WAGNER WILSON FURTADO

SBI-IFUSP

305M810T1779

**EFEITO DO CARBONO NA
FORMAÇÃO DE DEFEITOS EM
SILÍCIO CZOCHRALSKI**

W. Furtado
Wagner Wilson Furtado

[Signature]

SÃO PAULO
1991

Defesa: 14/06/91

530.41

F992e

D

e.1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Furtado, Wagner Wilson

Efeito do carbono na formação de defeitos
em silício Czochralski. São Paulo, 1991.

Tese (Doutorado) - Universidade de São
Paulo. Instituto de Física. Departamento de
Física Experimental.

Área de Concentração: Física do Estado
Sólido

Orientador: Profª Dra. Vivian Stojanoff

Unitermos: 1.Silício-Cz; 2.Carbono; 3.Oxi-
gênio; 4.Espalhamento difuso.

USP/IF/SBI - 03/91

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

**EFEITO DO CARBONO NA
FORMAÇÃO DE DEFEITOS EM
SILÍCIO CZOCHRALSKI**

*Tese de doutoramento apresentada ao Instituto de
Física da Universidade de São Paulo*

Orientadora:
Profa. Dra. Vivian Stojanoff

SÃO PAULO

1991

Ao meu pai (in memoriam),
à minha mãe e
ao meu irmão André.

AGRADECIMENTOS

Desejo manifestar meus agradecimentos

- à Dra. Vivian Stojanoff pela orientação e incentivo durante todas as fases deste trabalho.
- à Dra. Márcia Fantini pelo estímulo e pelas importantes discussões em todo o decorrer deste trabalho.
- ao Dr. César Cusatis, da Universidade Federal do Paraná, pelas sugestões na montagem do difratômetro de duplo eixo.
- ao Dr. Sookap Hahn, da Siltec Silicon Co., pelo fornecimento das amostras e pelas medidas de espectroscopia de infravermelho.
- ao Dr. H. Oppolzer, da Siemens AG, por permitir a utilização do laboratório de microscopia eletrônica.
- ao Dr. Jorge Ivan Cisneros, da Universidade de Campinas, por permitir a utilização do equipamento de espectroscopia de infravermelho.
- aos membros do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP pelo corte e polimento químico das amostras.
- à Rita Tereza dos Santos pela preparação das amostras destinadas às medidas de espectroscopia de infravermelho.
- ao Douglas Anderson Pereira Bulla pelo coleguismo e pelas valiosas discussões no andamento deste trabalho.
- ao Sérgio Alexandre da Silva e ao Rubens Forcemo Dismar pela amizade e pela confecção precisa das peças utilizadas no difratômetro de duplo cristal.
- ao meu irmão André pelo excelente trabalho de digitação e pela amizade e compreensão durante toda esta jornada.

- ao pessoal técnico e administrativo do IFUSP em especial à Márcia Silvani pelo auxílio na impressão deste trabalho.

- aos colegas do grupo de cristalografia do IFUSP pela amizade e colaboração.

- à Universidade Federal de Goiás pelo investimento em minha formação e aos meus colegas do Departamento de Física pelo apoio e incentivo.

- ao CNPq e CAPES-PICD pelo apoio financeiro.

- e à todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

Página

<u>RESUMO</u>	i
---------------	---

<u>ABSTRACT</u>	ii
-----------------	----

<u>I - INTRODUÇÃO</u>	1
-----------------------	---

II - DEFEITOS EM SILÍCIO RELACIONADOS AO CARBONO E AO OXIGÊNIO.

1 - <u>A PRESENÇA DO CARBONO E DO OXIGÊNIO EM SILÍCIO</u>	5
2 - <u>TRATAMENTOS TÉRMICOS EM SILÍCIO</u>	11
2.1 - Os Doadores Térmicos (TD)	12
2.2 - Os Novos Doadores (ND)	23
2.3 - Os Novos Doadores Térmicos (NTD)	29

III - ESPALHAMENTO DIFUSO DE RAIOS-X

1 - <u>INTRODUÇÃO</u>	32
2 - <u>ESPALHAMENTO DIFUSO POR DEFEITOS PONTUAIS</u>	33
2.1 - Intensidade de Bragg	33
2.2 - Espalhamento para baixas concentrações	36
2.3 - O Espalhamento Huang	38
2.4 - Assimetrias no Espalhamento Difuso	40
3 - <u>ESPALHAMENTO DIFUSO POR AGREGADOS</u>	42
3.1 - Espalhamento Huang	44
3.2 - Espalhamento Stokes-Wilson	45

IV - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

1 - <u>O DIFRATÔMETRO DE DUPLO CRISTAL</u>	48
1.1 - Introdução	48
1.2 - Calibração e testes de estabilidade	55

2 - AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DOS DADOS	60
2.1 - Programa de controle - SC	60
2.2 - Programa de ajuste de máximo - Perfil4	62
2.3 - Programa gerador de arquivos - Perfil2	62
2.4 - Programa de análise dos dados - Perfil	63
3 - PERFIL DE LINHA	63
3.1 - Intensidade máxima de pico - I_p	63
3.2 - Intensidade máxima relativa - I_p/I_o	64
3.3 - Intensidade integrada - I_I	65
3.4 - Largura integral - B	65
3.5 - Largura à meia altura - $\beta_{1/2}$	65
4 - ESPALHAMENTO DIFUSO DE RAIOS-X	66
4.1 - Determinação de D_{cr}	67
4.2 - Determinação de R_o	68
4.3 - Determinação da natureza do defeito	71
5 - TOPOGRAFIA DE RAIOS-X	72
6 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	73
7 - ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHO	73

V - AMOSTRAS

1 - AMOSTRAS	75
2 - AMOSTRAS "COMO CRESCIDAS"	76
3 - AMOSTRAS SUBMETIDAS A TRATAMENTOS TÉRMICOS	77
3.1 - 450°C	78
3.2 - 650°C	79
3.3 - 450°C (tempo variável) + 650°C (96h)	80
3.4 - 450°C (64h) + 650°C (tempo variável)	81
3.5 - 550, 600, 700 e 750°C	82

VI - RESULTADOS E DISCUSSÃO

1 - AMOSTRAS "COMO CRESCIDAS"	86
2 - AMOSTRAS SUBMETIDAS A TRATAMENTOS TÉRMICOS	97
2.1 - 450°C	97
2.2 - 650°C	104
2.3 - 450°C (64h) + 650°C (tempo variável)	111
2.4 - 450°C (tempo variável) + 650°C (96h)	120
2.5 - Tratamento térmico preliminar a 450°C	129
2.5.1 - 550°C e 450°C + 550°C	129
2.5.2 - 600°C e 450°C + 600°C	134
2.5.2 - 650°C e 450°C + 650°C	139
2.5.2 - 700°C e 450°C + 700°C	144
2.5.2 - 750°C e 450°C + 750°C	149
3 - DISCUSSÃO E CONCLUSÃO	154
<u>CONCLUSÃO</u>	167
<u>REFERÊNCIAS</u>	169

RESUMO

Neste trabalho é estudado o efeito do carbono na formação de defeitos em silício Czochralski crescido na direção $\langle 100 \rangle$ em amostras submetidas a tratamentos térmicos variados. Medidas de espalhamento difuso de raios-X, espectroscopia de infravermelho, medidas de resistividade, topografia de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão mostraram que os defeitos nas amostras "como crescidas" podem ser relacionados com os microdefeitos tipo B. Tratamento térmico a 450°C mostrou a presença de vacâncias nas amostras com baixa concentração de carbono enquanto que nas amostras com alta concentração de carbono ocorre a inibição da formação dos doadores térmicos ("Thermal Donors - TD"). Os resultados confirmam os modelos de Newman e Mathiot para a geração dos TD. Para tratamento térmico a 650°C o carbono promove a formação de Novos Doadores ("New Donors - ND"). Os resultados mostram que estes defeitos são de natureza predominante de vacância e concordam com os modelos de geração que envolvem átomos de oxigênio substitucional. Os doadores observados a 550°C puderam ser relacionados aos Novos Doadores Térmicos ("New Thermal Donors - NTD") observados por Kamiura et al..

ABSTRACT

Effect of carbon concentration upon defect formation in oxygen rich Czochralski grown <100> silicon has been investigated by combining various furnace thermal anneals. Diffuse X-ray scattering, infrared spectroscopy, resistivity, x-ray topography, and transmission electron microscopy have shown that defects in as-grown samples could be related to the B swirls. 450°C anneals have shown the presence of vacancies in low carbon samples while high carbon concentration inhibited Thermal Donor (TD) formation. Our results confirm models by Newman and Mathiot for thermal donors generation. For 650°C anneals carbon promotes New Donors (ND) formation. Our results show that these defects are mainly vacancy in nature and agrees with the substitutional oxygen models proposed for these donors. Donor formation was observed at 550°C which could be related to New Thermal Donors (NTD) proposed by Kamiura et al..

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Atualmente cerca de 95% dos dispositivos semicondutores são construídos sobre silício. Isto implica em uma produção de mais de 5000 toneladas de silício monocristalino por ano (Zulehner, 1989). Aproximadamente 85% desta quantidade é crescida pela técnica Czochralski e 15% pelo método da Fusão Zonal. O silício crescido por Czochralski (Si-CZ) é utilizado principalmente na fabricação de circuitos integrados, memórias por exemplo. Já o silício crescido pelo método da Fusão Zonal (Si-FZ) é mais utilizado na fabricação de dispositivos de potência.

Apesar do crescimento de cristais cada vez mais perfeitos e de diâmetros maiores por um custo mais baixo, a presença de defeitos pontuais ou pequenos agregados destes defeitos ainda é um fator limitante para a fabricação de dispositivos com alto grau de integração. A influência destes defeitos sobre as propriedades físicas do cristal e conseqüentemente sobre a eficiência de dispositivos semicondutores ainda não está completamente determinada.

O aprimoramento das técnicas de crescimento, o uso de técnicas experimentais sofisticadas de caracterização juntamente com modelos teóricos, permitem o estudo desses defeitos quanto a sua estrutura e propriedades físicas. Porém, ainda não se sabe quais são os defeitos pontuais predominantes em equilíbrio térmico e quais os mecanismos de interação envolvidos. Estudos têm sido realizados com o objetivo de esclarecer estas questões e entender o efeito de dopantes propositais e de impurezas não propositais sobre estes mecanismos.

As impurezas propositais localizam-se, preferencialmente, em posições substitucionais na rede, tensionando-a e deformando-a. Estas impurezas dopantes são introduzidas durante o crescimento e o processo de difusão ainda não é bem compreendido. Informações sobre a sua distribuição em função da concentração e sobre a cinética de formação de precipitados ainda não são

suficientes para determinar completamente os mecanismos envolvidos (Hahn et al., 1988-a).

Nestes últimos anos o estudo da influência de impurezas, como o carbono e o oxigênio, incorporados não intencionalmente durante o crescimento, tem recebido especial atenção. Estas impurezas interagem com os defeitos pontuais intrínsecos (vacâncias e auto-intersticiais) e também afetam a difusão e solubilidade da impureza proposital (Davies, 1989).

A presença de átomos de oxigênio e de carbono em monocristais de silício está intimamente ligada ao método de crescimento. No método Czochralski a presença do oxigênio e do carbono se deve, essencialmente, ao cadinho de quartzo, aos aquecedores de grafite e ao silício policristalino de partida (Liaw, 1979 e Kolbesen, 1982), sendo o oxigênio a impureza predominante, apresentando-se em concentrações entre 5×10^{17} e $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (Spenke & Heywang, 1981; Elwele, 1981). Em cristais crescidos por Fusão Zonal a concentração de oxigênio é baixa e a de carbono devida somente ao silício policristalino de partida.

O átomo de oxigênio na rede do silício interrompe uma ligação Si-Si resultando uma configuração não linear Si-O-Si com o átomo de oxigênio em posição intersticial. Já o átomo de carbono ocupa, preferencialmente, uma posição substitucional.

FIGURA I.1 - Esquema do posicionamento do átomo de oxigênio intersticial e do átomo de carbono substitucional na rede do silício.

O oxigênio desempenha um papel fundamental durante o processo de fabricação de dispositivos, produzindo efeitos, algumas vezes, indesejáveis, como por exemplo a formação de doadores durante tratamentos térmicos (Kaiser, 1958; Kimerling, 1986; Gregorkiewicz & Bekman, 1989). O oxigênio pode ser responsável também, pela formação de precipitados, pela formação de discordâncias em regiões eletricamente ativas do dispositivo (Hawkins & Lavine, 1989) e pela deformação mecânica da amostra (Leroy & Plougonven, 1980). A presença do oxigênio, porém, pode apresentar aspectos positivos, como o aumento da resistência mecânica da amostra devido a redução na mobilidade de discordâncias já presentes no material (Sumino, 1981) e a absorção de impurezas (geralmente metálicas) induzidas por precipitados de oxigênio ou discordâncias por estes gerados (Tan et al., 1977).

O efeito de absorção de impurezas, denominado "gettering" forma zonas desprovidas de defeitos e devido a isto tem sido muito explorado no sentido de se conseguir dispositivos eletrônicos com maior desempenho e eficiência, através do controle de defeitos e/ou impurezas em sua região ativa (Rozgonyi & Pearce, 1978; Wen Lin & Pearce, 1980; Claeys et al., 1983; Ponce & Hahn, 1989; Gilles et al., 1990; Reiche, 1990).

O átomo de oxigênio na rede do silício apresenta atividade elétrica ao se submeter o cristal a tratamentos térmicos acima de 400°C. Estes doadores dividem-se em duas principais classes: os doadores térmicos ("Thermal Donors - TD"), gerados à temperatura em torno de 450°C, e os novos doadores ("New Donors - ND"), gerados na faixa de 600°C a 800°C.

O carbono é incorporado preferencialmente na posição substitucional e exerce influência de caráter deletério (Hill & Iseghem, 1977; Newman, 1986; Gösele, 1986; Londos, 1988; Drevinsky et al., 1989). Em particular, atua nos mecanismos de nucleação de defeitos e de impurezas. Estes mecanismos ainda não estão completamente definidos apesar dos diversos modelos existentes.

O objetivo deste trabalho é estudar alguns dos diferentes aspectos da nucleação de defeitos devido a presença de carbono e de oxigênio no silício crescido pelo método Czochralski.

Amostras dopadas com diferentes concentrações de carbono foram analisadas por métodos de difratometria de raios-X e espectroscopia de infravermelho. Outras técnicas como medidas elétricas, microscopia eletrônica de transmissão e topografia de raios-X também foram empregadas neste estudo.

A técnica de raios-X utilizada foi a análise de perfil de linha próximo à reflexões de Bragg. Para a análise do perfil de linha utilizou-se a teoria do espalhamento difuso de raios-X (EDRX). Esta técnica fornece diversas informações sobre defeitos pontuais e seus agregados, tais como: dimensão, natureza e localização na rede. Esta é uma técnica sensível a fracos campos de deformação permitindo o estudo de defeitos cujos tamanhos variam de defeitos pontuais a pequenos anéis de discordância.

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada na determinação da concentração de oxigênio intersticial e do carbono substitucional. Foi utilizada também na análise da cinética do surgimento de modos vibracionais relacionados ao carbono e ao oxigênio.

Para as medidas elétricas utilizou-se o método das quatro pontas na determinação da resistividade a qual se relaciona com a concentração de impurezas eletricamente ativas (doadores) através da curva de Irvin. A topografia de raios-X e a microscopia eletrônica de transmissão foram empregadas para verificar a presença de defeitos macroscópicos e de defeitos pontuais e seus agregados.

O desenvolvimento do trabalho é feito com a apresentação, no Capítulo 2, de um resumo das principais características observadas para a formação de defeitos devidos ao oxigênio e ao carbono. No capítulo 3 é apresentada a teoria do espalhamento difuso de raios-X. No capítulo 4 descrevem-se os arranjos experimentais e o equipamento utilizado para a obtenção dos diferentes resultados e no capítulo 5 são apresentadas as principais características das amostras. No capítulo 6 é feita a apresentação e discussão dos resultados.

CAPÍTULO II - DEFETOS EM SILÍCIO RELACIONADOS AO CARBONO E AO OXIGÊNIO

1 - A PRESENÇA DO CARBONO E DO OXIGÊNIO EM SILÍCIO

A presença de oxigênio e carbono em monocristais de silício está intimamente ligada ao método de crescimento. Duas técnicas utilizando a fase líquida apresentam alta qualidade e baixo custo no crescimento. São elas: Czochralski (CZ) e Fusão Zonal (FZ).

O princípio básico do crescimento de cristais de acordo com o método Czochralski (CZ) (Czochralski, 1917; Teal & Bühler, 1952) é mostrado na Figura II.1.

FIGURA II.1 - Esquema do crescimento de um cristal de silício pelo método Czochralski (Zulehner, 1989).

No método Czochralski o silício policristalino de partida é fundido em um cadinho de quartzo, através de aquecedores de grafite. O crescimento é feito colocando-se a semente em contato com o silício fundido e, então, puxando-a verticalmente, o silício líquido cristaliza-se na semente. Através do controle dos parâmetros de crescimento, tais como: velocidade de puxamento, velocidade de rotação, ambiente de crescimento, etc., controla-se a qualidade do cristal crescido.

O oxigênio provém, basicamente, do cadinho de quartzo, que em contato com o silício fundido se dissolve segundo a reação (Liaw, 1979):

Aproximadamente 1.5g de sílica por 1000g de silício fundido é dissolvida durante o crescimento, mas somente menos que 1% do oxigênio da sílica dissolvida é encontrado no cristal. Isto indica que a taxa de evaporação de SiO é muito alta (Zulehner, 1989).

A concentração máxima de oxigênio no silício é aproximadamente $2.0 \times 10^{18} \text{at/cm}^3$, com o átomo ocupando sítios intersticiais e causando com isto a expansão da rede (Figura I.1).

O carbono provém, basicamente, do silício policristalino de partida e deve-se, provavelmente, a reação (Claeys, 1981)

A contribuição dos aquecedores de grafite para a concentração de carbono no monocristal de silício pode ser minimizada através de um fluxo de argônio na câmara de crescimento. Este fluxo remove o SiO e o CO, evitando-se assim a redifusão do CO. Atualmente alguns fornos utilizam aquecedores de rádio frequência no lugar dos aquecedores de grafite.

A concentração máxima do carbono em silício é aproximadamente $5.0 \times 10^{17} \text{at/cm}^3$. O carbono ocupa sítios substitucionais na rede, podendo também

ocupar posições intersticiais (Baker et al., 1968). Em posição substitucional, o carbono provoca um decréscimo no parâmetro da rede na proporção direta de sua concentração (Figura I.1).

