidas em um difratômetro de monocristais, com o mesmo gerador Microflex da Rigaku, utilizado no sistema de duplo cristal, descrito anteriormente. A montagem é semelhante à implementada no difratômetro P4 da Siemens mostrada na fig. 3.2, e inclui um tubo colimador de 115 cm, agora com baixo vácuo no seu interior. Com fenda circular de 0,3 mm na saída do colimador, o sistema apresenta as mesmas divergências horizontal e vertical de 63 seg. de arco, requisito básico dessas varreduras.

A amostra é alinhada em um goniostato de círculo completo, de um goniômetro Rigaku, de forma que o caso de três feixes de superfície 000 002 $1\bar{1}1$ da DM, fique posicionado para a medida. A varredura ϕ é feita através da adaptação de um motor de passo. A varredura ω também é governada por um motor de passo, que é diretamente acoplado ao sistema de engrenamento de eixos do goniômetro. A interface de controle e aquisição de dados é a mesma utilizada no difratômetro de monocristais, sendo implementado somente no software de controle, rotinas que permitem a realização de varreduras acopladas $\omega:\phi$. As varreduras foram obtidas neste sistema de baixa divergência e boa resolução, utilizando passos em ϕ de 9 segundos de arco, e em ω de 18 segundos de arco, com tempo fixo de contagem de 5 segundos.

3.2 - AMOSTRAS UTILIZADAS

Foram preparadas várias amostras de GaAs (001) implantadas com íons de Se^{79} , a várias energias e doses, a incidência normal. O termo dose está sendo usado neste trabalho em vez do termo correto que é a fluência (a dose está relacionada somente com os íons que são eletricamente ativados). A implantação foi realizada no CCS(LED) - DEMIC/FEE/UNICAMP, em um implantador GA4204 da EATON, EUA, (máximo 200 keV de tensão de aceleração), utilizando-se uma fonte sólida de Se^{79} . As amostras são identificadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Identificação das amostras utilizadas

Amostra	Dose (íons/cm ²)	Energia (keV)
S10B	3×10^{14}	80
S09B	3×10^{14}	120
S08B	3×10^{14}	160
S03B	1×10^{14}	80
S02B	6×10^{14}	80
S01	15×10^{14}	80

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos das experiências realizadas com as amostras de GaAs (001), submetidas à implantação iônica⁴⁷. Em primeiro lugar, são apresentados resultados obtidos através das varreduras ω (rocking curves), de alta resolução, realizadas no sistema de duplo cristal. A seguir, são mostrados os resultados das varreduras Renninger, obtidos através do programa de ajuste da posição e perfil dos picos de DM. Finalmente, são apresentados os resultados com a nova técnica, que utiliza a varredura $\omega:\phi$ para análise de defeitos na superfície de semicondutores.

4.1 - VARREDURA ω

A fig. 4.1 mostra as varreduras ω para uma pastilha de GaAs sem implantação, para fins de comparação (GaAs substrato), e as varreduras para as amostras implantadas com diferentes energias, mantendo-se a dose fixa em 3×10^{14} íons/cm². Para melhor visualização dos resultados, eles aparecem deslocados na vertical. O pico em $\omega=0$ corresponde à reflexão do GaAs que não sofreu os efeitos da implantação, denominado GaAs matriz.

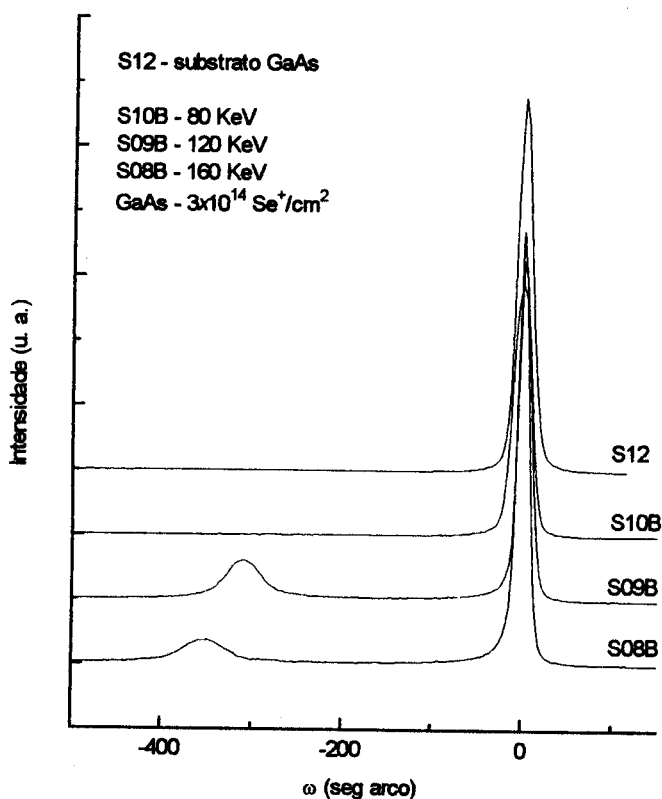


Figura 4.1 - Varreduras ω para a reflexão 004 do GaAs, nas amostras implantadas com variação de energia.

Durante a implantação, a rede do GaAs se expande no processo de acomodação dos íons, o que acarreta a formação de uma camada implantada, cuja contribuição aparece como um pico extra, à esquerda do pico da matriz ($a_{\perp}(=c_c) > a_{\text{GaAs}}$), a partir do valor de 120 keV para a energia. O aumento na energia provoca um acréscimo na deformação da rede, que passa de 0,23% (S09B) para 0,26% (S08B), e que pode ser observado claramente pelo maior desvio angular entre os picos. Além disso, observa-se também, que a camada implantada diminui a sua intensidade e aumenta a largura, indicando o início do processo de amorfização. Estudos têm mostrado⁴⁸ que a densidade de defeitos aumenta em função da energia de implantação até um valor crítico, que depende das características da amostra e do íon.

A fig. 4.2 mostra a análise da largura a meia altura (FWHM) para o pico do GaAs matriz, em função da energia de implantação. Observa-se que, com o aumento da energia, a largura do pico diminui, indicando a minimização da densidade de defeitos (tensão) no GaAs matriz, efeito que pode ser explicado através do surgimento da camada implantada, ou seja, a sua formação causa o relaxamento na rede da matriz.

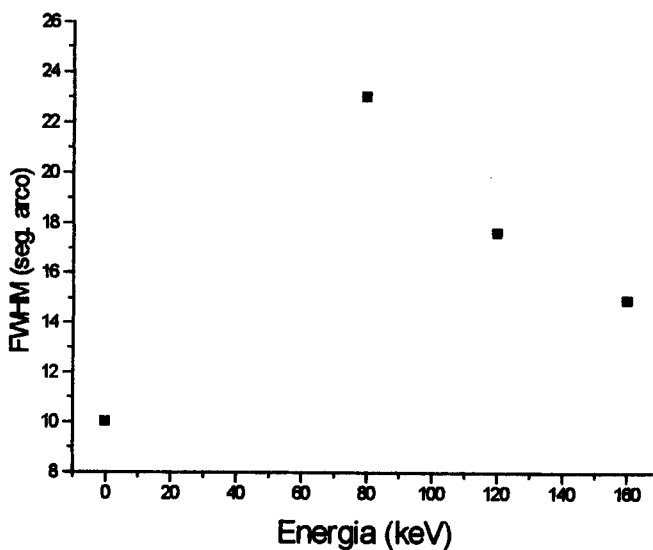


Figura 4.2 - Variação da largura à meia altura (FWHM) para o pico do GaAs (matriz) em função da energia de implantação.