A técnica de Fusão Zonal (FZ) difere da Czochralski, principalmente, pela ausência do cadinho. O cristal de silício resultante difere do crescido por Czochralski quanto à concentração de oxigênio e impurezas. A concentração de carbono no silício crescido pelo método da Fusão Zonal (silício-FZ) é devida exclusivamente ao silício policristalino de partida. O crescimento é feito a partir de um tarugo de silício policristalino que se funde por radiofrequência. A semente fica em contato com a região fundida e o cristal de silício é formado pela movimentação do tarugo policristalino através desta fonte (Figura II.2).

FIGURA II.2 - Esquema do crescimento de um cristal de silício pelo método da Fusão Zonal (Zulehner, 1989)

A determinação e detecção da concentração de oxigênio intersticial e de carbono substitucional é usualmente feita por espectroscopia de infravermelho ("Infrared Spectroscopy - IR"), preferivelmente a baixa temperatura (Pajot, 1977). O limite mínimo de detecção de concentração de carbono é $2,5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^3$ (Newman & Bean, 1971; Endo et al., 1972). Através de estudos de absorção de IR, Kaiser, Keck e Lange (Kaiser et al., 1956) propuseram um modelo para a configuração da impureza de oxigênio isolada em silício. Neste modelo o oxigênio ocupa uma posição intersticial levemente deslocada do eixo $\langle 111 \rangle$ de ligação entre dois átomos de silício vizinhos na rede, produzindo uma compressão que tende a empurrá-los para fora de suas posições (Figura II.3).

FIGURA II.3 - Configuração do oxigênio intersticial em silício e as seis posições equivalentes em torno do eixo $\langle 111 \rangle$ (Gosele & Tan 1982).

A presença de oxigênio levaria ao rompimento da ligação Si-Si com a conseqüente formação de uma estrutura Si-O-Si onde o oxigênio poderia ocupar qualquer uma das 6 posições intersticiais equivalentes em torno do eixo $\langle 111 \rangle$

(Hrostowski & Alder, 1960; Pajot, 1967). Há três bandas na região do IR associadas ao oxigênio: 1205, 1106 e 515 cm^{-1} .

A banda em 1106 cm^{-1} , observada à temperatura ambiente, é a mais forte e é utilizada na determinação da concentração do oxigênio intersticial. É devida a uma vibração antissimétrica (Hrostowski & Kaiser, 1957) e confirma o modelo do defeito proposto por Kaiser, Keck e Lange (Figura II.4-a).

A banda em 515 cm^{-1} , mais fraca, também é observada a temperatura ambiente e recentes medidas de dicroísmo induzido por tensão, realizado por Stavola (1984), estabelecem que este modo vibracional é devido ao movimento simétrico de moléculas de Si-O-Si (Figura II.4-b).

FIGURA II.4 - Modos vibracionais da "molécula de defeito" Si-O-Si. a) ν_1 indica o movimento antissimétrico e b) ν_2 o simétrico.

A banda em 1205 cm^{-1} surge a temperaturas muito mais baixas e a sua relação com algum modo de vibração do átomo de oxigênio ainda não está bem determinada (Stavola, 1984).

Após o oxigênio, o carbono é a impureza mais estudada no silício, principalmente pela sua influência na precipitação do oxigênio. Entretanto, os processos envolvidos nas várias etapas de nucleação e estabilização destes precipitados são ainda motivos de controvérsia.

Os átomos de carbono têm massa menor que os átomos de silício e dão origem a modos vibracionais localizados. O ^{12}C apresenta um modo vibracional em 607 cm^{-1} , enquanto que os modos em 589 e 573 cm^{-1} são devidos ao ^{13}C e ^{14}C , respectivamente (Newman & Willis, 1965; Newman & Smith, 1969).

Modos vibracionais atribuídos a complexos CO foram observados por Newman e Smith (1969) em cristais de silício crescidos pelo método Czochralski em 570 , 640 e 690 cm^{-1} . A certeza destes modos serem referentes a complexos CO é devida ao fato de que quando ^{13}C está presente, estes modos vibracionais se deslocam para frequências mais baixas.

Irradiações com elétrons realizadas a baixa temperatura produzem defeitos que dão origem a duas novas linhas de absorção em 932 e 922 cm^{-1} (Whan, 1966; Vook & Stein, 1968). Usando amostras com ^{12}C e ^{13}C , observou-se que este defeito, denominado C(1), envolve um único átomo de carbono (Bean & Newman, 1970). Medidas de EPR mostraram que este carbono está ligado a um átomo de silício formando uma estrutura em forma de haltere cujo eixo está orientado ao longo do eixo cristalográfico $\langle 100 \rangle$ (Watkins & Brower, 1976). Os dois átomos estão localizados no espaço normalmente ocupado por um átomo da rede com o silício emparelhado ao carbono. A 300K este centro desaparece dando origem a um centro C(2) para o qual ainda não foram observados modos locais de vibração e cuja estrutura é definida como sendo $\text{C}_s\text{-Si}_i\text{-C}_s$ (O'Donnell et al., 1983). Um outro tipo de defeito, C(3), também produzido por irradiação de elétrons, dá origem a linhas de absorção em 865 e 1115 cm^{-1} . A estrutura deste defeito envolve um par $\text{C}_i\text{-O}_i$ ligados a dois átomos de silício da rede (Newman & Bean, 1971).

Sob efeito de tratamentos térmicos ocorre a formação de precipitados de átomos de oxigênio. Para acomodar este aumento local de volume, devido ao volume molar do SiO_2 ser 2,2 vezes maior que o do silício (Tiller et al., 1986), a formação de SiO_x requer a presença de um volume livre para minimizar a deformação. Para isto, ocorre a formação de um átomo de silício auto-intersticial (Si_i) para cada dois átomos de oxigênio incorporados ao precipitado (Bullough & Newman, 1970). Os auto-intersticiais em supersaturação aglomeram-se formando falhas de empilhamento ("Stacking Faults - SF") ou anéis de discordâncias (Patel, 1977; Gösele & Tan, 1982; Bourret et al., 1984).

Com a presença de carbono em alta concentração pode ocorrer também uma precipitação dos auto-intersticiais com a formação de carbeto de silício (SiC). Com isto o processo de precipitação do oxigênio é facilitado através do armadilhamento dos átomos de silício auto-intersticial por átomos de carbono. A precipitação de oxigênio coloca o material em compressão enquanto que a formação de complexos SiC leva-o à relaxação. Portanto, o direto acoplamento dessas duas reações leva a uma redução total das tensões no "bulk", como observado por medidas de topografia de raios-X (Hahn et al., 1988a). Uma comprovação deste fenômeno foi a observação da formação de partículas de SiC em torno de linhas de discordâncias onde partículas de SiO₂ nuclearam (Newman, 1960). Um processo alternativo é a formação simples de aglomerados de átomos de carbono sem a formação de SiC. Ambos os processos levam a uma contração local de volume em torno de um volume atômico para cada átomo de carbono incorporado. Isto explica por que se observa um aumento na variação do oxigênio intersticial quando a concentração do carbono substitucional aumenta.

A presença de SiC e aglomerados de CO foi observada por espectroscopia de infravermelho em amostras sujeitas a tratamento térmico. O carbeto de silício precipitado apresenta uma banda bastante larga em 820 cm⁻¹. Entretanto, Hahn et al. (1988a) observaram uma banda larga em 850 cm⁻¹ e, baseado na proximidade com o pico em 820 cm⁻¹, concluíram que esta banda é associada a complexos SiC. A absorção devida a aglomerados de CO foi observada em 589, 640 e 690 cm⁻¹. Este sinal foi associado à fração de carbono transferida para sítios intersticiais, devido à similaridade destas linhas de absorção com a produzida por silício irradiado (Bean e Newman, 1972).

2 - TRATAMENTOS TÉRMICOS EM SILÍCIO

O oxigênio quando incorporado ao silício apresenta-se eletricamente inativo (Kaiser et al., 1956; Corbett et al., 1964; Stavola, 1984; Gomes, 1985). Ao se fazer tratamentos térmicos acima de 400°C observa-se a formação de doadores que se dividem em duas classes: doadores térmicos ("Thermal Donors - TD"), gerados à temperaturas em torno de 450°C (Fuller et al., 1954; Gösele & Tan, 1982; Bourret

et al., 1984) e os gerados na faixa de 600 a 800°C (Capper et al., 1977; Grinshtein et al., 1978; Kanamori & Kanamori, 1979; Tajima et al., 1980; Schmalz et al., 1984; Samidayar et al., 1985) denominados novos doadores ("New Donors - ND") para diferenciá-los dos primeiros. Mais recentemente, outros dois tipos de doadores foram observados. Um, denominado doador de deformação ("Deformation Donors - DD"), tem origem na deformação plástica do silício à altas temperaturas (Eremenko et al., 1977; Koguchi et al. 1982). O outro, denominado novo doador térmico ("New Thermal Donors - NTD"), foi observado em silício CZ tratado por longos intervalos de tempo a 450°C (Kamiura et al., 1989a e b; Kamiura et al., 1990).

2.1 - Os Doadores Térmicos (TD)

Os doadores térmicos (TD) têm sido muito estudados desde sua descoberta por Fuller et al. (1954) através de várias técnicas experimentais, tais como medidas de resistividade elétrica (Fuller & Logan, 1957; Kaiser et al., 1958; Helmreich & Sirtl, 1977; Wruck & Gaworzewski, 1979; Oehrlein et al., 1985), efeito Hall (Morin et al., 1954; Gaworzewski & Schmalz, 1979; Keller, 1984), fotoluminescência (Nakayama et al., 1980; Tajima et al., 1980; Magnea et al., 1984; Weber & Queisser, 1986), absorção no infravermelho (Hrostowski & Kaiser, 1958; Wruck & Gaworzewski, 1979; Tempelhoff et al., 1979; Pajot et al., 1983; Stavola, 1986; Wagner, 1986), ressonância paramagnética eletrônica ("Electron Paramagnetic Resonance - EPR") (Graff et al., 1977; Pajot et al., 1983; Gregorkiewicz et al., 1987; Bekman et al., 1987), espectroscopia de níveis profundos ("Deep Level Transient Spectroscopy - DLTS") (Kimerling & Benton, 1981; Keller, 1984; Henry et al., 1986), ENDOR ("Electron Nuclear Double Resonance") (Wezep et al., 1986; Michel et al., 1988a), Microscopia Eletrônica (Bender et al., 1983; Hahn et al., 1988-a; Newman, 1990) e teoricamente (DeLeo et al., 1985; Snyder & Corbett, 1986; Schrems et al., 1990).

Estes defeitos produzidos no intervalo de temperatura de 300 a 500°C, como consequência da aglomeração de átomos de oxigênio, são doadores duplos (Wruck, 1979; Pajot et al., 1983). Observou-se que a atividade doadora do

aglomerado é destruída por recozimento em temperaturas acima de 500°C (Gaworzewski & Schmalz, 1979; Benton et al., 1983).

A concentração dos TD, relacionada com a resistividade através da curva de Irvin (Sze & Irvin, 1966), aumenta com o aumento do tempo de tratamento térmico (Cazcarra & Zunino, 1980) e finalmente estabiliza em valores dependentes da concentração inicial de oxigênio. Se esta é alta o suficiente, as amostras mudam de tipo-p para tipo-n, como observado por Fuller et al. (1954).

Medidas de espectroscopia de infravermelho mostram nove tipos de TD (Bean & Newman, 1972; Wruck & Gaworzewski, 1979; Wagner, 1986). Os níveis de energia são sucessivos e rasos com separação variando de 1,6 a 6 meV (Pajot et al., 1983; Öder & Wagner, 1983; Suezawa et al., 1983). O principal impedimento para uma determinação experimental da estrutura do oxigênio doador deriva deste seu caráter raso (Stavola, 1986).

Quanto à estrutura dos doadores térmicos, medidas de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução ("High Resolution Transmission Electron Microscopy - HRTEM") mostraram a presença de defeitos em formato de tiras ("ribbon-like defects") ou em formas de longos cilindros ("rod-like defects - RLD"). Estes defeitos formados após longos recozimentos entre 450-650°C foram identificados como fitas de coesita que é uma forma de SiO₂ a alta pressão (Zoltai & Buerger, 1959). Atualmente, uma nova interpretação dos resultados discute a formação destes defeitos pela condensação de átomos de silício auto-intersticial (Bourret, 1987; Reiche & Reichel, 1989). Vários outros grupos sugerem que a família de complexos de átomos de oxigênio doadores são estruturas em formato de cadeias ("chain-like defects") estendidas ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ (Bourret, 1986). Medidas de ENDOR determinaram a presença de quatro átomos de oxigênio orientados na direção $\langle 111 \rangle$ a partir do centro do núcleo do defeito e um átomo de silício ao longo do eixo $\langle 100 \rangle$ do defeito (Michel et al., 1988b).

A espécie doadora dominante foi identificada por EPR (Bemski, 1959; Muller et al., 1978; Suezawa et al., 1983) e apresenta simetria do grupo pontual mm2 (ou C_{2v}). Medidas de DLTS em conexão com medidas de tensão uniaxial (Henry et al., 1984) identificaram um dos níveis doadores com simetria

tetragonal D_{2d} . Já medidas semelhantes feitas por Benton et al. (1985) confirmam a simetria C_{2v} .

Kaiser e outros (Kaiser, 1957; Fuller & Logan, 1957; Kaiser et al., 1958) observaram que a taxa inicial de formação do TD é proporcional à 4ª potência da concentração inicial de oxigênio intersticial, $[O_i]_{\text{inicial}}^4$. Estudos mais recentes (Cazcarra & Zunino, 1980; Oehrlein et al., 1985) concluem que esta dependência é melhor descrita por uma potência entre 3 e 4, pelo menos para tempos de tratamento térmico até 100h.

Kaiser observou também que impurezas de oxigênio intersticial presentes nas amostras tornam-se móveis na faixa de temperatura em torno de 450°C e passam a formar pequenos aglomerados. A dependência com a quarta potência foi inicialmente tomada como evidência de que quatro átomos de oxigênio intersticial, difundidos juntos, formavam um complexo estável identificado como único centro doador. Estes grandes complexos, entretanto, não eram eletricamente ativos (Kaiser et al., 1958) o que fez com que muitos pesquisadores descartassem esta possibilidade.

Assumindo que a formação dos doadores térmicos é a única reação envolvendo átomos de oxigênio, Goth et al. (1989) relacionaram as mudanças na concentração de oxigênio intersticial com a resistividade e com isto calcularam o número médio de átomos de oxigênio por complexo doador. O valor está entre 20 e 400 átomos de oxigênio por doador. Resultados de várias investigações mostram que estes doadores consistem de pequenas unidades SiO ou Si_2O (Newman, 1985; Kamiura et al., 1987) o que indica que o oxigênio também toma parte em outros processos que não a formação de doadores térmicos. A principal reação parece ser o crescimento de óxidos de precipitados eletricamente inativos, enquanto que a formação de espécies eletricamente ativas é somente um efeito lateral.

O principal problema no estudo da cinética desses doadores é a taxa de difusão do oxigênio intersticial. Para os modelos que envolvem aglomeração de átomos de oxigênio intersticial na formação dos doadores térmicos, a concentração medida requer uma difusividade a qual é um fator de 10 a 10^4 vezes maior que os valores aceitos (Helmreich & Sirtl, 1977; Ourmazd et al., 1984; Newman &

Claybourn, 1988). A evidência para este aumento não é conveniente e nenhum mecanismo foi proposto (Newman, 1990).

Carbono e seus complexos não desempenham nenhum papel ativo na formação dos doadores térmicos, entretanto, a presença do carbono em alta concentração, acima de aproximadamente 10^{17} at/cm³, inibe a formação dos doadores térmicos (Bean & Newman, 1972; Helmreich e Sirtl, 1977).

A maior parte dos dados experimentais mais antigos pode ser explicada pelo modelo proposto por Kaiser, Frish e Reiss (KFR) (Kaiser et al., 1958). Neste modelo a taxa inicial de formação dos doadores térmicos é proporcional à quarta potência da concentração inicial de oxigênio presente no material (Kaiser, 1957), indicando a formação de um aglomerado envolvendo quatro átomos de oxigênio (SiO₄). O modelo supõe que a unidade SiO₄ é eletricamente ativa e que a adição de um quinto átomo de oxigênio acaba com esta atividade, apesar de não haver razão evidente para que um agrupamento de quatro átomos de oxigênio apresente atividade doadora. Gomes (1985) verifica que complexos envolvendo 4 átomos de oxigênio intersticial (SiO₄), julgados serem os mais prováveis candidatos a esses doadores térmicos, não exibem atividade doadora como normalmente postulado. Esta conclusão foi baseada em resultados de cálculo da estrutura eletrônica de complexos envolvendo quatro átomos de oxigênio em 4 configurações diferentes, duas delas em simetria T_d e as outras duas em D_{2d}.

Já os dados experimentais mais recentes (Pajot et al., 1983; Newman et al., 1983; Oehrlein, 1983) não podem ser explicados pelo modelo KFR, levando vários autores (Helmreich & Sirtl, 1977; Gösele & Tan, 1982; Pajot et al., 1983; Newman et al., 1983; Oehrlein, 1983; Henry et al., 1984; DeLeo et al., 1984; Keller, 1984; Ourmazd et al., 1984; Newman, 1985; Snyder & Corbett, 1985; Borenstein et al., 1986; Mathiot, 1987; Michel et al., 1988a; Gregorkiewicz & Bekman, 1989;) a proporem novos modelos e estruturas para os doadores térmicos, apesar de modelos recentes como o de Henry, Farmer e Meese (HFM) (1984) baseado em DLTS em conexão com tensão uniaxial manter ainda a idéia de aglomerados contendo quatro átomos de oxigênio intersticial.

Dentre os modelos e estruturas propostos, podemos classificá-los, segundo Bourret (1985), em três classes.

1 - Modelos baseados em oxigênio molecular.

O modelo de Gösele e Tan (1982) propõe que o centro doador seja um complexo O_4 formado através da rápida difusão de moléculas de O_2 . Este modelo explica as cinéticas experimentais mas implica numa difusividade do O_2 fisicamente não realista à baixas temperaturas e supõe que a adição de um quinto átomo de oxigênio destrói a atividade doadora do centro, como no modelo KFR.

No modelo de Henry, Farmer e Meese (1984), também é suposta a rápida difusão do O_2 . A configuração mais provável, segundo os autores, é a ilustrada na Figura II.5 onde o átomo de silício central tem as ligações entre os primeiros vizinhos enfraquecidas devido à presença dos quatro átomos de oxigênio. O caráter doador surge da interação entre os orbitais "quase" flutuantes na primeira vizinhança do silício.

○ Silício

● Oxigênio

FIGURA II.5 - Modelo proposto por Henry, Farmer e Meese para os TD em silício com a formação da molécula SiO_4 .

Ambos os modelos não explicam o fato dos doadores térmicos serem compostos de pelo menos nove espécies diferentes de doadores duplos rasos.

2 - Modelos baseados em oxigênio substitucional.

No modelo de Helmreich e Sirtl (1977) é proposto que os doadores térmicos sejam formados por difusão de vacâncias em direção aos átomos de oxigênio intersticial deslocando-os para posições substitucionais e formando, posteriormente, complexos O-V (tipo centro A). A atividade doadora neste caso é explicada (Singh et al., 1983; Fazzio et al., 1983; DeLeo et al., 1984), o que não ocorre nem com a cinética de formação nem com a multiplicidade dos níveis. Entretanto, Kimmerling e Benton (1981) observaram que a introdução de vacâncias adicionais, por irradiação com elétrons, não aumenta a concentração dos TD, o que contradiz a participação de vacâncias na nucleação deste doadores.

DeLeo, Fowler e Watkins (1984) sugerem que o átomo de oxigênio possa ocupar uma posição substitucional, quando na presença de forte tensão compressiva, comportando-se como um doador duplo. Esta tensão pode ser provocada por um aglomerado de átomos de oxigênio intersticial entre os átomos de silício. A multiplicidade dos níveis seria devida à presença, em números diferentes, de átomos de oxigênio intersticial.

No modelo de Keller (1984) o doador térmico é a molécula de SiO_4 . O modelo estrutural consiste de um átomo de oxigênio substitucional, O_s^{++} , com mais três átomos de oxigênio na suas vizinhanças ligados, um a um, a dois átomos de silício vizinhos formando estruturas Si-O-Si (Figura II.6). O caráter de doador duplo origina-se do O_s^{++} e a multiplicidade dos níveis deve-se às diferentes maneiras de introduzir os átomos de oxigênio intersticial em relação ao oxigênio substitucional central. O ponto fraco deste modelo está justamente na explicação da multiplicidade, pois Compain (1982) e Oehrlein et al. (1985) mostraram que o número médio de átomos de oxigênio por doador térmico varia durante o tempo de recozimento sem afetar a atividade doadora.

FIGURA II.6 - Uma das configurações propostas por Keller para os TD em silício. O complexo contém um átomo de oxigênio substitucional duas vezes ionizado mais três átomos de oxigênio intersticial (adaptado de Gomes, 1985).

3 - Modelos baseados no oxigênio intersticial e/ou no silício intersticial.

No modelo de Pajot, Compain, Lerouelle e Clerjaud (1983) a multiplicidade está associada a diferentes valores de n para o complexo intersticial $(\text{SiO})_n$. A cada valor n associa-se um nível de energia diferente para o par ativo $(\text{SiO})_i$. A molécula de $(\text{SiO})_i$ é mais móvel que o oxigênio e explica a aparente alta mobilidade deste átomo.

Newman, Oates e Livingston (1983) confirmam a alta mobilidade das moléculas $(\text{SiO})_i$ e explicam a origem dos átomos de silício intersticial como sendo devida aos precipitados de SiO_x formados durante os tratamentos térmicos. Para cada dois átomos de oxigênio incorporados ao precipitado, um átomo de silício auto

intersticial é formado. Este autores observaram também que durante o processo de agregação de átomos de oxigênio, átomos de carbono desaparecem de seus sítios substitucionais. Estes átomos, possivelmente, formam complexos estáveis do tipo $C-O-Si_i$ que não apresentam atividade doadora. Este modelo necessita de uma confirmação quantitativa e um modelo estrutural mais detalhado.

Oehrlein (1983) reviu a cinética de formação dos doadores térmicos e, baseado em medidas efetuadas por Cazcarra e Zunino (1980), concluiu que são os complexos SiO_3 e não os SiO_4 as espécies dominantes para tempos de tratamentos térmicos de até 100 horas. Uma proposta especulativa do autor para a estrutura de um complexo SiO_3 é um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de silício de vértices opostos de uma face do cubo (como no centro A). Os dois átomos de silício da face oposta se ligariam a dois átomos de oxigênio ligados ao átomo de silício que se encontra levemente deslocado de sua posição central (Figura II.7) . A "molécula" formada por este silício ligado aos dois átomos de oxigênio intersticial poderia estar duplamente ionizada conferindo à estrutura um caráter de doador duplo.

FIGURA II.7 - Modelo proposto por Oehrlein para os TD em silício.

Stavola e Snyder (1981) propuseram um modelo de aglomerados moleculares contendo átomos de oxigênio intersticial dispostos segundo uma configuração denominada, por eles, de YLID de silício-oxigênio. O modelo proposto para os TD incorporaria o YLID de Si-O estabilizado pela presença de átomos adicionais de oxigênio intersticial (Figura II.8).

FIGURA II.8 - Modelos propostos por Stavola e Snyder para a) configuração "YLID" de silício-oxigênio neutra e b) configuração "YLID" acrescida de dois átomos de oxigênio intersticial como possível doador térmico em silício (adaptado de Gomes, 1985).

Ourmazd, Schröter e Bourret (OSB) (1984) foram os primeiros que tentaram incorporar simultaneamente dados de estrutura, atividade elétrica e cinética de formação em um modelo. Neste modelo o doador térmico seria formado por um aglomerado de oxigênio com um átomo de silício no centro puxado para uma posição quase intersticial ao longo da direção $\langle 011 \rangle$ (Figura II.9). A multiplicidade dos níveis deve-se à adição de átomos de oxigênio intersticial ao aglomerado, e a atividade doadora à dois elétrons delocalizados do silício. A atividade doadora é destruída pela emissão do silício intersticial. Entretanto, cálculos da energia de ionização do orbital livre realizado por Snyder e Corbett

(1985) e medidas de ENDOR não apresentaram nenhum sinal devido ao silício central semi-intersticial (Michel et al., 1988a).

FIGURA II.9 - Uma das configurações propostas por OSB para os TD em silício. O silício hachurado é o responsável pela atividade doadora (adaptado de Gomes, 1985)

Borenstein, Peak e Corbett (1986), propuseram um modelo em que a formação dos doadores térmicos é explicada, também, pela formação de uma família de aglomerados de oxigênio. Cada espécie doadora seria formada pela incorporação de um número crescente de átomos de oxigênio o que implicaria em um aumento do coeficiente de difusão em várias ordens de grandeza. Este modelo difere dos modelos KFR e OSB no fato de que não propõe uma estrutura para cada espécie doadora e que o ajuste da cinética mantém a taxa constante para a reação de formação do doador térmico.

Newman (1985 e 1986) sugeriu que átomos de silício auto-intersticial (Si_i), formados com a precipitação de átomos de oxigênio, agregam-se para produzir espécies doadoras eletricamente ativas. Os átomos de Si_i podem ser armadilhados em algum outro sítio talvez sobre dímeros ou trímeros de oxigênio. Neste caso a constante de difusão do oxigênio deve ser aumentada apenas por um fator 10, pois a quantidade de átomos de oxigênio do defeito é pequena (Newman, 1990).

O modelo de Mathiot (1987) é baseado na agregação de átomos de silício auto-intersticial (Si_i) formados durante diversos estágios de precipitação do oxigênio. O primeiro estágio da precipitação do oxigênio envolve a formação de complexos O_2 com a liberação de um átomo Si_i como no modelo de Newman (1985 e 1986). De acordo com Jastrzebski et al. (1982) o átomo de oxigênio não é encontrado somente em sítios intersticiais isolados, mas também existe em forma de pequenos complexos não detectáveis por espectroscopia de infravermelho. Para Mathiot, alguns desses complexos atuam como centros nucleadores de átomos de Si_i e constituem o núcleo dos doadores térmicos. Este núcleo deveria ser formado por complexos O_3 para que fosse mantido o grupo de simetria pontual observado para estes doadores. A multiplicidade dos doadores térmicos seria obtida pela incorporação seqüencial de átomos de Si_i . Entretanto medidas de dicroísmo indicam que os átomos de oxigênio intersticial e de Si_i não se ligam facilmente a temperaturas maiores que 300°C (Oates et al., 1985). Isto está de acordo com Brelot (1972) que, através da medida da energia de ligação, observou a quebra da ligação $\text{Si}_i\text{-O}_i$ a 80°C em minutos.

Michel, Meilwes, Niklas e Spaeth (1988b) propuseram um modelo para o centro do doador térmico baseado em medidas de ENDOR do O^{17} e Si^{29} . Neste modelo um átomo de silício é deslocado ao longo de um eixo $\langle 001 \rangle$ de sua posição inicial para o sítio tetraédrico intersticial mais próximo. As quatro ligações pendentes ("dangling bonds"), resultantes da vacância, são preenchidas por quatro átomos de oxigênio (Fig. II.10). Snyder et al. (1988) utilizando MINDO/3 ("molecular cluster calculations") observaram ser a probabilidade do átomo de Si_i retornar à vacância muito grande. Portanto, apesar desta estrutura apresentar um estado doador no gap do silício, este sistema não é um provável candidato para o centro doador térmico a 450°C .

FIGURA II.10 - a) Vista ao longo do eixo $\langle 001 \rangle$ do núcleo do defeito contendo quatro átomos de oxigênio. b) Núcleo do doador térmico. Os quatro átomos de oxigênio ocupam um sítio substitucional (Michel et al., 1988b).

Vários outros modelos foram propostos, mas ainda há muita discussão em relação ao modelo ideal que explique todas as observações experimentais e que esteja de acordo com os trabalhos teóricos. Todos os modelos, entretanto, são unânimes quanto à influência da história térmica da amostra na formação destes doadores.

2-2 - Os Novos Doadores (ND)

Na indústria de dispositivos eletrônicos, tratamentos térmicos curtos de 30 minutos realizados a 650°C são convencionalmente empregados para aniquilar TD. Tajima et al., (1978 e 1980) observaram que um tratamento térmico em 15 minutos a 650°C aniquila os TD e recupera o pico de fotoluminescência a níveis das intensidades medidas nas amostras "como crescidas".

Durante tratamentos térmicos realizados em intervalos de tempo maiores (acima de 16h) surge um outro tipo de doador térmico, os novos doadores ("New Donors - ND"), como foram nomeados por Kanamori e Kanamori (1979). As primeiras observações feitas em relação à formação de ND em silício-CZ foram realizadas por Capper et al. (1977).

Kanamori e Kanamori (1979) observaram que, em amostras tratadas termicamente no intervalo de 550 a 800°C, ND são gerados tanto em silício tipo-p quanto em tipo-n, apesar da maior concentração surgir em amostras tipo-p. Observaram também que em lâminas tipo-p não ocorre mudança de resistividade para tipo-n, como nos tratamentos térmicos em torno de 450°C, como observado por Fuller et al. (1954).

Quanto à estrutura dos ND, Tempelhoff et al. (1979) encontraram que cristais tratados termicamente a 650°C produzem espectros de infravermelho característicos de óxido de silício amorfo ($\alpha\text{-SiO}_x$). Através de microscopia eletrônica de transmissão não observaram nenhum defeito em cristais tratados termicamente a 450°C, entretanto em cristais tratados a 630°C foram observados, em alta concentração ($2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$) (Yasutake et al., 1982), RLD de alguns μm localizados nas 6 direções $\langle 110 \rangle$. Em recozimentos a 780°C surgiram também anéis de discordâncias tipo dipolo ("dipole-like") com direção $\langle 110 \rangle$ e também pequenos precipitados (com diâmetro de 600Å) cuja identificação, exceto pelo caráter intersticial, não pode ser feita por microscopia eletrônica. Em recozimentos a 750°C por 3h RLD são esparsamente observados e após 10h já surgem anéis perfeitos. Em 100h os RLD desaparecem permanecendo somente anéis de discordâncias dipolares e pequenos precipitados. Determinou-se que para tratamentos térmicos a baixas temperaturas (400-750°C) a precipitação do oxigênio leva à formação de $\alpha\text{-SiO}_x$ os quais com aumento da temperatura transformam-se em $\alpha\text{-SiO}_2$, acompanhados do aparecimento de RLD iniciando a formação de anéis de discordâncias.

Bender et al. (1983) também observaram RLD e pequenos precipitados, em amostras tratadas termicamente entre 650-700°C, por medidas de "High Voltage Electron Microscopy" (HVEM), mas não resolveram a exata natureza e a estrutura atômica dos RLD bem como seu mecanismo de formação.

Bourret et al. (1984) através de medidas de microscopia eletrônica de baixa resolução observaram, em amostras recozidas a 650°C durante 5 dias, defeitos na direção $\langle 110 \rangle$ com comprimento de alguns μm (coesita) e também microdefeitos em alta densidade com diâmetros médios de aproximadamente 2 nm. Observaram também com HREM pequenos precipitados (diâmetro de aproximadamente 0.5 nm) de forma mais ou menos circular em grande quantidade. Propuseram que o agente nucleador para a formação da coesita é um complexo de oxigênio formando cadeias alongadas na direção $\langle 110 \rangle$.

Gaworzewski e Schmalz (1983) observaram que a taxa de formação para a fase inicial da geração dos ND é dada por $d[\text{ND}]/dt = \alpha[\text{O}_i]^n$ com $n=4.5$. Tratamentos térmicos preliminares em torno de 450°C (Grinshtein et al., 1978) e 550°C (Kanamori & Kanamori, 1979) aceleram a formação de ND gerados em tratamentos térmicos a 650°C. Porém, tratamentos térmicos preliminares a 550°C são mais eficientes na aceleração da formação dos ND, apesar de não gerarem grandes concentrações de TD. Estes resultados parecem indicar a presença de outro defeito, que não os TD, como centro nucleador responsável pela aceleração da reação de formação dos ND a 650°C. Observou-se também que em amostras com tratamento térmico preliminar a 800°C por 16h inibe-se a formação de ND em posterior tratamento térmico a 650°C.

Kanamori e Kanamori (1979) só observaram a formação dos ND em silício-CZ, submetido a tratamento térmico a 800°C, em amostras com alta concentração de carbono. Em silício-FZ não foi observada a geração de ND para qualquer temperatura; tratamento térmico preliminar a 470 ou a 550°C ou altas concentrações de carbono não alteram este resultado.

Para o surgimento do espectro de fotoluminescência relacionado aos ND o tratamento térmico preliminar é necessário, para baixas concentrações de carbono e se a duração do tratamento térmico a 650°C for inferior a 64h. Para cristais com alta concentração de carbono ($\geq 5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$) um único tratamento térmico a 650°C por 64h dá origem a um espectro de fotoluminescência sem a realização do tratamento térmico preliminar a 450°C (Tajima et al., 1980). Kanamori e Kanamori (1979) observaram que em amostras com concentração de

carbono menor que 2×10^{16} at/cm³ tratados em 650°C por 100h não houve a formação de ND.

Medidas de fotoluminescência (Tajima, 1978; Tajima et al., 1980) confirmam que o oxigênio é o componente fundamental para a formação dos ND, pois os espectros relacionados a estes não foram observados em cristais com baixa concentração de oxigênio, tais como os crescidos por FZ e um tipo especial de CZ com baixo teor de oxigênio. Observou-se, também (Kanamori & Kanamori, 1979), que em silício-FZ com oxigênio difundido, tanto o tratamento térmico preliminar a 470°C e/ou alta concentração de carbono aceleram a formação de ND.

Suezawa et al. (1983) observaram que a razão entre a formação dos TD e a queda na concentração dos átomos de oxigênio intersticial é de 1 para 10 e que no caso dos ND é de 1 para 100. Isto necessariamente não significa que os doadores devidos ao oxigênio sejam da forma SiO_n , onde $n=10$ para os TD e $n=100$ para os ND, mas confirma que parte dos átomos de oxigênio intersticial possam ser transformados em estados eletricamente inativos.

Conclui-se, com isto, que a geração dos ND em silício, está correlacionada com o oxigênio e/ou com o carbono e que a concentração de carbono atua na formação de ND, em lâminas sem tratamento térmico preliminar, desempenhando um papel importante. Entretanto, isto não significa que o carbono seja indispensável para a geração de ND em silício-CZ. Espera-se que o carbono substitucional, em silício, desempenhe o mesmo papel que os centros produzidos durante tratamentos térmicos preliminares a 470°C ou 550°C atuando, não como um constituinte dos ND, mas como um catalisador da reação de formação dos ND.

O mecanismo de formação dos ND poderia então ser explicado por uma reação em duas etapas. Por exemplo, na primeira etapa, algumas espécies são produzidas e contribuem para a formação, durante a segunda, dos ND. Na segunda etapa, átomos de oxigênio intersticial reagem com estas espécies e um estado doador raso é formado.

Vários modelos foram propostos para interpretar o mecanismo de formação dos ND; todos foram baseados em reações que envolvem duas etapas.

O primeiro modelo proposto foi o de Grinshtein et al. (1978). Neste modelo o tratamento térmico preliminar é essencial para o aparecimento dos ND. Este tratamento não produz somente complexos de oxigênio ativos, mas também, complexos eletricamente inativos que contêm mais de quatro átomos de oxigênio. Durante tratamentos térmicos no intervalo de 600-800°C, ocorre a dissociação destes complexos eletricamente inativos (SiO_n , $n > 4$) em formas mais simples, recuperando-se assim as propriedades elétricas. Se este modelo for correto os modelos que supõem os TD como moléculas de SiO_4 deveriam ser incorretos; caso contrário os comportamentos de aniquilamento de TD e ND deveriam ser semelhantes. Os TD sofrem um total aniquilamento a 800°C em 15 minutos, enquanto que, para esta condição, os ND sofrem uma suave queda. A total aniquilação de ND somente ocorre em temperaturas acima de 1000°C. Como o fenômeno de aniquilação ocorre de diferentes maneiras para os dois tipos de doadores, os ND e os TD devem ter estruturas diferentes.

Para os modelos que consideram que os TD consistem de complexos SiO_4 , é difícil separar o processo de geração dos ND em duas etapas, como no modelo SiO_n anterior. Além disto o carbono suprime a formação de TD e promove a formação dos ND, ou seja, o carbono deveria suprimir a formação de SiO_4 mas promover a formação de SiO_n ($n > 4$).