A fig. 4.3 mostra as varreduras ω para as amostras implantadas com diferentes doses, mantendo-se a energia fixa em 80 keV, e também a varredura para o substrato de GaAs, para fins de comparação.

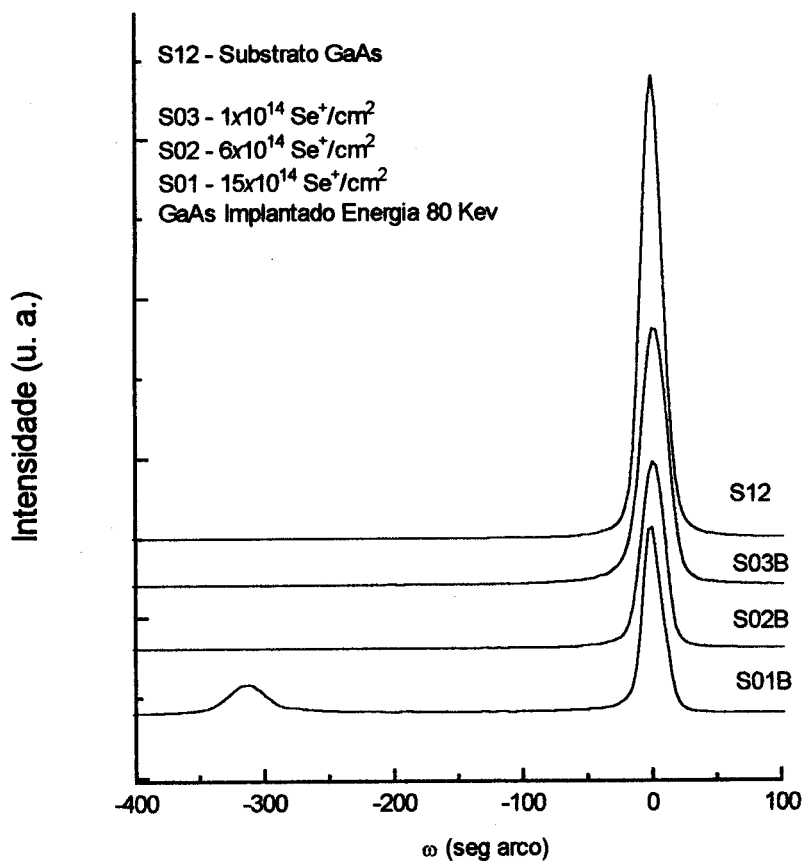


Figura 4.3 - Varreduras ω para a reflexão 004 do GaAs, nas amostras implantadas com variação da dose.

Podemos observar que a intensidade do pico do GaAs matriz diminui com o incremento da dose. Isto ocorre devido à maior densidade de defeitos na amostra, causada pela implantação. Apenas na varredura para a amostra submetida à maior dose, observa-se o pico extra correspondente à camada implantada. Na fig. 4.4,

analisa-se o comportamento da FWHM para os picos da matriz, e observa-se claramente a diminuição da largura com o aumento da dose. Esse comportamento pode ser preliminarmente explicado para doses elevadas, como sendo o efeito de uma intensa amorfização no fundo da camada implantada. Isto impede que os íons subseqüentes que bombardeiam a rede, criem “cascatas” de defeitos que venham a modificar acentuadamente o GaAs matriz. Com isso a rede torna-se mais imune a modificações, mantendo uma razoável perfeição cristalográfica.

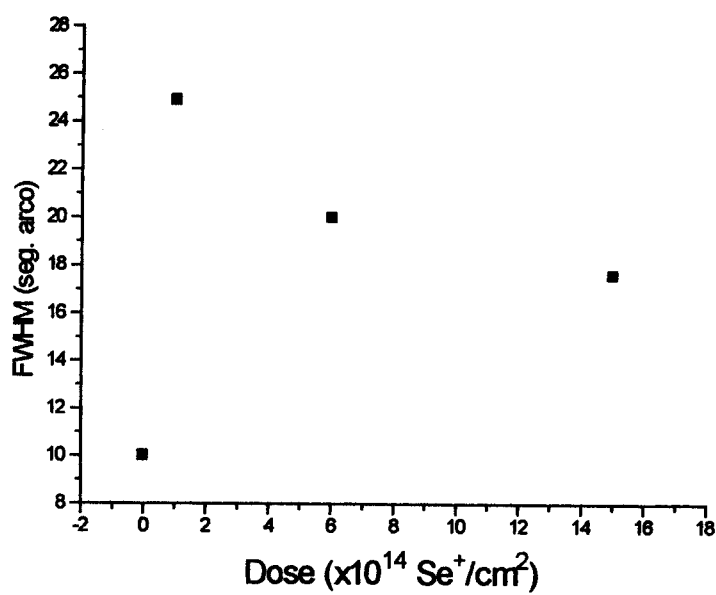


Figura 4.4 - Variação da FWHM para o pico do GaAs (matriz) em função da dose de implantação.

4.2 - VARREDURA RENNINGER

Neste item, vamos apresentar a aplicação da difração múltipla de raios-X, através de varreduras Renninger, no estudo da implantação do íon Se em GaAs, nas amostras submetidas à maior energia (160 keV) e à maior dose (15×10^{14} Se⁺/cm²).

A seguir, analisaremos as varreduras Renninger obtidas para a amostra de GaAs implantada à maior energia. A reflexão primária escolhida é a 002, sendo portanto as contribuições secundárias todas positivas, devido à fraca intensidade desta reflexão. A varredura aparece indexada na figura para a identificação das reflexões secundárias de superfície. Pela geometria da difração múltipla, desde que a reflexão primária é a 002, as reflexões com índices (h,k,l=1) são reflexões de superfície. A fig. 4.5 mostra a varredura para a matriz GaAs e a fig. 4.6, a varredura para a camada implantada. Deve-se notar, que essas varreduras são obtidas nas posições de máximo mostradas na varredura ω para esta amostra (fig. 4.1). Os picos correspondentes às reflexões secundárias, não só as de superfície como as dos casos de 4-feixes (Bragg-Laue), por exemplo as que aparecem em torno de $\phi = 99^\circ$, 118° e 120° , são claramente observadas. Isto porque a varredura deve reproduzir a varredura típica para uma amostra de GaAs maciço. Entretanto, na varredura para a camada implantada (fig. 4.6), devido ao efeito da pequena espessura, são visíveis apenas algumas reflexões de superfície, cuja dependência com a espessura da camada é desprezível. Observa-se além dessas, também o caso de 4-feixes $000\ 002\ \bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\ 3$, por ser o mais intenso na varredura Renninger analisada.

Observando em detalhe os casos de três feixes de superfície $000\ 002\ \bar{1}\ \bar{1}\ 1$ e 111 , que aparecem em torno do espelho $\phi=90^\circ$ na varredura Renninger para a matriz GaAs, nota-se a presença de picos extras, não indexados pela rede do GaAs. Estes picos são devido à contribuição κ_2 da reflexão secundária de superfície para a camada implantada, que aparecem na varredura Renninger da matriz. Este fato proporciona uma maneira direta de analisar as redes da camada implantada e da

matriz, simultaneamente, desde que cada pico é originado em uma rede diferente, utilizando o programa de simulação de difração múltipla híbrida.

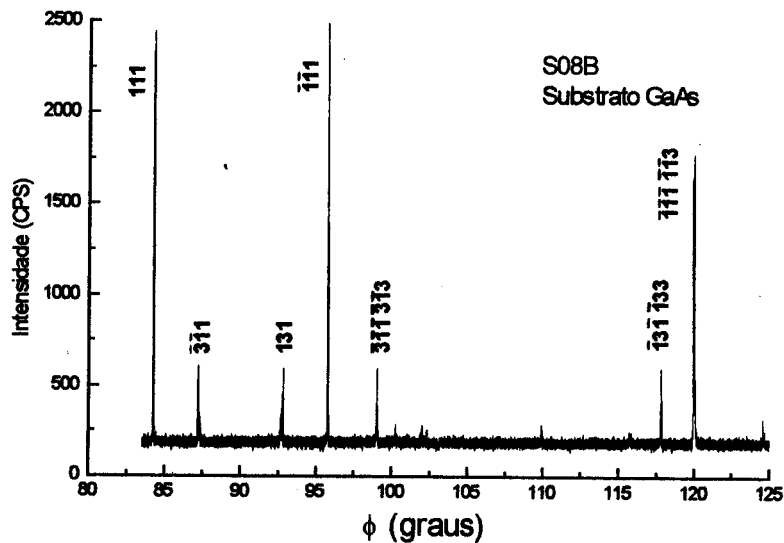


Figura 4.5 - Varredura Renninger para reflexão primária 002 do GaAs matriz, da amostra submetida à maior energia (160 keV).

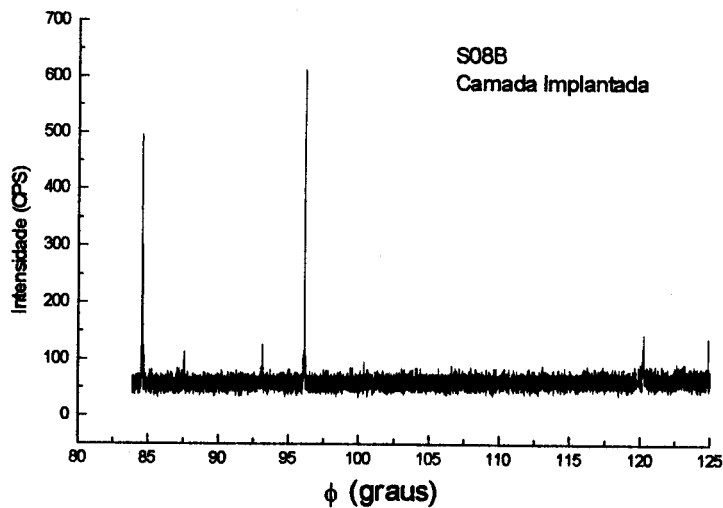


Figura 4.6 - Varredura Renninger para a reflexão primária 002 da camada implantada, para a amostra submetida à maior energia.

A simulação da posição e perfil dos picos da matriz e da camada, foi feita considerando as contribuições SS ($k\alpha_1$) e CC ($k\alpha_2$) na varredura da matriz, e é mostrado junto com o perfil do pico de superfície medido, na fig. 4.7. No programa de simulação, foram usados os valores do máximo da intensidade experimental e o valor já determinado para o parâmetro de rede perpendicular da camada, obtido da varredura ω (fig. 4.1). Também foi usado o modelo físico que considera a matriz praticamente relaxada após a formação da camada implantada, e assim, foi possível caracterizar o sistema camada/matriz a partir do ajuste do pico, cujos resultados aparecem na Tabela 4.1.

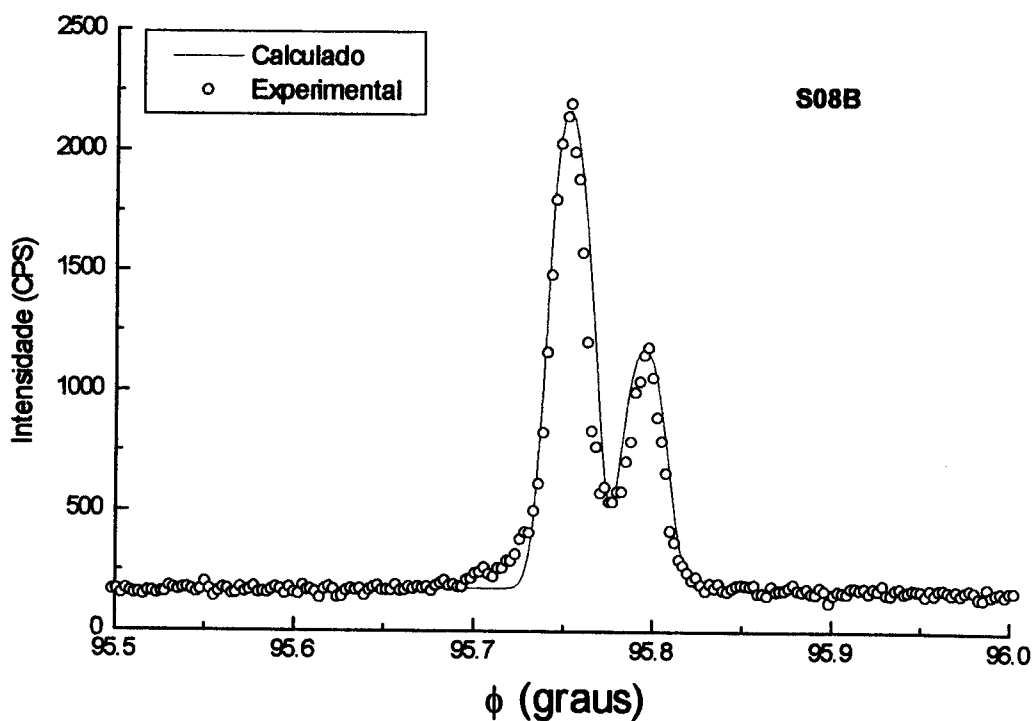


Figura 4.7 - Ajuste da posição e perfil do pico $\bar{1}\bar{1}1$, caso de 3-feixes de superfície, utilizando o modelo de DM híbrida, na amostra submetida à maior energia.