Kanamori e Kanamori (1979) sugeriram que o carbono não é um componente dos ND, mas sim, que atua como catalizador na primeira ou na segunda etapa. É provável que quando o carbono substitucional precipita na segunda etapa, o oxigênio possa facilmente ocupar um sítio substitucional. Um efeito similar foi observado em lâminas de silício irradiado por nêutrons (Liaw & Varker, 1977), onde são produzidos defeitos tipo vacância, ocorrendo também uma aceleração na formação dos ND.

Um modelo semelhante ao de Helmreich e Sirtl (1977) que descreve os TD como um complexo vacância-oxigênio substitucional, pode ser utilizado para explicar o mecanismo de geração dos ND (Kanamori & Kanamori, 1979). De acordo com este modelo, o oxigênio é localizado em um sítio substitucional no lugar de uma vacância. Na segunda etapa, o oxigênio substitucional combina com outra vacância e torna-se eletricamente ativo.

precipitados. Esta carga positiva foi observada por Goetzberger et al. (1976) próxima de interfaces Si-SiO₂ em estruturas MOS ("Metal Oxide Semiconductor").

Apesar do grande número de resultados experimentais, não foi possível formular, ainda, um modelo capaz de prever os mecanismos envolvidos na formação de ND gerados em silício. Tudo indica que a formação dos ND é também altamente sensível à história térmica do cristal, dificultando o estudo dos mecanismos de formação deste doadores.

2.3 - Os Novos Doadores Térmicos

Kamiura et al. (1989a,b; 1990) observaram um novo tipo de doador térmico em silício-CZ tratado termicamente por longos intervalos de tempo a 450°C e que denominaram de novo doador térmico ("New Thermal Donors - NTD"). Estes NTD exibem qualitativamente a mesma cinética que os TD. Porém, apresentam uma taxa de formação menor e estabilidade térmica maior. Tratamento térmico preliminar a 450°C por intervalo de tempo maior que 10⁵ minutos estabiliza a concentração de TD e NTD. Os TD são aniquilados praticamente em sua totalidade após 10 minutos de tratamento térmico subsequente a 650°C. A aniquilação dos NTD ocorre para intervalos de tempo muito maiores, quando tem início a formação dos ND. Isto sugere que os NTD atuam como centro nucleador para os ND, porém os TD não podem ser excluídos, apesar de serem encontrados em baixíssima concentração. Quando tratamentos térmicos preliminares são realizados, o tamanho dos precipitados de oxigênio torna-se menor e a concentração aumenta. Ao mesmo tempo, RLD e outros tipos de pequenos defeitos começam a ser observados. Com o aumento do tratamento térmico preliminar, a concentração e o comprimento dos RLD parecem aumentar (1-10µm). Simultaneamente a concentração de pequenos defeitos também aumenta.

Estudos de DLTS, TEM e ataque químico preferencial indicaram que RLD, discordâncias dipolares e depressões rasas ("shallow etch pits"), são fortemente relacionados com a formação de ND, preferencialmente em amostras submetidas a longos tratamentos térmicos preliminares. Pequenos precipitados de oxigênio, depressões circulares ("circular etch pits") e montículos ("etch hillocks")

são associados aos ND formados em amostras não submetidas a tratamentos térmicos preliminares.

Resultados de espectroscopia de IR, indicaram que nenhuma mudança significativa ocorre na concentração de oxigênio intersticial antes de 16 horas a 650°C. Infere-se daí que os NTD não foram decompostos estruturalmente, mas que suas estruturas mudaram de maneira a perder o caráter doador durante o período de incubação dos ND. A decomposição desses doadores libera átomos de oxigênio intersticial. Entretanto, a variação na concentração oxigênio intersticial é muito baixa para afetar a concentração de oxigênio intersticial total. Os resultados de IR também mostram que variações maiores na concentração de oxigênio intersticial começam a ocorrer quando tem início a geração dos ND. Isto confirma que a origem dos ND é a precipitação de átomos de oxigênio.

Inicialmente os RLD foram primeiramente interpretados como precipitados óxidos com fase coesita (Bourret et al., 1984; Bergholz et al., 1985). Esta interpretação foi abandonada recentemente com a proposta de que os RLD são formados pela condensação de átomos de silício auto-intersticial (Reiche & Breitenstein, 1987; Bourret, 1987; Reiche et al., 1988; Reiche & Reichel, 1989). Se esta interpretação for correta, átomos de oxigênio devem precipitar em outras formas.

A precipitação do oxigênio e a formação de ND pode ser explicada como se segue: em amostras como crescidas, não há quase agentes nucleadores de ND o que leva a precipitados de oxigênio relativamente grandes e em baixa concentração. Tratamentos térmicos preliminares produzem uma alta concentração de NTD resultando em uma alta concentração de ND, menores em tamanho que os presentes nas amostras "como crescidas". Estes precipitados tendem a emitir átomos de silício auto-intersticial para relaxar tensões em suas superfícies. Para um mesmo número de átomos de oxigênio intersticial, pequenos precipitados em alta concentração têm uma maior área de interface que os grandes em baixa concentração. Portanto, precipitados menores em maiores concentrações causam maior supersaturação de auto-intersticiais produzindo RLD e discordâncias dipolares.

Até o momento, a única concordância entre os autores em relação aos doadores é que eles são atribuídos a algum tipo de composto de oxigênio. Alguns autores insistem que os precipitados de oxigênio são induzidos por uma nucleação homogênea de oxigênio enquanto outros afirmam que o mecanismo de nucleação é heterogêneo. Até agora uma concordância geral na natureza dos doadores não foi obtida e a estrutura detalhada não foi estabelecida. O que todos são unânimes em considerar é que a formação dos centros doadores é altamente sensível à história térmica.

CAPÍTULO III - ESPALHAMENTO DIFUSO DE RAIOS-X

1 - INTRODUÇÃO

O Espalhamento Difuso de Raios-X (EDRX) tem sido nos últimos anos, uma poderosa técnica para investigar uma variedade de distorções da rede de um cristal produzidas por defeitos tais como: um simples intersticial ou vacância, anéis de intersticiais ou de vacâncias, precipitados, inclusões, etc.. A intensidade dos Raios-X difratados por um cristal perfeito é modificada quando nele se introduzem defeitos. Estes defeitos ocasionam espalhamento difuso em torno dos nós da rede recíproca. O espalhamento difuso pode ser analisado para obter informações sobre o número, tamanho e natureza predominante dos defeitos (Trinkaus, 1972, Dederichs, 1973). Pode ser aplicado para estudo de defeitos com tamanhos variando desde simples defeitos pontuais até anéis de discordâncias com tamanhos suficientes para serem observados também por microscopia eletrônica (Ehrhart, 1978).

Trabalhos neste assunto foram apresentados por Eckstein (1945) e Huang (1947) e posteriormente, com mais detalhes, por Cochran (1956), Cochran e Kartha (1956a e b) e Borie (1957, 1959). Vários artigos sobre espalhamento difuso por defeitos pontuais, aglomerados ("clusters"), soluções sólidas, etc, foram publicados por Krivoglaz e sumarizados em seu livro (Krivoglaz, 1969).

Entre os vários trabalhos experimentais existentes, destacam-se os de Dederichs (1971, 1973), Trinkaus (1972), Ehrhart e Schilling (1973), Peisl (1976), Ehrhart (1978), Ehrhart e Schönfeld (1979) e Dosch et al. (1984).

No estudo de cristais de Silício, aparecem os trabalhos de Patel (1975), Yasuami et al (1979, 1981), Lal e Singh (1980), Larson (1981), Pimentel e Brito Filho (1983), Stojanoff (1984), Cembali et al. (1985), Servidori et al. (1988), Hahn et al. (1988-b), Lal e Bhagavannarayana (1989) e Hahn et al. (1991)

Para defeitos pontuais, as intensidades dos picos de Bragg são muito maiores que as do espalhamento difuso ocasionado pelo defeito e, podemos, então, utilizar a teoria cinemática para o espalhamento (Schneider, 1980).

2 - ESPALHAMENTO DIFUSO POR DEFEITOS PONTUAIS

2.1 - Intensidade de Bragg

No espalhamento de raios-X, temos uma transferência de momentum $\mathbf{K}$ da onda incidente $\mathbf{k}_0$ para a espalhada $\mathbf{k}$ como mostra a Figura III.1a.

A onda de raio-X espalhada por um átomo $\underline{m}$ tem amplitude $f_m(\mathbf{K})$. A onda espalhada por um átomo em um sítio $\mathbf{r}_m$ da rede tem uma diferença de fase, em relação ao átomo do sítio $\mathbf{r}_m = 0$, dada por $\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_m)$, como se vê na Figura III.1b:

Figura III.1 - Princípio do espalhamento elástico de raios-X. a) Definição do vetor espalhamento. b) Espalhamento por uma rede cristalina, onde $f_m(\mathbf{K})$ é a amplitude de espalhamento e $\mathbf{r}_m$ o vetor posição do átomo $\underline{m}$ (Peisl, 1976).

A intensidade total espalhada, $I(\mathbf{K})$, é determinada pelo quadrado da soma de todas as amplitudes das ondas espalhadas pelos $\underline{m}$ átomos com seus próprios fatores de fase:

$$I(\mathbf{K}) = | \sum_{\underline{m}} f_{\underline{m}}(\mathbf{K}).\exp(i\mathbf{K}.\mathbf{r}_{\underline{m}}) |^2 \quad (1)$$

Para um cristal perfeito a intensidade espalhada só não é nula se todos os átomos espalharem em fase, ou seja, se $\mathbf{K}.\mathbf{r}_{\underline{m}} = 2\pi n$, $n = 1, 2, 3 \dots$. Isto acontece quando o vetor espalhamento é igual ao vetor $\mathbf{h}$ da rede recíproca, sendo esta a condição de Bragg para a difração.

Com a introdução de defeitos, os átomos da rede são deslocados para novos sítios $\mathbf{r}'_{\underline{m}} = \mathbf{r}_{\underline{m}} + \mathbf{u}_{\underline{m}}$, onde $\mathbf{r}_{\underline{m}}$ é a posição do átomo $\underline{m}$ em uma rede ideal e $\mathbf{u}_{\underline{m}}$ o deslocamento em torno desta posição. Considera-se que os campos de deslocamento dos defeitos nas diferentes posições $\underline{m}'$ superpõem-se linearmente uns aos outros (Krivoglaz, 1969). Devido a este princípio de superposição, o deslocamento $\mathbf{u}_{\underline{m}}$ pode ser escrito como uma superposição linear dos deslocamentos $\mathbf{t}_{\underline{m},\underline{m}'}$ devido aos defeitos presentes nas diferentes posições $\underline{m}'$.

$$\mathbf{u}_{\underline{m}} = \sum_{\underline{m}'} \mathbf{t}_{\underline{m},\underline{m}'} \quad (2)$$

Sendo $\mathbf{t}_{\underline{n}}$ o deslocamento elástico do átomo número $\underline{n}$ devido a um único defeito, a intensidade total espalhada será dada pela soma da amplitude da onda espalhada pelos átomos da rede com vetores posição $\mathbf{r}'_{\underline{n}}$ com a amplitude de espalhamento do próprio defeito (espalhamento Laue do defeito) (Ehrhart, Trinkaus e Larson, 1982).

$$I_D(\mathbf{K}) = | f(\mathbf{K}) \sum_{\underline{n}} \exp[i\mathbf{K}.\mathbf{r}_{\underline{n}} + \mathbf{t}_{\underline{n}}] + f_D |^2 \quad (3)$$

Para um número cN de defeitos, a intensidade total espalhada é dada pela multiplicação da equação anterior por este número. Despreza-se a interferência entre os espalhamentos dos diferentes defeitos devido a estes espalharem completamente fora de fase.

A presença de defeitos ocasiona mudanças essenciais, tais como:

1 - os picos de Bragg são deslocados devido a uma mudança no parâmetro de rede ocasionado pela alteração do volume. Esta alteração de volume produz uma variação nos parâmetros da rede e, conseqüentemente, uma mudança no ângulo de difração; essa mudança é expressa por (Peisl, 1976):

$$\Delta a/a = -\cotg \theta_D \cdot \Delta \theta_B = -\Delta K/K, \quad (4)$$

onde a é o parâmetro da rede, Δa a sua variação, $\Delta \theta_B$ o desvio angular em relação ao ângulo de Bragg (θ_B) e θ_D o ângulo de difração no caso real.

2 - A mudança de volume pode ser calculada usando o fato de que para defeitos com tensor de dipolo P_{ij} , a tensão média na matriz é dada por $\sigma_{ij} = (c/V_c)P_{ij}$ (Landau e Lifshitz's, 1959), onde c é a concentração atômica de defeitos pontuais. Sendo C_{11} e C_{12} constantes elásticas, a mudança de volume, para cristais cúbicos isotrópicos, é dada por (Dederichs, 1973):

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{c \sum_i P_{ii}}{V_c(c_{11} + 2c_{12})} \quad (5)$$

3 - devido ao defeito, começa a surgir intensidade espalhada difusa próxima aos picos de Bragg. Devido a este espalhamento difuso é observado uma redução nos picos de Bragg que pode ser descrito por um fator de Debye-Waller estático, L_K , análogo ao fator Debye-Waller térmico (Krivoglaz, 1969).

$$L_K = -\sum_n \ln \{1 - c(1 - \cos K \cdot t_n)\}$$

$$L_K = c \sum_n (1 - \cos K \cdot t_n) \quad c \ll 1 \quad (6)$$

Na Equação (6) a soma é feita sobre todas as possíveis posições dos n defeitos, onde t_n é o deslocamento do átomo zero devido ao defeito em n .

2.2 - Espalhamento difuso para baixas concentrações

Para uma concentração arbitrária de defeitos, a avaliação da intensidade difusa $I_D(\mathbf{K})$ é muito complicada (Krivoglaz, 1969; Dederichs, 1971). Contudo, para pequena concentração de defeitos, distribuídos estatisticamente, obtém-se um resultado simples, dado pela subtração entre a intensidade do espalhamento devida ao cristal com defeito e a intensidade do espalhamento devida ao cristal perfeito (I_{BRAGG}).

$$\begin{aligned} I_{\text{dif}}(\mathbf{K}) &= cN |F(\mathbf{K})|^2 \\ F(\mathbf{K}) &= f_D + f(\mathbf{K}) \sum_n \exp[i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_n + \mathbf{t}_n)] + \\ &\quad - f(\mathbf{K}) \sum_n \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_n) \\ F(\mathbf{K}) &= f_D + f(\mathbf{K}) \sum_n \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_n) \{ \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{t}_n) - 1 \} \end{aligned} \quad (7)$$

onde $f_D(\mathbf{K})$ é o fator de espalhamento atômico do próprio defeito (espalhamento Laue) e $f(\mathbf{K})$ é o fator de espalhamento atômico dos átomos na vizinhança dos defeitos. A diferença entre as amplitudes de espalhamento é denominada fator de estrutura do defeito, $F(\mathbf{K})$.

Para defeitos tipo impurezas, vacâncias ou átomos intersticiais, os deslocamentos, na maioria das vezes, são pequenos e o fator de fase pode ser expandido:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{K}) &= f_D(\mathbf{K}) + f(\mathbf{K}) \sum_n \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_n) (\cos \mathbf{K} \cdot \mathbf{t}_n - 1) + \\ &\quad + i f(\mathbf{K}) \sum_n \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_n) \sin(\mathbf{K} \cdot \mathbf{t}_n). \end{aligned} \quad (8)$$

Para $\mathbf{t}_n$ pequeno podemos fazer $\sin(\mathbf{K} \cdot \mathbf{t}_n) \approx \mathbf{K} \cdot \mathbf{t}_n$. Nesta aproximação, o espalhamento difuso dá a transformada de Fourier $T(\mathbf{K})$ do campo de deslocamento $\mathbf{t}_n$:

$$T(\mathbf{K}) = \sum_n \mathbf{t}_n \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_n) \quad (9)$$

e com isto o fator de estrutura fica:

$$F(K) = f_D(K) - f(K) \sum_n [1 - \cos(K \cdot t_n)] + if(K) K \cdot T(K) \quad (10)$$

O termo $\sum_n [1 - \cos(K \cdot t_n)]$ contribui para o espalhamento no caso de átomos fortemente deslocados nas vizinhanças do defeito. Para que se possa incluir esta contribuição, o cosseno não foi expandido. Este termo é o fator de Debye-Waller, L_K , devido aos deslocamentos elásticos t_n . Fisicamente, a soma na expressão de L_K/c representa o número (ou fração) de átomos próximo ao defeito os quais estão tão deslocados de suas posições na rede que espalham totalmente fora de fase ($\cos K \cdot t_n = 0$).

O fator de estrutura, $F(K)$, é composto por duas contribuições: o fator de espalhamento do defeito, $f_D(K)$, e a contribuição devida ao campo de deslocamento em torno do defeito. Para cada tipo de defeito pontual, admitindo-se a origem no centro do defeito, $f_D(K)$ é dado por (Dederichs, 1973):

1) $f_D(K) = f(K) \rightarrow$ para um auto intersticial. O defeito é igual ao átomo da rede;

2) $f_D(K) = -f(K) \rightarrow$ para uma vacância. Simplesmente tira-se da origem um átomo da rede;

3) $f_D(K) = f_I(K) - f(K) \rightarrow$ para impureza substitucional. Substitui-se o átomo da rede de posição zero pela impureza de fator de espalhamento atômico $f_I(K)$;

4) $f_D(K) = f_I(K) \cdot \exp(iK \cdot r_I) \rightarrow$ para impureza intersticial localizada no interstício definido pelo vetor posição r_I . O termo $f_I(K)$ é o fator de espalhamento atômico desta impureza;

5) $f_D(K) = f(K) \cdot (2 \cos K \cdot r_I - 1) \rightarrow$ para impurezas intersticiais do tipo "split" intersticial. Um átomo excedente da rede vem se localizar no interstício de posição r_I , deslocando o átomo da origem para a posição $-r_I$.

2.3 - O Espalhamento Huang

O espalhamento difuso perto das reflexões de Bragg apresenta fortes intensidades. Se o vetor de espalhamento $\mathbf{K}$ se aproxima do vetor da rede recíproca $\mathbf{h}$, pode-se escrever $\mathbf{K} = \mathbf{h} + \mathbf{q}$, onde $\mathbf{q}$ é o desvio da reflexão de Bragg e é suposto pequeno se comparado com $\mathbf{h}$.