A qualidade do ajuste é testada através do cálculo do fator de confiança R:

$$R = 100 \frac{\sum I_{\text{exp}} |I_{\text{calc}} - I_{\text{exp}}|}{\sum I_{\text{exp}}^2}$$

Que é realizado com todos os pontos do pico, e tem sensibilidade suficiente, para que qualquer pequena variação na largura mosaico da camada ou do substrato (2 segundos de arco) ou mesmo dos parâmetros de rede (0,0003 Å), seja notada no seu valor. Todos os ajustes foram obtidos com $R \approx 10\%$, e ficaram muito bons, mesmo levando em conta que a amostra implantada não representa uma excelente analogia com os sistemas heteroepitaxiais, para os quais $R \approx 1\%$. A falta de ajuste na base do pico da matriz deve ser devido aos outros defeitos causados pelo processo de implantação na rede, que não foram considerados no programa de ajuste.

Com relação às amostras implantadas com maior dose, nas fig. 4.8 e 4.9 são mostradas as varreduras Renninger, para a matriz e para a camada implantada, respectivamente.

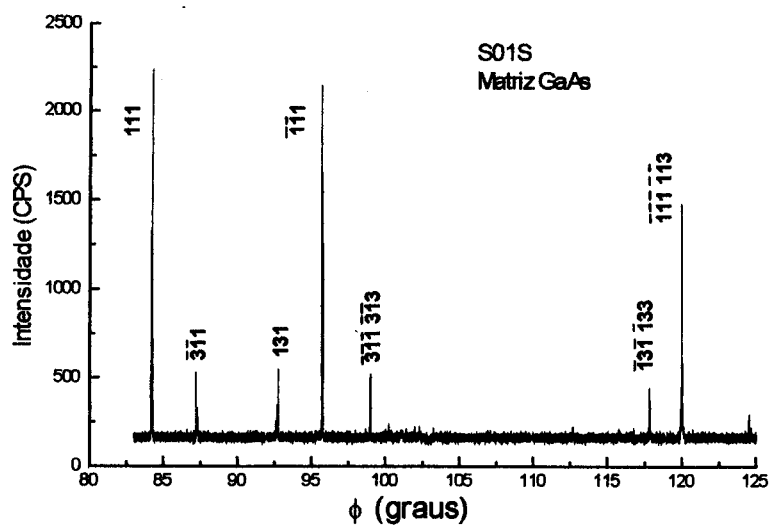


Figura 4.8 - Varredura Renninger para a reflexão primária 002 do GaAs matriz, da amostra submetida à maior dose.

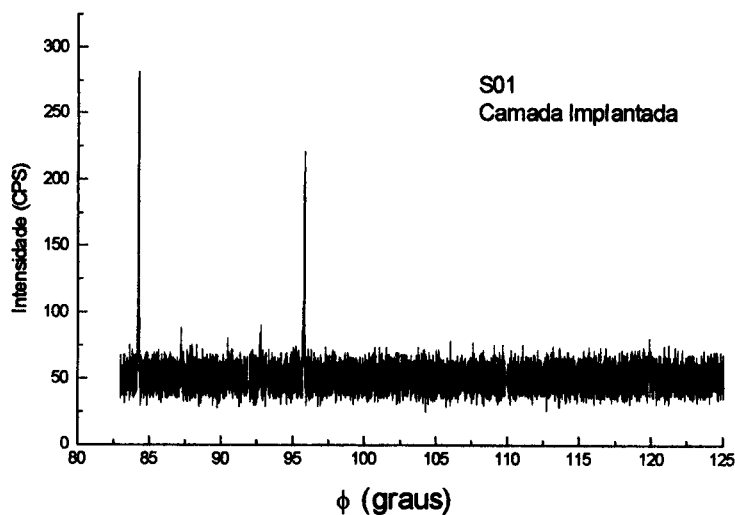


Figura 4.9 - Varredura Renninger para a reflexão primária 002 da camada implantada da amostra submetida à maior dose.

Uma análise análoga à anterior, foi também realizada neste caso, e a simulação para a posição e o perfil dos picos de superfície da camada implantada e da matriz aparece na fig. 4.10, junto com o perfil medido. Os resultados obtidos da análise com a simulação aparecem na Tabela 4.1. A varredura para a camada implantada, todavia, mostra uma oscilação maior do background, indicando que a reflexão primária tem uma menor intensidade neste caso. Isto se deve à espessura menor da camada obtida à altas doses, conforme modelo de amorfização no fundo da camada, já discutido em 4.1. Como apenas poucas reflexões secundárias são observadas na varredura Renninger para esta amostra, mesmo considerando a desprezível dependência com a espessura, fica difícil obter alguma conclusão confiável desta varredura. O fator de confiança obtido pela análise do programa de ajuste neste caso foi da ordem de 8,4%.

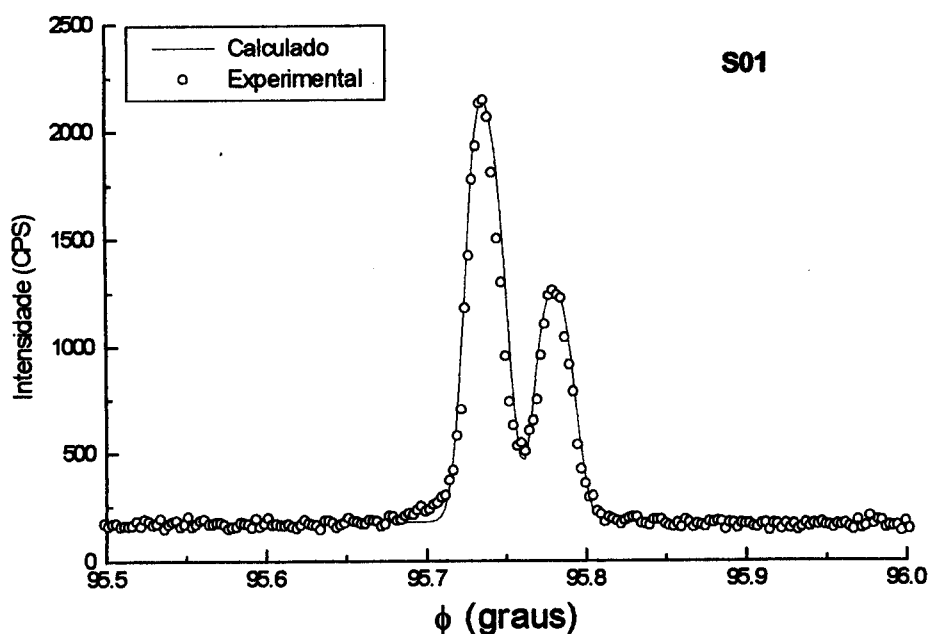


Figura 4.10 - Ajuste da posição e perfil do pico $\bar{1}\bar{1}1$, caso de 3-feixes de superfície, utilizando o modelo de DM híbrida, na amostra submetida à maior dose.