Nas Equações (9) e (10) podemos substituir:

$$\begin{aligned} & \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_n) \text{ por } \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n) \\ \text{e} & \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{t}_n) \text{ por } \exp(i\mathbf{h} \cdot \mathbf{t}_n). \end{aligned} \quad (11)$$

O fator de estrutura (Eq. 10) fica:

$$F(\mathbf{K}) = f_D(\mathbf{h}) - f(\mathbf{h}) \sum_n [1 - \cos(\mathbf{h} \cdot \mathbf{t}_n)] + if(\mathbf{h}) \mathbf{h} \cdot \mathbf{T}(\mathbf{q}). \quad (12)$$

A intensidade difusa (Eq. 12) é compreendida pela intensidade espalhada pelo próprio defeito ($\propto f_D(\mathbf{K})$), pela intensidade espalhada pelos átomos fortemente deslocados na vizinhança do defeito ($\propto L_K/c$) e pela intensidade devida a contribuição da parte de longo alcance do campo de deslocamento do defeito ($\propto \mathbf{T}(\mathbf{q})$).

As componentes da transformada de Fourier do campo de deslocamento elástico, $\mathbf{T}(\mathbf{q})$, é dada por (Dederichs, 1973):

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_i(\mathbf{q}) &= \sum_n \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n) t_i(\mathbf{r}_n) \\ &\approx (1/V_c) \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) t_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (13)$$

onde, o campo de deslocamento para grandes distâncias do defeito é dado por (Dederichs, 1973):

$$t_i(\mathbf{r}) = - \sum_{jl} \partial X_l G_{ij}(\mathbf{r}) P_{jl} \quad (14)$$

onde P_{jl} é o tensor de dipolo do defeito. A função de Green G_{ij} é proporcional a $1/r$ e, com isto, o campo de deslocamento varia com $1/r^2$. Inserindo o campo de deslocamento elástico $t(r) \approx 1/r^2$ na equação (13), obtém-se

$$T(q) = (i/qV_c) \sum_{jl} g_{ij}(\kappa) \kappa_l P_{jl}$$

com

$$\kappa = q/q \quad \kappa^2 = 1. \quad (15)$$

Aqui $g_{ij}(\kappa)$ é o inverso do tensor $\sum_{kl} C_{ijkl} \kappa_k \kappa_l$, dado por uma expressão complexa que envolve as constantes elásticas (Dederichs, 1969).

Então, próximo à reflexão de Bragg (q pequeno), o termo que varia com $1/q^2$ é dominante na expressão para a intensidade espalhada (desprezando-se termos proporcionais a $1/q$). A intensidade espalhada fica:

$$I_H(K) = cN |f(h)|^2 |h \cdot T(q)|^2 \quad (16)$$

$$I_H(K) = cN |f(h)|^2 (h/q)^2 \cdot$$

$$|(1/V_c) \sum_{ijl} h_i g_{ij}(\kappa) \kappa_l P_{jl}|^2 \quad (17)$$

Este termo dominante, para valores próximos ao pico de Bragg ($q \ll h$, $h=k$), é denominado "Espalhamento Huang". Isto mostra que, para q pequeno, a região distorcida da rede ao redor do defeito exerce maior influência no espalhamento de raios-X próximo a uma reflexão de Bragg, que o próprio defeito.

O deslocamento elástico $t(r)$ sempre tem simetria de inversão ($t(r) = -t(-r)$) o que faz com que sua transformada de Fourier $T(r)$ também a tenha. Devido a isto, a intensidade Huang apresenta simetria de inversão em torno da reflexão de Bragg $I(h+q) = I(h-q)$ e, portanto, há sempre um plano nodal passando pelo ponto da rede recíproca no qual a intensidade se anula. Existe, portanto, uma transição contínua de amplitude entre valores positivos e valores negativos.

Devido o espalhamento Huang variar com q^{-2} ,

$$I_H(K) \propto q^{-2},$$

fisicamente, pode-se dizer que essa intensidade de espalhamento é devida à ação de longo alcance do campo isotrópico de deslocamento, ou seja, representa o espalhamento originado em regiões distantes do defeito ($r \rightarrow \infty$ no espaço real e $q \rightarrow 0$ no espaço recíproco).

2.4 - Assimetrias no espalhamento difuso

O fator de estrutura do defeito (Eq. 12) pode ser reescrita como:

$$F(K) = f(h) \cdot [f_D(h) / f(h) - L_h/c] + if(h)h.T(q) \quad (18)$$

A intensidade total espalhada, além do espalhamento Huang que varia com q^{-2} próximo da reflexão de Bragg, possui um termo que varia com q^{-1} . Este termo dá origem a uma antissimetria na distribuição de intensidades com relação ao pico de Bragg $I_{anti}(h+q) = -I_{anti}(h-q)$.

Podemos escrever o espalhamento difuso como soma de uma parte simétrica e uma antissimétrica em relação a q .

$$I_{dif} = I_{sim} + I_{anti},$$

sendo I_{sim} a intensidade simétrica e I_{anti} a intensidade antissimétrica, onde:

$$I_{sim}(K) = I_H(K) + cN |f(h)| \cdot |f_D(h) - f(h) \cdot L_h/c|^2 \quad (19)$$

$$I_{anti}(K) = 2cN |f(h)| [Re f_D(h) - f(h) \cdot L_h/c] (ih.T(q)) \quad (20)$$

Esta antissimetria é devida à interferência do espalhamento nos átomos deslocados longe do defeito, descrito pelo terceiro termo da Equação (18), e dos espalhamentos devidos ao próprio defeito e aos átomos deslocados próximos ao defeito (1o. e 2o. termos da Eq. 18).

O sinal do termo antissimétrico depende do tamanho do campo de deslocamento e muda caso L_h/c for $\gg 1$ ou $\ll 1$.

No caso de pequenos campos de deslocamentos ($L_h/c \ll 1$) pode-se desprezar este termo na equação (20) e o termo antissimétrico fica:

$$I_{\text{anti}}(\mathbf{K}) = 2cN |f(\mathbf{h})|^2 \text{Re}[f_D(\mathbf{h})](i\mathbf{h} \cdot \mathbf{T}(\mathbf{q})) \quad (21)$$

Para cristais cúbicos e defeitos isotrópicos em meios isotrópicos e para $P_{jl} = P_o \delta_{jl}$, $\mathbf{T}(\mathbf{q})$ é dado por (Dederichs, 1973):

$$\mathbf{T}(\mathbf{q}) = i (1/qV_c) (P_o \kappa_i / c_{11}), \quad (22)$$

o termo antissimétrico fica:

$$I_{\text{anti}}(\mathbf{K}) = - 2cN |f(\mathbf{h})|^2 \text{Re} f_D(\mathbf{h}) (1/qV_c)(P_o/c_{11}) \mathbf{h} \cdot \boldsymbol{\kappa} \quad (23)$$

Este tipo de antissimetria é conhecida como "efeito de tamanho" ("size effect"), devido estar relacionada diretamente com o fator de espalhamento atômico do defeito. Através deste termo é possível determinar, por exemplo, a posição $\mathbf{r}_I$ de um intersticial (Cochran e Kartha, 1956; Borie, 1959).

Para grandes campos de deslocamento ou altas ordens de reflexão temos $L_h/c \gg 1$. Neste caso o espalhamento nos átomos deslocados próximos ao defeito domina e o espalhamento no próprio defeito pode ser desprezado. O termo antissimétrico, usando-se a Equação (22), fica:

$$I_{\text{anti}}(\mathbf{K}) = 2cN |f(\mathbf{h})|^2 (L_h/c) (1/qV_c)(P_o/c_{11}) \mathbf{h} \cdot \boldsymbol{\kappa}. \quad (24)$$

Neste caso o termo antissimétrico fornece informação sobre a natureza do campo de deformação, pois o termo L_h/c é sempre positivo. Para centros de dilatação, por exemplo, para vacâncias, tem-se $P_0 < 0$. Neste caso, I_{anti} é positivo quando $h \cdot \kappa < 0$, ou seja, tem-se maior intensidade total espalhada para ângulos menores que o de Bragg ($h \cdot \kappa < 0$). No caso de centros de compressão, intersticiais por exemplo, $P_0 > 0$ e a intensidade é deslocada para ângulos maiores que o de Bragg ($h \cdot \kappa > 0$). Este resultado é geral e também válido para defeitos anisotrópicos e para defeitos com orientação preferencial (Dederichs, 1973).

3 - ESPALHAMENTO DIFUSO POR AGREGADOS ("CLUSTERS")

Quando N defeitos pontuais se agregam para formação de aglomerados ("clusters - cl"), há uma diminuição na concentração de defeitos na rede que agora passa a ter N_{cl} aglomerados. A concentração desses defeitos é dada por $c_{cl} = c/n_{cl}$, onde n_{cl} é o número de defeitos pontuais no aglomerado. Portanto, o campo de deslocamento torna-se bem mais forte, devido à superposição dos campos de deslocamento dos defeitos pontuais que se agrupam. A teoria supõe que, além da validade do princípio da superposição, os centros dos aglomerados estão distribuídos estatisticamente e que estes possuem simetria esférica, com raio R_{cl} e densidade constante em seu interior.

Pelo princípio da superposição (Dederichs, 1970), o campo de deslocamento $t_{cl}(r)$ do aglomerado, contendo n_{cl} defeitos pontuais, pode ser calculado diretamente do campo $t_{pt}(r)$ de um único defeito pontual por:

$$t_{cl}(r) = n_{cl} t_{pt}(r). \quad (25)$$

A mudança de volume devida ao aglomerado permanece a mesma, devido ao princípio de superposição, ou seja:

$$\Delta V_{cl} = n_{cl} \Delta V_{pt}.$$

Neste caso, o volume e os parâmetros da rede média do cristal não sofrem alterações se os defeitos pontuais estão isolados ou agregados (Dederichs, 1970).

Contudo, devido ao agrupamento, as correlações entre os defeitos pontuais e flutuações do campo de deslocamento aumentam muito, levando a um aumento grande do fator de Debye-Waller, L_h , para o qual contribuem a concentração c de defeitos pontuais, estatisticamente distribuídos, e o efeito de formação de aglomerados.

Para um campo isotrópico obtém-se $t_{pt}(r) = Ar/r^3$, onde $A = P_o/4\pi c_{11}$ (Eq. 22) e o fator de Debye-Waller fica (Dederichs, 1973):

$$L_h \approx 1/6ch^2 \{4\pi A^2/V_c d_c\} + c (4\pi A^2/V_c) (n_{cl}/R_{cl})\}. \quad (26)$$

O primeiro termo representa aproximadamente o resultado para defeitos pontuais de concentração c distribuídos estatisticamente (d_c é o raio do íon). Já o segundo termo representa o efeito do aglomerado onde R_{cl} é o seu raio médio. Devido à aglomeração, L_h aumenta por um fator $1 + n_{cl}(d_c/R_{cl})$.

Para grandes densidades ou reflexões de alta ordem, a aproximação (25) não é totalmente válida. Neste caso devemos substituir a soma em n na expressão de L_h (Eq. 6) por uma integral, já que o campo de deslocamento varia lentamente. No limite de grandes deslocamentos, L_h é determinado pelo campo assintótico (Krivoglaz, 1969). Para um campo isotrópico $t_{cl}(r) = A_{cl}r/r^3$ e, no limite assintótico, L_h varia com $c_{cl}(|A_{cl}|h)^{3/2}$.

$$L_h \approx (8\pi/15) (2\pi)^{1/2} c_{cl} [(|A_{cl}| h)^{3/2}]/V_c, \quad (27)$$

Para altas concentrações de defeitos pontuais no aglomerado, este pode se transformar em plaquetas ("flat disk") e formar anéis de discordâncias ("dislocation loop"). Neste caso a interação não linear e a relaxação não podem ser desprezados. A variação de volume por anel é dada por (Dederichs, 1973):

$$\Delta V_L = \mathbf{b} \cdot \mathbf{F}, \quad (28)$$

onde $\mathbf{b}$ é o vetor de Burger e $\mathbf{F}$ é o vetor normal ao plano do anel. Esta variação de volume é igual ao volume ocupado pelos defeitos que formam o anel. Para anéis de intersticiais $\mathbf{b} \cdot \mathbf{F} > 0$ e para anéis de vacâncias $\mathbf{b} \cdot \mathbf{F} < 0$.

Devido a dependência radial, o campo de deslocamento de um anel com raio médio R_0 , depende somente desta coordenada reduzida (Leibfried, 1953). Pode-se, então, escrever:

$$t_i(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}/R_0).$$

Levando em conta que o número n_L de defeitos pontuais formando o anel é $n_L = \pi R_0^2 b / V_c$, obtém-se:

$$L_h \approx c_L R_0^3 / V_c \approx c R_0 / b, \quad (29)$$

com

$$c_L n_L = c.$$

Então, se os defeitos pontuais formam anéis, o fator de Debye-Waller aumenta por um fator do R_0/b (Krivoglaz, 1969).

3.1 - Espalhamento para pequenos valores de q (HUANG)

Para pequenos valores de q ($q \ll 1/R_0$), obtemos para o espalhamento Huang, analogamente à Equação (16):

$$I_H^{cl}(\mathbf{h} + \mathbf{q}) = c_{cl} |f(\mathbf{h})|^2 |\mathbf{h} \cdot \mathbf{T}_{cl}(\mathbf{q})|^2 \quad (30)$$

onde $T_{cl}(q)$ é a transformada de Fourier do campo assintótico do aglomerado que varia com $1/q^2$.

Pelo princípio de superposição, $T_{cl} = n_{cl}T_{pt}$ (Eq. 25) e $c = c_{cl} \cdot n_{cl}$. A intensidade Huang fica:

$$I(h+q) = cN n_{cl} |f(h)|^2 |h \cdot T_{pt}(q)|^2 \quad (31)$$

A intensidade Huang aumenta devido ao aglomerado por um fator n_{cl} , isto é, pelo número de átomos no aglomerado. Analogamente ao caso de defeitos pontuais, obtemos um termo que diverge como $1/q$ próximo da reflexão de Bragg e que dá origem a um termo antissimétrico I_{anti} :

$$I_{anti}(h+q) = 2N |f(h)|^2 L_h (-ih \cdot T_{cl}(q)), \quad (32)$$

onde, para campo isotrópico, L_h é dado pela Equação (27)

Para aglomerados de intersticiais temos maiores intensidades para ângulos maiores que o de Bragg, enquanto que para aglomerados de vacâncias a intensidade é maior para ângulos menores que o de Bragg. Com isto pode-se facilmente descobrir se o aglomerado é do tipo intersticial ou vacância analisando-se a assimetria do perfil de linha. Para o caso de anéis de discordâncias obtém-se um resultado similar (Dederichs, 1973).

3.2 - Espalhamento para valores grandes de q (STOKES-WILSON)

A intensidade Huang é restrita a valores de q menores que o inverso do raio, R_{cr} , da região fortemente distorcida ao redor do aglomerado:

$$q_{cr} \approx R_{cr}^{-1}. \quad (33)$$

Para valores grandes de q , $q \geq R_{cr}^{-1}$, determina-se a intensidade através do espalhamento de curto alcance devido a regiões vizinhas ao defeito, onde os deslocamentos na rede são grandes. Nesta região o fator de fase na Equação (7) não pode mais ser expandido com relação ao campo de deslocamento, devendo ser expandida de acordo com o método das fases estacionárias (Ehrhart, 1982) e avaliada para cada particular tipo de defeito. Este aspecto da teoria foi principalmente tratado por Krivoglaz (1969), Dederichs (1971) e Trinkaus (1971, 1973) de forma mais rigorosa. A adição destas contribuições de curto alcance é feita a partir de aproximações análogas às feitas por Stokes & Wilson (1944) para as linhas de Debye-Scherrer devido à discordâncias. Para valores não muito grandes de q , podemos ainda usar o campo de deslocamento assintótico do aglomerado, o qual, em geral, tem uma forma:

$$u(r) = (A_{cl}/r^2) \tau(r/r), \quad (34)$$

onde a função $\tau(r/r)$ é necessária por não valerem mais campos de deslocamentos do tipo Ar/r^2 para q grande, ou seja, r pequeno, r dentro ou próximo do aglomerado.

A intensidade difusa I_{SW} (de Stokes-Wilson) fica:

$$I_{SW}(K) \propto c |f(K)|^2 \phi(q/q)/q^4, \quad (35)$$

onde o $\phi(q/q)$ representa a dependência angular e envolve o fator de fase e não pode ser avaliada de forma geral.

Nesta região a intensidade decresce muito rapidamente com $1/q^4$. Diferentemente da intensidade Huang, a intensidade Stokes-Wilson é apenas proporcional a $c=c_{cl} \cdot n_{cl}$, existindo ao redor de todo o nó da rede recíproca. Dependendo da direção, a função $\phi(q/q)$ pode divergir, isto ocorrendo em regiões muito próximas ao defeito em que os deslocamentos dos átomos da rede são extremos. Nessas direções, a intensidade de Stokes-Wilson pode apresentar dois comportamentos diferentes com q :

$$I_{SW} \propto q^{-10/3}, \quad (36)$$

para regiões próximas à região Huang, e:

$$I_{SW} \propto q^{-4}, \quad (37)$$

para as demais regiões (Ehrhart, 1982).

A transição entre a região Huang, de dependência com $1/q^2$, para a região Stokes-Wilson que cai com $1/q^4$ permite a determinação de um valor de $q = q_{cr}$ e um raio crítico $R_{cr} = 1/q_{cr}$. Este valor R_{cr} indica a distância ao centro do defeito, a partir da qual as influências do defeito e da região mais fortemente deformada próxima ao defeito, deixa de ser dominante no espalhamento difuso. O termo dominante passa a ser aquele que corresponde a pequenos q , isto é, aos átomos distantes do defeito deslocados de suas posições na rede devido à ação de longo alcance do campo de deslocamento do defeito. Este raio crítico, R_{cr} é aproximadamente igual ao raio do "cluster" para reflexões de baixa ordem.

CAPÍTULO IV - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

1 - O DIFRATÔMETRO DE DUPLO CRISTAL

1.1 - Introdução

O emprego de técnicas que utilizam raios-X na caracterização de semicondutores é muito freqüente devido a sua alta potencialidade e de seu caráter não destrutivo. A técnica da análise do espalhamento difuso de raios-X (EDRX) tem sido muito utilizada no estudo de defeitos pontuais e seus agregados. Isto se deve à sua alta sensibilidade à presença de fracos campos de tensão associados com deformações da rede gerados por processos tecnológicos tais como: incorporação substitucional ou precipitação de impurezas durante o crescimento; injeção de intersticiais durante oxidação térmica; problemas nas interfaces entre camadas da superfície e o substrato em epitaxia; tensões e discordâncias em implantação de íons; etc.. (Wie et al., 1986)

Para estudar o EDRX próximo à reflexão de Bragg, são necessárias condições experimentais especiais, tais como um feixe de raios-X altamente colimado e monocromatizado (Patel, 1975; Lal et al., 1977 e 1979), bem como um equipamento mecânico preciso para permitir girar as amostras em passos muito pequenos, da ordem de segundos de arco. Isto pode ser conseguido através do uso de um difratômetro de duplo cristal. O difratômetro de duplo cristal tem vantagens sobre o de um cristal devido ao seu grande poder de resolução causada pela ação monocromadora do primeiro cristal sobre o feixe nele incidente, resultando assim um feixe monocromático que incidirá sobre o segundo cristal. A teoria do difratômetro de duplo eixo foi discutida por Spencer (1931), Laue (1931) e Smith (1934). Um apanhado geral da teoria é apresentado em Compton & Allison (1935).