Observa-se dos resultados na Tabela 4.1, que a matriz, tanto para a amostra implantada com maior energia, quanto à implantada com maior dose, permanece praticamente inalterada ($a_{\text{GaAs}} = 5,6534 \text{ \AA}$), desde que, apenas variações da ordem de $10^{-4} \text{ \AA}$ são observadas. Entretanto, a camada sofre uma deformação tetragonal (já observada nas varreduras ω), aumentando o seu parâmetro de rede perpendicular em ambos os casos: energia ($5,6657 \text{ \AA}$) e dose ($5,6666 \text{ \AA}$). Não há indicação de variação do parâmetro de rede na direção paralela à interface camada/matriz.

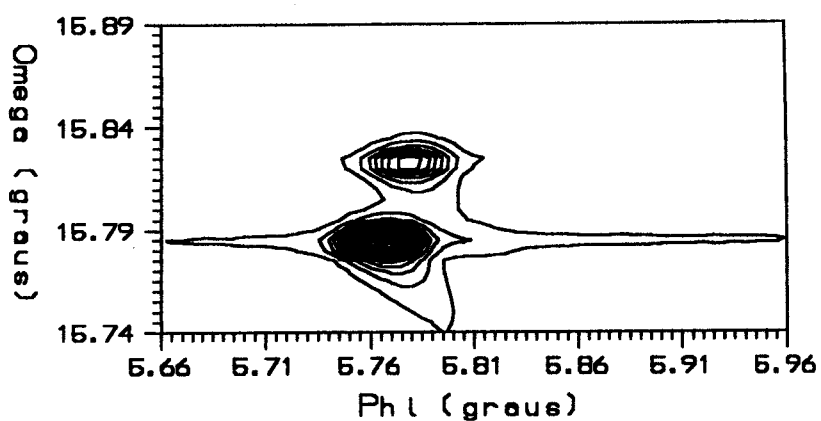
É importante notar, que apenas os picos medidos nas varreduras Renninger para a matriz foram utilizados nos resultados, pois ambos os picos, da camada ($I^{\text{energia}} = 1180 \text{ cps}$, $I^{\text{dose}} = 1252 \text{ cps}$) e da matriz ($I^{\text{energia}} = 2226 \text{ cps}$, $I^{\text{dose}} = 2139 \text{ cps}$) apresentam uma boa resolução. O pico correspondente à contribuição da matriz, medido na varredura Renninger para a camada implantada, embora observado, apresenta uma resolução muito baixa ($I^{\text{energia}} = 112 \text{ cps}$, $I^{\text{dose}} = 91 \text{ cps}$), quando comparada à anterior.

Tabela 4.1 - Resultados obtidos do programa de ajuste para as amostras implantadas à maior energia (S08B) e à maior dose (S01).

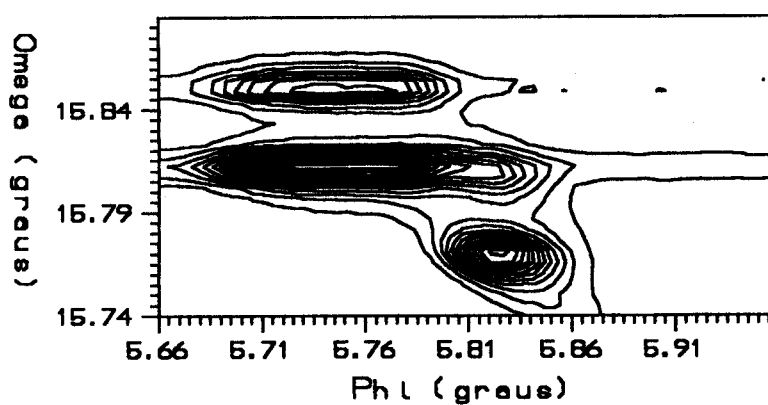
	S08B	S01
$a_{\text{matriz}} (\text{\AA})$	5,6534(3)	5,6533(3)
$b_{\text{matriz}} (\text{\AA})$	5,6534(3)	5,6533(3)
$c_{\text{matriz}} (\text{\AA})$	5,6534(3)	5,6534(3)
$a_{\text{camada}} (\text{\AA})$	5,6533(3)	5,6534(3)
$b_{\text{camada}} (\text{\AA})$	5,6533(3)	5,6534(3)
$c_{\text{camada}} (\text{\AA})$	5,6657(3)	5,6666(3)
η_b (seg. arco)	25 ± 2	26 ± 2
η_c (seg arco)	25 ± 2	26 ± 2

4.3 - VARREDURA $\omega:\phi$

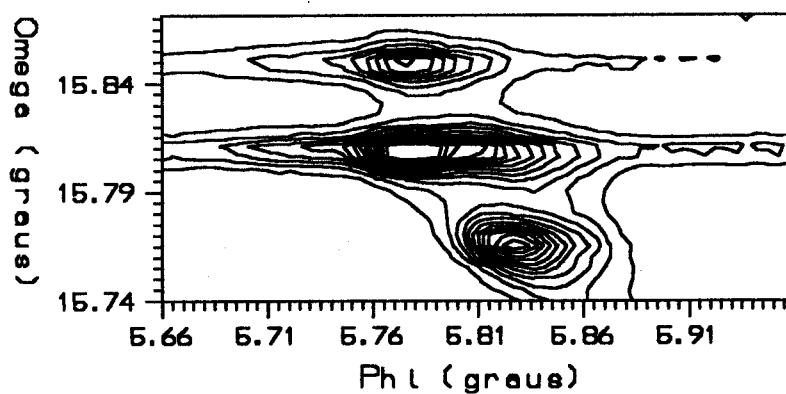
Na fig. 4.11, são apresentadas as curvas de isointensidade para três varreduras acopladas $\omega:\phi$, obtidas das amostras implantadas com energias 80, 120 e 160 keV. São utilizadas reflexões secundárias de superfície nas varreduras $\omega:\phi$, particularmente a $1\bar{1}1$, que destas, é a mais intensa e portanto será a utilizada para discussão. Na figura 4.11a, aparecem as contribuições do dubleto $K_{\alpha_{1,2}}$ ($\phi = 5,74^\circ$) para o caso de três feixes de superfície analisado na matriz. Esta figura, quando comparada com a fig. 2.6a, mostra também, uma pequena, mas visível contribuição, que deve corresponder (como ficará evidente a seguir), ao dubleto da camada implantada, em formação. É importante notar, que esta pequena contribuição não foi detectada na varredura ω (fig. 4.1), devido à pequena espessura da camada. Isto confirma a maior sensibilidade desta técnica para análise de superfície, pois a camada implantada neste caso ($E=80$ keV) tem espessura estimada de 750 Å, usando dados do programa TRIM89⁴⁹. Este programa é fundamental na implantação iônica, pois simula o perfil de tensão na amostra e o alcance projetado dos íons. As figs. 4.11b e 4.11c, mostram as curvas de isointensidade para as amostras implantadas a 120 e 160 keV, respectivamente. Pode-se observar que a contribuição k_{α_2} da camada aparece superposta à contribuição k_{α_1} da matriz em ambas as curvas, devido à tensão gerada nas amostras pelo processo de implantação. No entanto, a contribuição k_{α_1} da camada é claramente visível, exibindo uma forma circular, que se assemelha à curva de isointensidade para um cristal mosaico cinemático, como esperado. A simulação feita com o programa TRIM89, mostra que o alcance projetado para a amostra implantada com a energia de 120 keV foi $R_p = 469\text{Å}$ e aquela com a energia de 160 keV foi 621Å, que permite estimar as espessuras das camadas em 1000 Å e 1600 Å, respectivamente.