Uma das técnicas utilizadas em um difratômetro de duplo cristal é a obtenção da curva da intensidade refletida em função do ângulo entre a direção do feixe de raios-X incidente e a superfície da amostra, chamada "Perfil de Linha" ("Rocking-Curve"). Esta medida consiste em manter o cristal monocromador fixo e

girar a amostra detectando-se, ponto a ponto, a intensidade de raios-X difratada pela mesma.

Esta curva de reflexão permite obter informações tais como a presença de aglomerados de defeitos, caracterizando-os quanto a sua natureza e tamanho, presença de discordâncias, inclusões e defeitos planares, parâmetros de rede de camadas epitaxiais, etc..

O EDRX medido em um difratômetro de duplo cristal tem sido amplamente usado no estudo de cristais com íons implantados (Speriosu et al., 1982; Larson & Barhorst, 1981; Cembali et al., 1985), super redes (Speriosu & Vreeland, 1984), cristais bombardeados com MeV-íons (Wie et al., 1986), camadas epitaxiais (Servidori & Cembali, 1988), cristais com dopantes difundidos termicamente (Fukuhara & Takano, 1977), determinação de parâmetros de defeitos (Ehrart & Schilling, 1973; Pimentel & Brito Filho, 1983; Lal & Bhagavannarayana, 1989; Entin & Smirnova, 1989; Bulla et al., 1990; Hahn et al., 1991) e etc..

Neste trabalho, utilizou-se a técnica da análise do EDRX através de ajustes teóricos ao perfil de linha, obtendo assim informações da presença de defeitos na rede do cristal, seus tamanhos, suas naturezas (vacância ou intersticial), tamanho de seus campos de deformação, planos mais afetados pela presença destes defeitos, etc.

Existem dois tipos de arranjos possíveis para o difratômetro de duplo eixo: paralelo (1,-1), chamado não dispersivo (DuMond, 1937), e anti-paralelo (1,1) (Compton e Allison, 1935). Os esquemas destes dois arranjos é apresentado na Figura IV.1

A diferença essencial entre os dois arranjos está na dispersão óptica ($D = \delta\theta/\delta k$), onde θ é o ângulo de rotação e k o comprimento de onda da radiação incidente. A dispersão é nula para o arranjo paralelo de cristais idênticos e é o dobro da dispersão em apenas um cristal, quando no arranjo anti-paralelo. Isto nos leva a dar preferência para o arranjo paralelo (1,-1) não dispersivo.

FIGURA IV.1 - Difração em dois cristais onde (R) é o cristal de referência e (A) a amostra em um (a) arranjo não dispersivo e (b) arranjo dispersivo.

O difratômetro de duplo cristal usado, foi projetado e construído no Laboratório do Grupo de Óptica de Raios-X e Instrumentação (GORXI) do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (Rodrigues et al., 1987). Na figura IV.2 é apresentado um esquema deste difratômetro onde se tem o monocristal monocromador (R), fendas colimadoras, cristal a ser estudado (A) e detector (D).

FIGURA IV.2 - Esquema do difratômetro de duplo eixo sobre uma mesa divisora (MD) (Rodrigues et al., 1987).

Na Figura IV.3 vê-se o esquema interno da caixa suporte, onde (M) é o motor de passo com 48 passos por volta, (m) é o micrômetro de 0,5 mm/volta, (CR) é uma caixa de redução de 1/100, (E) são os eixos do difratômetro e (A) são alavancas fixas aos eixos em uma extremidade e de contato com o micrômetro na outra.

FIGURA IV.3 - Esquema do interior da caixa suporte (Rodrigues et al., 1987).

Adaptou-se o difratômetro em cima de uma mesa divisora de modo que permitisse a rotação deste em torno do eixo vertical do monocromador. Este movimento de rotação é importante para o estágio inicial do alinhamento, quando a reflexão a ser estudada é selecionada.

O feixe policromático proveniente do tubo de raios-X (Cu), incide sobre o cristal monocromador (R). Através do motor de passo (M) posiciona-se o monocromador para uma condição de reflexão que obedeça à Lei de Bragg para o comprimento de onda característico da radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($1,54056\text{\AA}$). O feixe monocromatizado incide, então, sobre a amostra, que através de um motor de passo ligado a uma caixa de redução e a um micrômetro, gira em torno da reflexão de Bragg desejada em passos de no mínimo 0,25 segundo de arco.

Através do Sistema de Coleta e Processamento de Dados Experimentais (SCOPE) (Rodrigues et al., 1986), também desenvolvido e construído no GORXI da UFPr, controlado por um microcomputador, obtém-se os arquivos referentes aos perfis medidos sobre os quais serão feitas as análises.

A colimação e o sistema de fendas do difratômetro, deve ser tal que irradie apenas uma pequena área dos cristais. É necessário que o feixe refletido pelo monocromador seja suficientemente monocromático, ou seja, que este resolva muito bem $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$. Patel (1975) trabalhou com um feixe incidente sobre o segundo cristal de aproximadamente $1 \times 1 \text{ mm}^2$ e observou que resultados essencialmente idênticos foram obtidos com um feixe de $2 \times 2 \text{ mm}^2$. Lal, Singh e Verma (1979) estudaram a perda de resolução em função das dimensões do feixe incidente na amostra e determinaram que:

1) as curvas de intensidade difusa espalhada em função do desvio em relação ao ângulo de Bragg, não mudam para feixes com larguras variando de 15 a $65 \mu\text{m}$;

2) analisando as curvas para feixes de altura 1, 2, 4, 8 e 25mm determinaram que a natureza dessas curvas permanecia inalterada, não havendo muita perda de resolução para feixes de 1 a 8mm;

3) para distância da amostra ao detector, observaram que de 180 a 520mm as curvas tinham praticamente a mesma natureza.

Empregou-se, neste trabalho, a radiação proveniente de um tubo de cobre de foco fino (em geometria linha) da Philips, instalado em um gerador Rigaku, ficando a detecção por conta de um contador de cintilação (NaI), também da Rigaku, acoplado a um sistema analisador e discriminador de pulsos. O tempo morto deste detector foi determinado como sendo de $2 \mu\text{s}$. O tubo foi operado a 40kV de tensão e 30mA de corrente elétrica. Utilizou-se um tubo colimador de 65cm com uma fenda de $200 \mu\text{m}$ na extremidade, obtendo-se uma superfície iluminada, no segundo cristal, de aproximadamente $290 \mu\text{m} \times 3,4 \text{ mm}$ o que corresponde aproximadamente a uma área de 1 mm^2 . A altura do feixe, 3,4mm, é compatível com os valores ideais encontrados por Lal et al. sendo que a largura do feixe fica acima da determinada por eles, apesar de não terem averiguado a influência de larguras maiores que $65 \mu\text{m}$. Apesar disto, a área total iluminada é

menor que a dos padrões determinados por Patel ($<4\text{mm}^2$), ficando a divergência angular em torno de $1,85 \times 10^{-4}$ radianos, um valor bem menor que o obtido por Pimentel e Brito Filho (1983), de $4,3 \times 10^{-4}$ radianos. A distância da amostra ao detector foi de aproximadamente 200mm.

O cristal monocromador utilizado foi um monocristal de silício crescido pelo método da Fusão Zonal pela Siemens AG. (lote F681), altamente perfeito (Stojanoff, 1984) e com superfície refletora paralela aos planos (100). Inicialmente este cristal foi ajustado para reflexão de Bragg nos planos (400) e posteriormente nos planos (220) e (111). Como o cristal monocromador e as amostras têm superfície refletora paralela aos planos (100), para a reflexão 400, utilizou-se um suporte em que as amostras e o monocromador ficavam na vertical, como é esquematizado na Figura IV.4.

FIGURA IV.4 - Suporte para reflexão 400.

Após o alinhamento do colimador e fendas, foi realizado o alinhamento do monocromador, posicionando-o no ângulo de Bragg da reflexão 400 ($\theta_B \approx 34,56^\circ$).

Para as reflexões 220 e 111 utilizaram-se suportes com inclinações Φ que resultassem numa reflexão simétrica. Os cristais foram inclinados de modo que os planos refletoras do monocromador e da amostra ficassem paralelos entre si e perpendiculares ao plano do difratômetro (Fig. IV.5).

FIGURA IV.5 - Suporte para as reflexões 220 e 111, a) para o monocromador e b) para a amostra.

O cristal monocromador e as amostras têm superfície refletora paralela aos planos (100), o que obriga a se ter $\Phi_{220} = 45,0^\circ$, para a reflexão 220 e $\Phi_{111} = 57,7^\circ$, para a reflexão 111. Estes suportes permitem movimentos de rotação em torno dos eixos ω e Φ , translações paralelas a estes eixos e ajustes na inclinação do suporte através do movimento do micrômetro. Com estes graus de liberdade foi possível ajustar a altura média dos cristais em relação ao feixe de raios-X incidente,

e o ângulo para a reflexão de Bragg ($\theta_B \approx 23.65^\circ$ para a reflexão 220 e $\theta_B \approx 14.21^\circ$ para a 111). Com o movimento do micrômetro ajusta-se a inclinação ϕ do suporte para que o feixe difratado esteja sempre paralelo ao plano do difratômetro. Em suma, estes suportes permitem posicionar os cristais no exato ângulo θ para que se tenha todos os feixes num mesmo plano paralelo à superfície do difratômetro.

1.2 - Calibração e testes de estabilidade do difratômetro

Com o detector posicionado para receber o sinal proveniente do monocromador, ou seja, usando o difratômetro como um espectrômetro, fez-se o levantamento dos perfis das linhas características $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ provenientes do tubo de raios-X com alvo de cobre. O perfil da radiação refletida pelo monocromador, para a reflexão 400, é apresentado na Figura IV.6.

Figura IV.6 - Perfil do monocromador para a reflexão 400.

Os pontos foram obtidos em movimentos de 10 passos do motor o que é equivalente a rotações de 2,5" de arco no monocromador. A separação teórica entre a $K_{\alpha 1}$ e a $K_{\alpha 2}$, para a reflexão 400, é de $0,0979^\circ$, ou seja, 352,6" de arco que dividido por 2,5" deveria dar uma separação de 141,04 pontos no gráfico. Os máximos das curvas experimentais foram determinados com rotinas para ajustes de polinômios pelo método de mínimos quadrados (Bevington, 1969) e encontrou-se para o máximo da $K_{\alpha 1}$, aproximadamente, o ponto $171,03 \pm 0,02$ e para o da $K_{alpha 2}$ o ponto $312,10 \pm 0,03$. Isto fornece uma distância de $141,07 \pm 0,05$ pontos entre os máximos das duas linhas características.

Para a reflexão 111, Figura IV.7, adotou-se um movimento de 5 passos (1,25" de arco). A separação teórica é de $0,0360^\circ$ (129,6" de arco) que dá uma diferença de 103,68 pontos. Pelo ajuste do máximo das duas linhas, obteve-se para o máximo da $K_{\alpha 1}$ o ponto $71,07 \pm 0,04$ e para o da $K_{alpha 2}$ o ponto $174,82 \pm 0,05$, dando uma diferença de $103,75 \pm 0,09$ pontos. Estes resultados ajudam a comprovar a exatidão da parte mecânica do difratômetro.

FIGURA IV.7 - Perfil do monocromador para a reflexão 111.

Durante as medidas, bastante cuidado deve ser tomado para evitar vibrações da amostra e desvios devido a flutuações da temperatura, ou seja, cuidados com a estabilidade mecânico-térmica do sistema é fundamental para a confiabilidade das medidas.

Para a estabilidade mecânica o difratômetro foi construído em uma caixa suporte de ferro fundido bastante rígida. Esta caixa foi tratada termicamente para livrá-la de tensões mecânica internas provenientes do processo de fundição (Rodrigues et alli, 1987). A caixa foi adaptada em cima de uma mesa divisora e todo o sistema foi instalado sobre uma mesa de ferro com um tampo de mármore de 7cm de espessura. Os pés da mesa foram colocados sobre amortecedores de vibração para diminuir o efeito da transmissão de vibrações do piso para o difratômetro.

Para a estabilidade térmica, envolvemos o suporte do cristal monocromador com uma caixa de espuma de poliuretano (material cinco vezes mais isolante que o isopor) de 1cm de espessura. As laterais do difratômetro foram revestidas com este material para diminuir a troca de calor do ambiente com os seus componentes internos. O colimador foi envolto por placas de isopor de 5cm de espessura e todo o difratômetro coberto por uma caixa de isopor de 2,5cm de espessura. A temperatura do motor de passo controlador da amostra foi mantida constante durante todas as experiências, através de um sistema de refrigeração à água controlado termostaticamente. Durante os testes e medidas o condicionador de ar da sala permaneceu ligado, ficando a temperatura ambiente em torno de 20°C.

Foram feitos, então, testes de estabilidade. Utilizou-se a reflexão 400 por ser esta mais estreita e, portanto, ser mais afetada por efeitos de instabilidade do sistema. Neste teste utilizou-se como amostra, um pedaço do mesmo silício utilizado como monocromador e analisou-se, inclusive, a influência da cola sobre a estabilidade. O melhor resultado foi obtido quando se utilizou esmalte de unha para fixar a amostra. Nesse teste, o motor de passo foi parado em uma posição em que o feixe difratado pela amostra era, aproximadamente, proveniente da posição de meia altura do pico de refletividade. A curva de estabilidade é apresentada na Figura IV.8.

Devido as intensidades serem relativamente altas, o perfil de linha pôde ser obtido em aproximadamente 1h e 20min, com isto a medida de estabilidade foi realizada, aproximadamente, neste intervalo de tempo. O deslocamento angular observado neste intervalo foi de aproximadamente 0,12" de arco, dando um deslocamento de 0,09" por hora.

FIGURA IV.8 - Curva do teste de estabilidade mecânico-térmica; reflexão 400 do silício.

Realizaram-se medidas do perfil de linha de um pedaço do monocromador usado como amostra. Esta medida foi realizada para que se pudesse comparar seu perfil experimental com o perfil teórico calculado através da teoria dinâmica de difração de raios-X por Carvalho (1986). Ajustaram-se todos os graus de liberdade possíveis, determinou-se o melhor posicionamento dos suportes para

que se tivesse um perfil mais próximo possível do teórico. A largura teórica para a reflexão 111 é de 9,34" de arco (Carvalho, 1986) e obtivemos uma largura de $9,35 \pm 0,05$ " de arco. A Figura IV.9 mostra a superposição dos perfis experimental e teórico. O mesmo procedimento foi realizado para as outras reflexões.

FIGURA IV.9 - Perfil teórico e experimental do silício, reflexão 111.

Com todos estes parâmetros bem determinados, iniciaram-se as medidas substituindo-se o pedaço do monocromador utilizado na condição de amostra pelas próprias amostras.

2 - AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DOS DADOS

Após o alinhamento da amostra, efetuou-se o levantamento do perfil de linha, utilizando-se varredura ponto a ponto. O controle do difratômetro foi feito pelo sistema SCOPE, controlado por um microcomputador. A sequência de aquisição e tratamento de dados é apresentada a seguir.

2.1 - Programa de controle - SC

Inicialmente posiciona-se a amostra, através do motor de passo, no máximo da reflexão de Bragg. Fornece-se, ao programa "SC", que controla o SCOPE, valores tais como, passos angulares, tempos de medida, nomes de arquivos de dados, etc., necessários ao seu funcionamento. Quando se termina todas as entradas, o sistema envia um sinal ao motor de passo controlador da amostra que gira 4000 passos no sentido horário, ou seja, a amostra gira no sentido θ decrescente. A partir daí inicia-se a aquisição de dados, girando-se a amostra no sentido anti-horário (θ crescente) passando pelo θ_{BRAGG} e indo até 4000 passos após. Isto equivale a uma varredura de 1000" de arco antes do θ_{BRAGG} e 1000" após.

A aquisição foi feita utilizando-se a Tabela IV.1 que fornece o passo angular utilizado em cada região do perfil, levando-se em conta que o ponto zero é o início da aquisição e que o pico de Bragg deve estar em torno do ponto 4000. Do ponto 4000 até 8000 repete-se o procedimento em sentido inverso.

O perfil é visualizado ponto a ponto no monitor do computador. Ao final da medida obtém-se dois arquivos, um com as contagens versus a variação do ângulo em relação ao θ_{BRAGG} , já descontado a radiação de fundo (BG), e um arquivo com os valores da intensidade do pico, intensidade integrada e largura integral.

REGIÃO	PASSO	TEMPO (s)
0-2000	50	10
2000-3500	25	10
3500-3700	10	10
3700-3900	5	10
3900-3950	2	10
3950-4000	1	10

TABELA IV.1 - Passo angular e tempo de aquisição de dados nas várias regiões do perfil.

Devido a aquisição ser feita no intervalo em que os extremos estão longe do θ_{BRAGG} , considera-se que o sinal nestes extremos seja originário, basicamente, da radiação de fundo (BG). Para subtrair este sinal de BG das medidas, o programa procede da seguinte maneira:

1 - com os 10 primeiros e os 10 últimos pontos do perfil ajusta uma reta pelo método dos mínimos quadrados. Esta reta fornece a intensidade do BG em cada ponto do perfil.

2 - subtrai-se, ponto a ponto do perfil, o valor correspondente à reta (Cullity, 1956 e Azaroff, 1968). Com isto, desconta o provável BG existente durante toda a medida.

O arquivo montado recebe o nome de "AMOSTRA.DAT" e é gravado em disco.

2.2 - Programa de ajuste de máximo - PERFIL4

De posse do arquivo "AMOSTRA.DAT" executa-se o programa gráfico **PERFIL4**. Este programa permite o ajuste de polinômios (até 9º) a um conjunto de pontos (pares x,y) pelo método dos mínimos quadrados (Bevington, 1969). Este programa permite determinar a posição angular correspondente ao máximo de intensidade, a partir do ajuste de uma parábola na região do pico. Uma vez determinada a posição angular, o programa faz as correções nas posições angulares de forma a ter o máximo da parábola em $\delta\theta = (\theta - \theta_B) = 0$. Como saída, o programa nos fornece o arquivo "G0.DAT" renormalizado e os parâmetros do ajuste realizados.

2.3 - Programa gerador de arquivos - PERFIL2

O programa **PERFIL2**, através da entrada do arquivo **G0.DAT** e do tempo de medida, fornece os arquivos:

G1.DAT $\rightarrow I \times \delta\theta$;

G2.DAT $\rightarrow \log(I) \times \delta\theta$;

G3.DAT $\rightarrow I \times \ln|\delta\theta|$ (lado esquerdo do perfil);

G4.DAT $\rightarrow I \times \ln|\delta\theta|$ (lado direito do perfil);

G5.DAT $\rightarrow \log(I) \times \log(\delta\theta)$ (lado esquerdo);

G6.DAT $\rightarrow \log(I) \times \log(\delta\theta)$ (lado direito),

com as respectivas flutuações de intensidade. É a partir destes arquivos que se faz o estudo do EDRX.

2.4 - Programa de análise dos dados - PERFIL

O programa **PERFIL** é utilizado para o cálculo do tamanho e da natureza do campo de deformação dos defeitos e da largura à meia altura do perfil. O tamanho dos campos de deformação é calculado pela teoria do espalhamento difuso. A natureza é determinada através da assimetria do perfil, analisando-se a área abaixo das retas com coeficientes angulares $m \approx -2$. A largura à meia altura é determinada através de ajustes de retas nos flancos do perfil e do cálculo da distância entre estas retas à meia altura do pico de refletividade. O procedimento detalhado da determinação do tamanho e da natureza do campo de deformação do defeito é apresentado nos próximos itens.

3 - PERFIL DE LINHA

A análise do perfil de linha (PL) de uma reflexão de Bragg pode fornecer informações sobre a qualidade da perfeição cristalina da amostra bem como sobre a qualidade do arranjo experimental.

A qualidade do arranjo experimental, como já visto, é boa, pois o PL de uma amostra praticamente perfeita se aproxima muito do perfil teórico. Como o perfil de linha é o resultado de uma convolução do padrão do arranjo experimental com a qualidade cristalina da amostra, pode-se analisar as variações dos valores dos parâmetros em relação a uma amostra praticamente perfeita. A introdução de defeitos altera o perfil de linha de certas reflexões de Bragg, afetando os parâmetros que o caracterizam.

Os parâmetros do perfil de linha, obtidos durante a análise foram os seguintes:

3.1 - Intensidade Máxima de Pico (I_p)

Este parâmetro corresponde à maior intensidade observada no PL, já descontado o BG. É dada por:

$$I_p = C_p / \Delta t \quad (\text{cps}),$$

onde C_p é o número de contagens máximas (do pico), obtidas no intervalo de tempo Δt . A estimativa de erro neste parâmetro, obtida pela raiz quadrada do número de contagens por segundo, é para a reflexão 400 $\approx 1,5\%$ e para as reflexões 220 e 111 $\leq 1\%$.

3.2 - Intensidade Máxima Relativa (I_p/I_o)

É a razão entre a intensidade máxima de pico (I_p) e a intensidade de feixe incidente na amostra (I_o). A relação teórica, determinada por Carvalho (1986) através da teoria dinâmica, é dada na Tabela IV.2.

$$(400) \rightarrow I_p/I_o \approx 0,672$$

$$(220) \rightarrow I_p/I_o \approx 0,697$$

$$(111) \rightarrow I_p/I_o \approx 0,694$$

TABELA IV.2 - Relação teórica entre a intensidade máxima de pico e a intensidade incidente na amostra para as reflexões 400, 220 e 111 do silício.

Este parâmetro também foi usado durante o alinhamento inicial do difratômetro como um dos parâmetros de qualidade de ajuste do perfil experimental. Como é visto na Figura IV.9, os perfis experimental e teórico têm boa concordância quanto a este parâmetro. Em quase todas as medidas a relação esteve sempre bem próxima da teórica sendo este o parâmetro inicial de controle de qualidade do perfil.

3.3 - Intensidade Integrada (II)

A intensidade integrada (II) fornece aproximadamente, a área sob o perfil. É dada por:

$$II = \sum_i C_i \delta\theta_i \quad (\text{cps.grau}),$$

onde C_i é o número de contagens na posição angular θ medida no intervalo de tempo Δt e $\delta\theta_i$ é o intervalo angular utilizado naquele ponto. Através de uma avaliação por propagação de erros, estima-se um erro de 1% no valor de II.

3.4 - Largura Integral (B)

A largura integral é definida pela relação:

$$B = II / I_p \text{ (grau)}$$

e leva em conta toda a área do perfil. O erro estimado é de $\approx 1\%$. A largura integral, como era de se esperar, apresenta comportamento semelhante à II. Portanto, B deve ser encarado apenas como uma confirmação dos parâmetros citados anteriormente (I_p/I_0 e II).

3.5 - Largura à Meia Altura ($\beta_{1/2}$)

A largura à meia altura é dada pela distância angular entre dois pontos simétricos do PL situados na altura equivalente a metade da intensidade de pico (Fig. IV.10). O erro estimado por propagação de erros é da ordem de 0,2%.

O valor teórico da largura à meia altura, correspondente às reflexões estudadas, calculadas por teoria dinâmica por Carvalho (1986), é dado na Tabela IV.3.

$$(400) \rightarrow \beta_{1/2} \approx 4,27 \text{ (seg. de arco)}$$

$$(220) \rightarrow \beta_{1/2} \approx 6,10 \text{ (seg. de arco)}$$

$$(111) \rightarrow \beta_{1/2} \approx 9,34 \text{ (seg. de arco)}$$

TABELA IV.3 - Largura à meia altura teórica para as reflexões 400, 220 e 111 do silício.

FIGURA IV.10 - Largura a meia altura de um perfil de linha para a reflexão 111.

4 - ESPALHAMENTO DIFUSO DE RAIOS-X (EDRX)

O perfil de linha fornece a intensidade do espalhamento difuso, I_{ED} , em função do desvio angular em relação ao ângulo de Bragg ($\delta\theta = \theta - \theta_B$). Existe uma relação linear entre $|\mathbf{q}|$, vetor que mede o desvio da reflexão de Bragg, e $\delta\theta$, da forma:

$$|\mathbf{q}| = (2\pi/d_{hkl})|\delta\theta|.$$

Utilizaram-se, neste trabalho, duas maneiras de avaliar o "tamanho" do defeito, a partir da variação da intensidade difusa, I_D , em função de $|q|$, propostas uma por Ehrhart (1978) e a outra por Dederichs (1973).

4.1 - Método de Ehrhart (Determinação de D_{cr})

Num gráfico $\log I_D \times \log |\delta\theta|$ para as regiões $\theta < \theta_B$ e $\theta > \theta_B$, observam-se várias regiões lineares de inclinações m que obedecem a relação $\delta\theta^{-m}$, $m = 1, 2, 4, \dots$, para agregados de defeitos esfericamente simétricos. O valor $q = q_{cr2}$, para qual ocorre a transição de q^{-2} (espalhamento Huang) para q^{-4} (espalhamento Stokes-Wilson), é uma forma de determinar o tamanho crítico do aglomerado.

$$R_{cr} = 1/q_{cr2} = d_{hkl} / 2\pi \delta\theta_{cr2}.$$

Este parâmetro R_{cr} representa, no espaço real, o raio da região fortemente distorcida, próximo ao núcleo do defeito. Neste trabalho não foi observada a região q^{-4} , mas sim uma região q^{-m} com $2,1 < m < 2,7$, o que é uma primeira indicação da dependência q^{-4} , observada para defeitos que deformam fortemente a rede (Ehrhart & Schönfeld, 1979, Pimentel & Brito Filho, 1983).

Determina-se, então, segundo este mesmo modelo, um outro parâmetro de tamanho determinado pela intersecção entre a região de espalhamento Huang e a região de espalhamento da rede perfeita. No espaço real, esta intersecção corresponde a transição entre a região Huang (q^{-2}), levemente distorcida, e a região do cristal "quase" perfeito (q^{-1}) (Stojanoff, 1984; Bulla et al., 1989). Definindo o parâmetro D_{cr} como:

$$D_{cr} = 1/q_{cr1} = d_{hkl} / 2\pi \delta\theta_{cr1}$$

que será considerado com o "limite superior" para o campo de deformação de longo alcance do defeito (Fig. IV.11).

FIGURA IV.11 - Determinação do parâmetro D_{cr} , limite superior do campo de deformação.

Para cada amostra foram medidos de 3 a 7 PL, e o desvio padrão nos valores de D_{cr} foi calculado por teoria de erros.

4.2 - Método de Dederichs (Determinação de R_0)

Neste método (Dederichs, 1971), estuda-se a intensidade do espalhamento difuso em função de um escalar q_0 , o qual representa a projeção de q na direção do feixe espalhado (Fig.IV.12).

Figura IV.12 - Vetores no espaço recíproco (Patel, 1975).

Assim, pode-se determinar a intensidade do espalhamento difuso, devido a todos os vetores $\mathbf{q}$, que nas condições ($\mathbf{K} = \mathbf{h} + \mathbf{q}$), têm componente q_0 na direção do feixe espalhado. A intensidade difusa pode ser dividida em uma parte simétrica e uma antissimétrica.

Para $q_0 \ll 1/R_0$, onde R_0 é o raio médio dos aglomerados, a parte simétrica pode ser expressa por (Dederichs, 1971; Larson & Young, 1973; Patel, 1975):

$$I^S(q_0) \approx A \ln(e^{1/2}/q_0 R_0)$$

e para $q_0 > 1/R_0$

$$I^S(q_0) \approx C |1/R_0^2 q_0^2|,$$

onde A é uma constante que inclui o tamanho e número de aglomerados e o comprimento de onda e C inclui tamanho do aglomerado e a reflexão hkl usada.

Para se obter a parte simétrica da intensidade do espalhamento difuso é proposto (Larson et al., 1973; Patel, 1975) que se considere a média da intensidade medida para iguais q_0 , ou $\delta\theta$, em ambos os lados do pico de Bragg ($K = h \pm q_0$). Para $q < 1/R_0$ o gráfico de $I^s(q_0)$ versus $\ln(q_0)$ deve ser linear e a extrapolação desta reta intercepta o eixo x, $I^s(q_0) = 0$, no ponto que fornece

$$q_0 = e^{1/2}/R_0,$$

logo:

$$R_0 = e^{1/2} d_{hkl} / 2\pi \delta\theta \cos\theta_B.$$

A Figura IV.13 mostra uma curva típica ($I \times \ln|\delta\theta|$) para a obtenção do parâmetro R_0 . O procedimento para a obtenção do desvio padrão em R_0 foi o mesmo que o em D_{cr} .

FIGURA IV.13 - Determinação do parâmetro R_0 , campo médio de deformação.

4.3 - Determinação da natureza do defeito

O espalhamento difuso, devido defeitos, pode produzir assimetrias no perfil de linha, como visto no Capítulo II. Regiões da rede cristalina que apresentam vacâncias dilatam a rede ocasionando um aumento no espalhamento para ângulos menores que o de Bragg e regiões que apresentam deformações tipo intersticiais contraem a rede cristalina ocasionando um aumento no espalhamento para ângulos maiores que o de Bragg. Usualmente, esta avaliação é qualitativa e provém da simples observação do gráfico de $\log I$ versus $\delta\theta$. Um gráfico típico de natureza intersticial é mostrado na Figura IV.14.

Figura IV.14 - Determinação da natureza de defeitos predominantes. A assimetria apresentada é típica de intersticial.

A observação visual é limitada e procura-se desenvolver uma avaliação quantitativa desta assimetria. Para isto, calcula-se a área abaixo da região Huang (q^{-2}) de ambos os lados do perfil. Através de uma comparação entre esses dois valores, levando-se em conta o desvio padrão, pode-se determinar se existe assimetria e, conseqüentemente, a natureza predominante dos defeitos.

Falou-se naturezas predominante, pois as naturezas aqui apresentadas são tendências de uma distribuição estatística de defeitos que podem compreender diversos tipos, apresentando naturezas diferentes.

Os parâmetros observados para os perfís das amostras "como crescidas" na reflexão 400 e 220 não sofreram grandes alterações devidas à defeitos. Entretanto, para a reflexão 111 a influência dos defeitos é significativa. Devido a este comportamento, nas amostras submetidas a tratamentos térmicos foram feitas medidas somente na reflexão 111.

5 - TOPOGRAFIA DE RAIOS - X

Existem diferentes métodos de difração e reflexão de raios-X que permitem a "visualização" de defeitos e deformações em um cristal. Dentre estes métodos a topografia de feixe branco (método de Laue) é a mais simples.

A topografia de radiação branca teve pouca aplicação após ter sido desenvolvida por Guinier e Tennevin (1949). Entretanto com o desenvolvimento de fontes de radiação síncrotron este método recebeu novo impulso. Fontes de radiação síncrotron são fontes que apresentam alta intensidade e pequena divergência, características estas que dificilmente são encontradas no laboratório e que são essenciais para este método.

O arranjo experimental para a realização da topografia de radiação branca corresponde essencialmente a um arranjo de Laue. As topografias obtidas neste trabalho foram obtidas na linha X19C no National Synchrotron Light Source do Brookhaven National Laboratory em um arranjo de transmissão. Esta linha em um arranjo de feixe branco admite um fluxo de $4,16 \times 10^{12}$

fótons/seg/mrad/0,1%bw/100mA para 4,9keV a 2,5 GeV. O tamanho do feixe disponível é de 40X7mm e a divergência horizontal é de 2mrad. A amostra encontrava-se a aproximadamente 12 m do anel e o filme a dez centímetros da amostra. Foram analisadas as cinco amostras "como crescidas".

4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As técnicas de microscopia têm sido particularmente úteis no estudo de semicondutores. Em específico, técnicas de microscopia eletrônica permitem a caracterização da superfície e do volume dos cristais quanto a defeitos pontuais e seus agregados, e a defeitos planares e volumétricos.

A microscopia eletrônica de transmissão utiliza elétrons de alta energia para irradiar amostras de espessuras de 0,1 μ m ou menores. Os elétrons são transmitidos e formam uma imagem da amostra aumentada muitas vezes em diversas etapas com a ajuda de lentes eletro-ópticas. A imagem completa pode ser observada em uma tela fluorescente ou ser fotografada.

As cinco amostras "como crescidas" foram estudadas por microscopia eletrônica de transmissão na Siemens AG. Inicialmente utilizou-se um microscópio JEOL 200 CX com tensão aceleradora de 200 kV. Em seguida as amostras foram analisadas em um microscópio JEOL com tensão aceleradora de 400 kV.

5 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A espectroscopia de infravermelho é um método particularmente útil para a determinação da concentração do carbono substitucional e do oxigênio intersticial no silício. Este método é vantajoso por sua sensibilidade, baixo custo, rapidez e, principalmente por ser de caráter não destrutivo, o que não acontece com outros métodos de análise química. Esta técnica permite a determinação, em silício, de concentrações de carbono substitucional até da ordem de $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ e de concentrações de oxigênio intersticial de até 10^{16}cm^{-3} .

O oxigênio intersticial e o carbono substitucional dão origem a bandas de absorção em $9\mu\text{m}$ e $16\mu\text{m}$, respectivamente. As concentrações destas impurezas são diretamente proporcionais ao coeficiente de absorção.

Alguns modos vibracionais, devido a defeitos em silício foram usados para a interpretação dos resultados de espectroscopia de infravermelho (Tempelhoff et al., 1979; Newman, 1985; Henry et al., 1988; Davies, 1989; Chappel et al., 1988). Alguns, mais importantes correspondem a bandas centradas em:

1110cm^{-1}	-----	O_i
1050cm^{-1}	-----	complexos CO
1030cm^{-1}	-----	a-SiO
1020cm^{-1}	-----	C-O-Si _i
969cm^{-1}	-----	C _i Si _i e VO ₃
944cm^{-1}	-----	Si _i O _i
932cm^{-1}	-----	C _i (centro C(1))
922cm^{-1}	-----	C _i (centro C(1))
895cm^{-1}	-----	VO ₂
865cm^{-1}	-----	C _i O _i
820cm^{-1}	-----	SiC
835cm^{-1}	-----	Centro A (O _i -V)
690cm^{-1}	-----	C _s O _i
625cm^{-1}	-----	C _s

Neste trabalho os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos através do método diferencial (ASTM F 121 - 79) à temperatura ambiente.

CAPÍTULO V - AMOSTRAS

1 - AMOSTRAS

Este trabalho foi realizado com amostras de silício monocristalino, crescidas pelo método Czochralski nos laboratórios da Siltec Silicon Co. em um forno de crescimento Siltec "860D DC-POWERED FURNACE". As amostras foram crescidas na direção $\langle 100 \rangle$ e as lâminas, de 10cm de diâmetro e aproximadamente 1mm de espessura, foram cortadas perpendiculares à direção de crescimento. As amostras são livres de discordâncias e de deformações introduzidas pelos processos de corte e polimento.

Para eliminação de tensões introduzidas durante o corte, as lâminas foram polidas por um processo químico mecânico padrão MOS ("syton polish").

As características gerais do crescimento são apresentadas a seguir:

- 1-) Massa do lingote - 15 kg
- 2-) Dimensão do cadinho - 300 mm x 215 mm
- 3-) Velocidade de rotação da semente - 20 rpm
- 4-) Velocidade do cadinho - 7 rpm
- 5-) Pressão dentro da câmara ≈ 20 torr
- 6-) Vazão do gás de argônio $\approx 150 \text{ ft}^3/\text{h}$
- 7-) Cadinho - General Electric Flame Polished
- 8-) Forno de crescimento - Siltec 860D DC-POWERED FURNACE

As amostras utilizadas contêm átomos de carbono como dopante em concentrações que variam de menos de 0,05 ppma ($2,5 \times 10^{15}$ at/cm³) a 7,7 ppma ($3,84 \times 10^{17}$ at/cm³) e átomos de oxigênio em concentrações de 25ppma ($1,25 \times 10^{18}$ at/cm³) a 30 ppma ($1,5 \times 10^{18}$ at/cm³).

A determinação da concentração de oxigênio e carbono, após o crescimento, foi feita por espectroscopia de infravermelho. Os valores destas concentrações foram fornecidas pelo fabricante (Siltec Silicon Co.). Os tratamentos térmicos a que foram submetidas algumas amostras, foram realizados em ambiente de N₂ na própria fábrica.