a)



b)



c)

Figura 4.11. Curvas de isointensidade para a varredura $\omega:\phi$ no caso de três-feixes de superfície 000 002 $1\bar{1}1$. Amostras: a)S10B, b)S09B e c)S08B

A fig. 4.12 mostra a vista tridimensional da varredura $\omega:\phi$ para a amostra de GaAs implantada com a maior dose ($15 \times 10^{14}/\text{cm}^2$), e energia de 80 keV. Embora se observe a evidente separação entre os dubletos $k_{\alpha 1,2}$ para o GaAs e a camada implantada através dos picos nesta representação, as informações são mais evidentes da análise das curvas de isointensidade, o que será feito a seguir

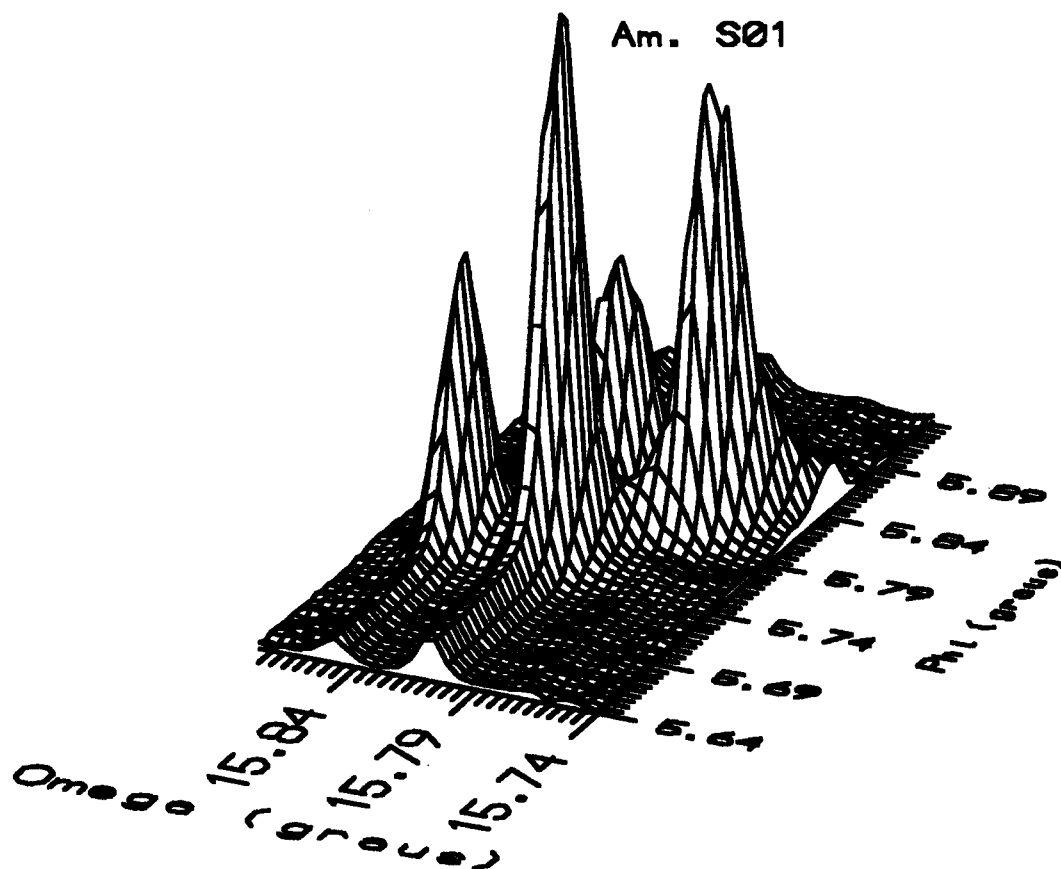
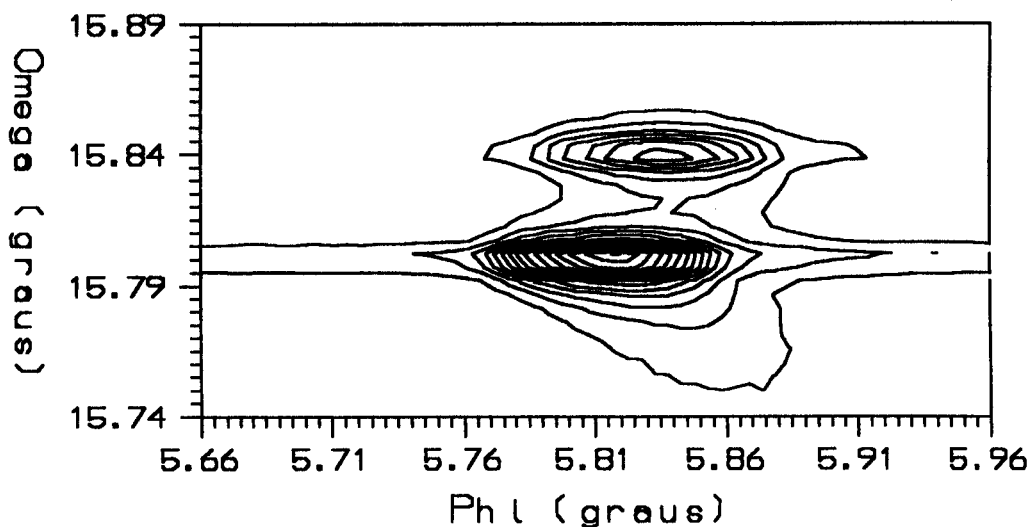


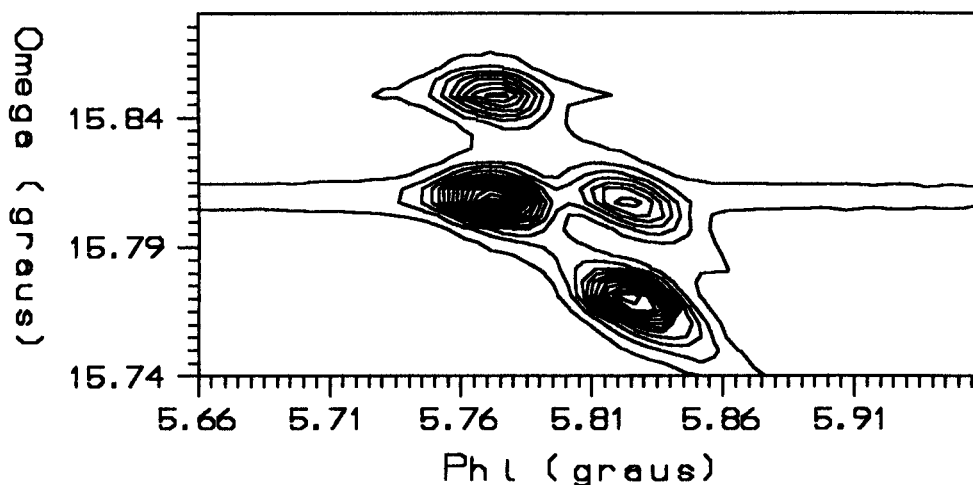
Figura 4.12. Vista tridimensional da varredura $\omega:\phi$ para a amostra de GaAs implantada a 80 keV, $15 \times 10^{14}/\text{cm}^2$.

Na fig. 4.13, são apresentadas as curvas de isointensidade da varredura $\omega:\phi$, para duas amostras implantadas com diferentes doses. Em a), mostra-se o resultado para a amostra S02, e pode-se também observar, a formação inicial da camada

implantada, através do alargamento direcionado observado nas curvas de isointensidade, resultado não detectado nas varreduras ω . Em b) são mostradas as curvas de isointensidade para a amostra S01, cuja vista tridimensional aparece na Fig. 4.12, e nota-se, como esperado dessa figura, que as contribuições dos dois dubletos estão presentes, e completamente discriminadas.



a)



b)

Figura 4.13. Curvas de isointensidade para a varredura $\omega:\phi$, no caso de três-feixes de superfície 000 002 $\bar{1}\bar{1}1$. Amostras: a) S02B ($6 \times 10^{14} \text{ Se}^+/\text{cm}^2$) e b) S01 ($15 \times 10^{14} \text{ Se}^+/\text{cm}^2$)

Isto ocorre, porque pelo modelo de amorfização no fundo da camada a altas doses, a matriz (GaAs), deve se apresentar com uma razoável perfeição cristalina, o que é realmente observado na fig. 4.13b, tanto no plano da superfície (ϕ), quanto perpendicularmente à superfície (ω). Por outro lado, como a energia é baixa (80 keV), a pequena espessura da camada implantada deve contribuir fortemente para tornar a camada mais imperfeita, pois os defeitos ficam limitados à espessura da camada, o que corresponde a uma maior FWHM em ω , que também é observada através do alargamento da contribuição nesta direção.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, a difração múltipla de raios-X foi utilizada pela primeira vez no estudo de semicondutores com implantação iônica⁴⁷, particularmente no estudo de defeitos superficiais em GaAs (001):Se⁷⁹.

As varreduras ω foram obtidas em um sistema de duplo cristal de alta resolução, implementado no LDRX/IFGW/UNICAMP, usando uma câmara topográfica de Lang. Cabe aqui frisar, que o eixo do detector nesse sistema também foi automatizado, e que durante este trabalho o sistema foi calibrado e testado, para passar a funcionar como um difratômetro de monocristais de alta resolução. Os resultados mostraram que para maiores energias de implantação, aumenta a tensão na camada implantada, que tende a amorfizar. Por outro lado, analisando a rede da matriz GaAs, observa-se que maiores energias, causam a minimização da densidade de defeitos na rede da matriz, pela formação da camada implantada. Com relação ao efeito da dose, o pico correspondente à contribuição da matriz GaAs torna-se menos intenso com o aumento da dose devido à densidade maior de defeitos na amostra e sua largura (FWHM) claramente diminui com o aumento da dose. O modelo utilizado de intensa amorfização já criada no fundo da camada, a altas doses, impedindo a formação de cascatas de defeitos explica o comportamento da largura.

As varreduras Renninger nas amostras implantadas permitem caracterizar a camada implantada, com a determinação dos parâmetros de rede paralelo à interface camada/matriz e da largura mosaico, utilizando o programa de DM híbrida. Além disso, os parâmetros correspondentes para a matriz são também verificados, através da simulação do perfil e da posição dos picos secundários de superfície, numa mesma varredura Renninger para a matriz. Embora a amostra implantada não represente realmente uma heteroestrutura, os resultados preliminares obtidos utilizando essa

simples analogia, mostram fatores de confiança calculados ponto a ponto nos picos, da ordem de 10%, que são bastante satisfatórios.

A aplicação da varredura $\omega:\phi$ com um caso de difração múltipla de 3-feixes de superfície, como uma técnica de caracterização de defeitos superficiais em semicondutores implantados é inédita. As curvas de isointensidade mostraram uma grande sensibilidade na detecção de variações superficiais nas amostras de GaAs implantadas a diferentes energias mesmo quando essas variações não foram observadas por varreduras ω (S10B). A sensibilidade da técnica mostrou-se também útil nas amostras implantadas com diferentes doses, cujos resultados foram mais marcantes. A análise das curvas de isointensidade para a amostra implantada com maior dose, permitiu confirmar o modelo de amorfização já mencionado. Além disso, o método permitiu observar claramente, que ambas as amostras (energia e dose), apresentam as curvas de isointensidade para as superfícies da matriz (GaAs), e da camada implantada, que podem ser explicadas pelos modelos de cristal quase perfeito, no primeiro caso, e mosaico cinemático, no outro.

Este estudo deve ser entendido como exploratório da técnica, que além de ser não destrutiva e não exigir um procedimento cuidadoso no trato das amostras, não se limita às amostras de GaAs implantadas com Se analisadas nesta primeira aplicação.

6. POSSÍVEIS EXTENSÕES DESTE TRABALHO

A partir dos resultados preliminares obtidos neste trabalho, pode-se prever como possíveis extensões:

i) analisar um conjunto maior de amostras com diferentes energias, por exemplo, no intervalo utilizado normalmente entre 120 a 400 keV, de forma a obter uma análise mais detalhada do comportamento das amostras implantadas com essas energias. Altas energias, produzindo uma penetração maior dos íons (maior alcance projetado), certamente proporcionarão um excelente estudo com as varreduras $\omega:\phi$;

ii) aplicar o mesmo raciocínio, ao caso de amostras implantadas com diferentes doses, inclusive para teste do modelo de amorfização proposto;

iii) adequar o programa de simulação da posição e perfil dos picos de 3-feixes de superfície nas varreduras Renninger, para permitir a análise de camadas implantadas a diferentes condições, que não sejam só energias e doses. O programa, apesar de proporcionar uma investigação com resolução muito boa, devido as bases do método, é de fácil utilização e está implementado para equipamento padrão PC/AT;

iv) utilizar a técnica de varredura $\omega:\phi$ na caracterização de heteroestruturas semicondutoras, pois o feixe de superfície deve fornecer informação não só dos defeitos superficiais na camada epitaxial, como também na superfície do substrato, que no fundo, se trata da interface. A primeira aplicação ao sistema InP/GaAs(100) está já em fase de conclusão⁴³.

7. REFERÊNCIAS

-
- ¹ H. Ryssel & I. Ruge, *Ion Implantation*, John Wiley & Sons (1986)
 - ² G. Dearnaley, J. H. Freeman, R. S. Nelson & J. Stephen, *Ion Implantation*, North-Holland Publishing Company (1973)
 - ³ M.G. Grimaldi,, B. M. Paine & M-A. Nicolet, *J. Appl. Phys.* **52**(6), 4038 (1981)
 - ⁴ D. K. Sadana, T. Sands & J. Washburn, *Appl. Phys. Lett.* **44**(6), 623 (1984)
 - ⁵ D. K. Sadana, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B7/8**, 375 (1985)
 - ⁶ W. J. Bartels, *J. Vac. Sci. Technol.* **B1**(2), 338 (1983)
 - ⁷ M. A. G. Halliwell, M. H. Lyons & M. H. Hill, *J. Crystal Growth* **68**, 523 (1984)
 - ⁸ M. Sacilotti, L. Horiuchi, J. Decobert, M. J. Brasil, L. P. Cardoso, P. Ossart & J. D. Ganière, *J. Appl. Phys.* **71**(1), 179 (1992)
 - ⁹ W. J. Bartels & W. Nijman, *J. Crystal Growth* **44**, 518 (1978)
 - ¹⁰ C. R. Wie, *J. Appl. Phys.* **66**(2), 985 (1989)
 - ¹¹ J. M. Sasaki, M. A. Hayashi, A. P. Pereira, S. L. Morelhão & L. P. Cardoso, *Anais do X Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, vol. I, 331 (1992)
 - ¹² F. Hauzenberger, W. Faschinger, P. Juza, A. Pesek, K. Lischka & H. Sitter, *Thin Solid Films* **225**, 265 (1993)
 - ¹³ W. J. Bartels, J. Hornstra & D. J. Lobeek, *Acta Cryst.* **A42**, 539 (1986)
 - ¹⁴ Y. Zou, P. Grodzinski, E.P. Menu, W. G. Jeong, P. D. Dapkus, J. J. Alwan & J. J. Coleman, *Appl. Phys. Lett.* **58**(6), 601 (1991)
 - ¹⁵ S. Bensoussan, C. Malgrange & M. Sauvage-Simkin, *J. Appl. Cryst.* **20**, 222 (1987)

-
- ¹⁶ S. L. Morelhão, C. Montes, J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, C. Campos & L. C. Kretly, *Anais do X Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, vol II, 1076 (1992)
- ¹⁷ B. C. Larson & J. F. Barhorst, *J. Appl. Phys.* **51**(6), 3181 (1980)
- ¹⁸ V. S. Speriosu, *J. Appl. Phys.*, **52**(10), 6094 (1981)
- ¹⁹ B. M. Paine & V. S. Speriosu, *J. Appl. Phys.* **62**(5), 1704 (1987)
- ²⁰ C. R. Wie, T. A. Tombrello & T. Vreeland Jr., *Phys. Rev. B* **33**, 4083 (1986)
- ²¹ A. Kozanecki, B. J. Sealy, R. Gwilliam & P. Kidd, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.*, **B80/81**, 798 (1993)
- ²² C. R. Wie, T. A. Tombrello & T. Vreeland Jr, *J. Appl. Phys.*, **59**(11), 3743 (1986)
- ²³ A. Pesek, P. Kastler, K. Lischka & L. Palmetshofer, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.*, **B80/81**, 569 (1993)
- ²⁴ S. L. Chang, *Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*, Springer Ser. Solid-State Sci., vol. 50, Springer-Verlag 1984
- ²⁵ M. Renninger, *Z. Kristallogr.* **106**, 141 (1937); *Naturwissenschaften* **25**, 43 (1937)
- ²⁶ E. Wagner, *Phys. Z.* **21**, 94 (1923)
- ²⁷ R. M. Moon & C. G. Shull, *Acta Cryst.* **17**, 805 (1964)
- ²⁸ S. Caticha-Ellis, *Acta Cryst.* **A25**, 666 (1969)
- ²⁹ C. B. R. Parente & S. Caticha-Ellis, *Jap. J. Appl. Phys.* **13**, 1501 (1974)
- ³⁰ C. B. R. Parente, V. L. Mazzochi, F. J. L. Pimentel, *J. Appl. Cryst.* **27**, 463 (1994)
- ³¹ C. A. B. Salles da Costa, L. P. Cardoso, V. L. Mazzochi & C. B. R. Parente, *J. Appl. Cryst.* **25**, 366 (1992)
- ³² C. A. B. Salles da Costa, L. P. Cardoso, V. L. Mazzochi & C. B. R. Parente, *Defect Control in Semiconductors*; vol. II, pp. 1535-1539. K. Sumino (ed.), Elsevier North-Holland, Amsterdam
- ³³ J. M. Sasaki, C. Campos & L. P. Cardoso, *Mat. Res. Soc., Symp. Proc.* **262**, 259 (1992)
- ³⁴ J. M. Sasaki, *Tese de Doutorado*, Instituto de Física Gleb Wataghin/UNICAMP, 1993.

-
- ³⁵ S. L. Morelhão, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki & M. M. G. de Carvalho, J. Appl. Phys. **70**(5), 2589 (1991)
- ³⁶ S. L. Morelhão & L. P. Cardoso, J. Appl. Phys. **73**(9), 4218 (1993)
- ³⁷ W. H. Zachariasen, *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*, Dover Publications Inc., 1967
- ³⁸ S. Takagi, Acta Cryst. **15**, 1311 (1962); J. Phys. Soc. Japan **26**, 1239 (1969)
- ³⁹ D. Taupin, Bull. Soc. Franç. Minér. Crist. **87**, 469 (1964)
- ⁴⁰ W. H. Zachariasen, Phys. Rev. Lett. **18**(6), 195 (1967); Acta Cryst. **23**, 558 (1967)
- ⁴¹ N. Kato, Acta Cryst. **A23**, 453 (1976); **A23** 458 (1976)
- ⁴² S. L. Morelhão, *Tese de Doutorado*, Instituto de Física Gleb Wataghi/UNICAMP 1994
- ⁴³ L. H. Avanci, S. L. Morelhão, L. P. Cardoso, F. Riesz, K. Rakennus & T. Hakkarainen, Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, vol I., 795 (1994)
- ⁴⁴ M.A. Hayashi, C. d'Andrade Souto, A.L.L. Ribeiro, A.P. Pereira, L.O.S. Ferreira, L.P. Cardoso. & J.M. Sasaki, Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, vol. II, 1447 (1994)
- ⁴⁵ J.M. Sasaki, A.P. Pereira, S.L. Morelhão, C.E.M. de Oliveira & L.P. Cardoso, Rev. Fís. Apl. e Instrum., **6**(2), 78 (1991).
- ⁴⁶ J. Ayers & J. Ladell, Phys. Rev. **A37**(7), 2404 (1988)
- ⁴⁷ M. A. Hayashi, L. H. Avanci, S. L. Morelhão, C. Campos, L. P. Cardoso, J. E. C. Queiroz, J. M. Sasaki & L. C. Kretly, Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, vol. I, 789 (1994)
- ⁴⁸ B.M. Paine & V.S. Speriosu, J. Appl. Phys., **62**(5), 1704 (1987)
- ⁴⁹ J. P. Biersack & L. G. Haggmark, Nucl. Instr. Methods Phys. Res., **174**, 257 (1980)