Para as medidas de espalhamento difuso, as amostras foram clivadas para a obtenção de um tamanho ideal para as medidas (área aproximada de 1cm²). Após a clivagem, foi necessário submetê-las a um ataque químico para eliminação de tensões introduzidas. O ataque químico foi realizado com solução de HNO₃:HF:CH₃COOH = 6:1:1 em volume.

As características e designações das amostras estudadas são apresentadas nas tabelas a seguir. As amostras foram agrupadas em quatro categorias.

2 - AMOSTRAS "COMO CRESCIDAS"

Amostras tipo p "como crescidas" com concentrações de carbono variando de menos que 0,05ppma a aproximadamente 4 ppma (ASTM F121-79). Nestas amostras foram feitas medidas de Espalhamento Difuso de raios-X para as reflexões 400, 200 e 111. Também foram feitas medidas de topografia de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. Além disso, as amostras 041 e PMC-324 também foram estudadas por espectroscopia de infravermelho.

AMOSTRA	[O _i] (ppma)	[C _s] (ppma)
041	≈ 30.00	< 0.05
515	≈ 29.62	≈ 0.2
PMC-063	≈ 29.58	≈ 1.8
PMC-200	≈ 29.45	≈ 3.0
PMC-324	≈ 29.52	≈ 4.0

TABELA V.1 - Concentração de oxigênio intersticial e de carbono substitucional nas amostra "como crescidas".

3 - AMOSTRAS SUBMETIDAS A TRATAMENTOS TÉRMICOS

Foram estudadas amostras submetidas a variados tratamentos térmicos para o estudo do efeito do carbono na formação de doadores. Constituem dois grupos: um para o estudo do efeito do carbono na formação de TD e o outro na de ND.

As amostras submetidas a tratamentos térmicos a 450°C, para o estudo do efeito do carbono na formação de TD, se dividem em dois conjuntos - as de alta concentração de carbono e as de baixa concentração de carbono.

As de alta concentração de carbono (≈ 2 ppma $\approx 1,0 \times 10^{17}$ at/cm³ - ASTM F 121-79) tinham concentração de oxigênio intersticial de aproximadamente 28 ppma ($1,4 \times 10^{18}$ at/cm³ - ASTM F 121-79) e resistividade de 4,73 ohm.cm. As de baixa concentração possuíam aproximadamente 0,03 ppma de carbono ($\approx 1,57 \times 10^{15}$ at/cm³ - ASTM F 121-79), concentração inicial de oxigênio de 25 ppma ($1,25 \times 10^{18}$ at/cm³) e resistividade de 9,28 ohm.cm.

Nestas amostras foram feitas medidas de espalhamento difuso para a reflexão 111 e de espectroscopia de infravermelho nas amostras de alta concentração de carbono (amostras submetidas ao menor e ao maior tempo de tratamento térmico).

As amostras submetidas a tratamentos térmicos variados, para estudos do efeito do carbono na formação de ND também se dividem em dois grupos: as de alta concentração de carbono e as de baixa concentração.

As amostras com alta concentração de carbono entre 3,0 ppma ($2,65 \times 10^{17}$ at/cm³) e 7,64 ppma ($3,81 \times 10^{17}$ at/cm³), eram do tipo-p e tinham, inicialmente, concentração de oxigênio intersticial da ordem de $29 \pm 0,5$ ppma (ASTM F 121-79). Nestas amostras foram feitas medidas de espalhamento difuso para a reflexão 111 e também medidas de espectroscopia de infravermelho em duas amostras de cada conjunto (maior e menor tempo de tratamento térmico). As amostras com baixa concentração de carbono ($\approx 0,03$ ppma $\approx 1,57 \times 10^{15}$ at/cm³ - ASTM F 121-79) eram tipo-p e tinham concentração inicial de oxigênio intersticial de 25 ppma ($\approx 1,25 \times 10^{18}$ at/cm³ - ASTM F 121-79). Estas amostras foram submetidas aos mesmos tratamentos térmicos que as com alta concentração de carbono e nelas foram feitas medidas de espalhamento difuso na direção (111).

3.1 - Amostras submetidas a tratamento térmico a 450°C

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)	RESISTIVIDADE	
		TIPO	(ohm.cm)
	450°C		
ID-184	0.5	n	4.41
ID-186	2	n	3.30
ID-188	8	n	2.65
ID-189	16	n	2.55
ID-190	32	n	1.94
ID-216	64	n	1.80

TABELA V.2 - Amostras ID (com alta concentração de carbono) submetidas a tratamento térmico a 450°C durante diferentes intervalos de tempo.

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)	RESISTIVIDADE	
		TIPO	(ohm.cm)
	450°C		
CH-002	0.5	p	10.28
CH-005	2	p	12.40
CH-007	8	p	57.30
CH-008	16	n	11.70
CH-010	32	n	3.75
CH-011	64	n	1.94

TABELA V.3 - Amostras CH (com baixa concentração de carbono) submetidas a tratamento térmico a 450°C durante diferentes intervalos de tempo.

3.2 - Amostras submetidas a tratamentos térmicos a 650°C

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)	[C _S] (ppma)		Δ[O _i] (ppma)	RESISTIVIDADE ohm.cm		[DOADORES] (doad/cm ³)
		ANTES	DEPOIS		ANTES	DEPOIS	
	650°C						
HC-254	1	5.85	5.80	-	3.34	3.34	0
HC-255	4	5.89	5.85	-	3.27	3.27	0
HC-256	16	6.05	5.12	1.44	3.31	2.93	1.8X10 ¹⁴
HC-257	32	5.91	4.15	5.42	3.32	2.17	7.7X10 ¹⁴
HC-258	64	5.92	1.09	14.90	3.36	1.62	1.53X10 ¹⁵
HC-238	96	5.32	<.05	21.89	3.53	1.40	2.1X10 ¹⁵

TABELA V.4 - Amostras HC (com alta concentração de carbono) submetidas a tratamento térmico a 650°C durante diferentes intervalos de tempo.

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)	$\Delta[O_i]$ (ppma)	RESISTIVIDADE (ohm.cm)		[DOADORES] (doad./cm ³)
			ANTES	DEPOIS	
	650°C				
CH-028	1	-	8.53	8.53	0
CH-029	4	-	8.53	8.57	0
CH-030	16	-	8.53	8.62	0
CH-032	32	-	8.53	8.60	0
CH-034	64	-	8.53	8.62	0
CH-012	96	-	8.53	8.53	0

TABELA V.5 - Amostras CH (com baixa concentração de carbono) submetidas a tratamento térmico a 650°C durante diferentes intervalos de tempo.

3.3 - Amostras submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C (tempo variável) e posterior tratamento a 650°C (96h)

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)		$[C_S]$ (ppma)		$\Delta[O_i]$ (ppma)	RESISTIVIDADE ohm.cm		[DOADORES] (doad/cm ³)
	450°C	650°C	ANTES	DEPOIS		ANTES	DEPOIS	
HC-239	0.5	96	5.53	.05	21.92	3.52	1.53	2.2×10^{15}
HC-240	1	96	5.54	.05	22.49	3.52	1.38	2.2×10^{15}
HC-243	2	96	5.52	.05	21.86	3.53	1.38	2.2×10^{15}
HC-244	4	96	5.42	.05	21.52	3.51	1.38	2.2×10^{15}
HC-245	8	96	5.58	.05	21.61	3.49	1.34	2.2×10^{15}
HC-246	16	96	5.45	.05	23.27	3.51	1.24	2.5×10^{15}
HC-247	32	96	5.74	.05	23.60	3.50	1.03	3.4×10^{15}
HC-248	64	96	5.49	.05	24.22	3.47	0.89	4.2×10^{15}

TABELA V.6 - Amostras HC (com alta concentração de carbono) submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C em diferentes intervalos de tempo e posterior tratamento térmico a 650°C durante 96h.

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)		$\Delta[O_i]$ (ppma)	RESISTIVIDADE (ohm.cm)		[DOADORES] (doad./cm ³)
	450°C	650°C		ANTES	DEPOIS	
CH-013	0.5	96	-	8.53	8.56	0
CH-015	1	96	-	8.53	8.63	0
CH-016	2	96	-	8.53	8.77	5.0X10 ¹³
CH-017	4	96	-	8.53	9.12	1.0X10 ¹⁴
CH-018	8	96	1.83	8.53	10.19	2.7X10 ¹⁴
CH-019	16	96	5.31	8.53	13.36	6.1X10 ¹⁴
CH-020	32	96	12.57	8.53	34.40	1.2X10 ¹⁵
CH-021	64	96	15.79	8.53	MUITO ALTO	1.57X10 ¹⁵

TABELA V.7 - Amostras CH (com baixa concentração de carbono) submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C em diferentes intervalos de tempo e posterior tratamento térmico a 650°C durante 96h.

3.4 - Amostras submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C (64h) e posterior tratamento a 650°C (tempo variável)

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)		$[C_S]$ (ppma)		$\Delta[O_i]$ (ppma)	RESISTIVIDADE ohm.cm		[DOADORES] (doad/cm ³)
	450°C	650°C	ANTES	DEPOIS		ANTES	DEPOIS	
HC-249	64	1	5.86	4.73	0.56	3.43	3.45	0
HC-250	64	4	5.54	4.68	2.06	3.44	3.28	1.0X10 ¹⁴
HC-251	64	16	5.75	1.98	11.09	3.44	1.70	1.44X10 ¹⁵
HC-252	64	32	5.65	<.05	17.30	3.44	1.23	2.57X10 ¹⁵
HC-253	64	64	5.60	<.05	17.51	3.42	0.92	3.98X10 ¹⁵

TABELA V.8 - Amostras HC (com alta concentração de carbono) submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C durante 64h e posterior tratamento térmico a 650°C durante diferentes intervalos de tempo.

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)		$\Delta[O_i]$ (ppma)	RESISTIVIDADE (ohm.cm)		[DOADORES] (doad./cm ³)
	450°C	650°C		ANTES	DEPOIS	
CH-022	64	1	-	8.53	8.69	0
CH-023	64	4	-	8.53	8.69	0
CH-024	64	16	0.61	8.53	10.24	1.7×10^{14}
CH-026	64	32	3.59	8.53	13.70	6.1×10^{14}
CH-027	64	64	10.86	8.53	56.50	1.3×10^{15}

TABELA V.9 - Amostras CH (com baixa concentração de carbono) submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C durante 64h e posterior tratamento térmico a 650°C durante diferentes intervalos de tempo.

3.5 - Amostras submetidas a tratamentos térmicos a 550, 600, 700 e 750°C (96h) com e sem tratamento térmico preliminar a 450°C (64h)

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)		$[C_S]$ (ppma)		$\Delta[O_i]$ (ppma)	RESISTIVIDADE ohm.cm		[DOADORES] (doad/cm ³)
	450°C	550°C	ANTES	DEPOIS		ANTES	DEPOIS	
HC-272	0	96	7.25	6.51	0.30	2.98	2.98	0
HC-274	64	96	7.64	6.80	1.81	2.90	2.83	$\approx 1 \times 10^{14}$

TABELA V.10 - Amostras HC (com alta concentração de carbono) submetidas a tratamento térmico a 550°C durante 96h sem e com tratamento térmico preliminar a 450°C durante 64h.

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)		$\Delta[O_i]$ (ppma)	RESISTIVIDADE (ohm.cm)		[DOADORES] (doad./cm ³)
	450°C	550°C		ANTES	DEPOIS	
CH-055	0	96	-	8.53	9.14	1.0X10 ¹⁴
CH-057	64	96	-	8.53	9.33	1.0X10 ¹⁴

TABELA V.11 - Amostras CH (com baixa concentração de carbono) submetidas a tratamento térmico a 550°C durante 96h sem e com tratamento térmico preliminar a 450°C durante 64h.

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)		$[C_S]$ (ppma)		$\Delta[O_i]$ (ppma)	RESISTIVIDADE ohm.cm		[DOADORES] (doad/cm ³)
	450°C	600°C	ANTES	DEPOIS		ANTES	DEPOIS	
HC-268	0	96	7.01	2.26	12.21	3.05	1.64	1.35X10 ¹⁵
HC-270	64	96	7.33	1.88	14.04	3.00	1.52	1.59X10 ¹⁵

TABELA V.12 - Amostras HC (com alta concentração de carbono) submetidas a tratamento térmico a 600°C durante 96h sem e com tratamento térmico preliminar a 450°C durante 64h.

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)		$\Delta[O_i]$ (ppma)	RESISTIVIDADE (ohm.cm)		[DOADORES] (doad./cm ³)
	450°C	600°C		ANTES	DEPOIS	
CH-048	0	96	-	8.53	9.17	1.0X10 ¹⁴
CH-053	64	96	1.07	8.53	10.42	2.0X10 ¹⁴

TABELA V.13 - Amostras CH (com baixa concentração de carbono) submetidas a tratamento térmico a 600°C durante 96h sem e com tratamento térmico preliminar a 450°C durante 64h.

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)		[C _S] (ppma)		Δ[O _i] (ppma)	RESISTIVIDADE ohm.cm		[DOADORES] (doad/cm ³)
	450°C	700°C	ANTES	DEPOIS		ANTES	DEPOIS	
HC-264	0	96	6.53	<.05	20.73	3.19	2.43	4.6X10 ¹⁴
HC-265	64	96	6.47	<.05	24.58	3.12	1.07	3.04X10 ¹⁵

TABELA V.14 - Amostras HC (com alta concentração de carbono) submetidas a tratamento térmico a 700°C durante 96h sem e com tratamento térmico preliminar a 450°C durante 64h.

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)		Δ[O _i] (ppma)	RESISTIVIDADE (ohm.cm)		[DOADORES] (doad./cm ³)
	450°C	700°C		ANTES	DEPOIS	
CH-041	0	96	-	8.53	8.67	0
CH-044	64	96	19.35	8.53	26.20	1.06X10 ¹⁵

TABELA V.15 - Amostras CH (com baixa concentração de carbono) submetidas a tratamento térmico a 700°C durante 96h sem e com tratamento térmico preliminar a 450°C durante 64h.

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)		[C _S] (ppma)		Δ[O _i] (ppma)	RESISTIVIDADE ohm.cm		[DOADORES] (doad/cm ³)
	450°C	750°C	ANTES	DEPOIS		ANTES	DEPOIS	
HC-259	0	96	6.01	1.72	13.54	3.36	3.28	0
HC-261	64	96	6.41	<.05	24.43	3.16	1.18	2.65X10 ¹⁵

TABELA V.16 - Amostras HC (com alta concentração de carbono) submetidas a tratamento térmico a 750°C durante 96h sem e com tratamento térmico preliminar a 450°C durante 64h.

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)		$\Delta[O_i]$ (ppma)	RESISTIVIDADE (ohm.cm)		[DOADORES] (doad./cm ³)
	450°C	750°C		ANTES	DEPOIS	
CH-035	0	96	-	8.53	8.59	0
CH-039	64	96	19.99	8.53	12.80	5.2×10^{14}

TABELA 12 - Amostras CH (com baixa concentração de carbono) submetidas a tratamento térmico a 750°C durante 96h sem e com tratamento térmico preliminar a 450°C durante 64h.

CAPÍTULO VI - RESULTADOS E DISCUSSÃO

1 - AMOSTRAS "COMO CRESCIDAS"

A análise da topografia de raios-X de feixe branco destas amostras mostrou a presença de defeitos visíveis somente na amostra PMC-200 (Fig. VI.1). Como pode ser observado na figura apenas alguns planos desta amostra foram afetados por este defeito.

FIGURA VI.1 - Topografia de raios-X de feixe branco para a amostra PMC-200.

Os parâmetros de defeito, determinados a partir da análise do perfil de linha e de medidas de espalhamento difuso para a reflexão 400, não apresentaram variações significativas no comportamento.

Para a amostra PMC-200 ($[Cs] \approx 3$ ppma), o defeito observado na Figura VI.1 parece afetar a largura à meia altura ($\beta_{1/2}$) do PL, pois para esta concentração de carbono observa-se uma descontinuidade neste parâmetro (Fig. VI.2-a). Entretanto, os resultados indicam que a presença deste defeito não afeta os parâmetros do campo de deformação, D_{cr} (Fig. VI.3-a) e R_o (Fig. VI.3-b). Isto indica que os defeitos introduzidos pelo carbono não afetam diretamente os planos (400).

Para a reflexão 220, observa-se um ligeiro aumento no valor encontrado para a largura à meia altura (Fig. VI.4-a) e para a largura integral (Fig. VI.4-b). Já os parâmetros do campo de deformação, D_{cr} e R_o , decrescem com a concentração de carbono (Fig. VI.5-a e b). Novamente aparece uma descontinuidade no comportamento das medidas para a amostra PMC-200 ($[Cs] \approx 3$ ppma) indicando que provavelmente o defeito observado na Figura VI.1 também afeta os planos (220).

A largura à meia altura está relacionada com a perfeição da rede cristalina e o seu crescimento indica uma perturbação cada vez maior da rede. O comportamento oposto entre o campo de deformação e a largura à meia altura indica que o aumento da concentração de carbono gera defeitos com campos de deformação menores, mas em concentrações maiores.

Na reflexão 111, não se observa uma descontinuidade no comportamento dos parâmetros para a amostra PMC-200. Isto indica que o defeito observado na topografia desta amostra não afeta sensivelmente os planos (111). As Figuras VI.6-a e b indicam que, com o aumento da concentração de carbono, os parâmetros do perfil de linha, largura a meia altura e largura integral, decrescem para concentrações de carbono até da ordem de ≈ 1.8 ppma e aumentam para concentrações de carbono maiores. Comportamento inverso é observado para os parâmetros do campo de deformação, D_{cr} (Fig. VI.7-a) e R_o (Fig. VI.7-b).

FIGURA VI.2 - Dependência da a) - largura à meia altura e b) - largura integral da reflexão 400 com a concentração de carbono.

FIGURA VI.3 - Dependência do a) - campo máximo de deformação do defeito, D_{cr} , e b) - campo médio de deformação, R_o , na direção $\langle 400 \rangle$, com a concentração de carbono.

FIGURA VI.4 - Dependência da a) - largura à meia altura e b) - largura integral da reflexão 220 com a concentração de carbono.

FIGURA VI.5 - Dependência do a) - campo máximo de deformação do defeito, D_{cr} , e b) - campo médio de deformação, R_o , na direção $\langle 220 \rangle$, com a concentração de carbono.

FIGURA VI.6 - Dependência da a) - largura à meia altura e b) - largura integral da reflexão 111 com a concentração de carbono.

FIGURA VI.7 - Dependência do a) - campo máximo de deformação do defeito, D_{cr} , e b) - campo médio de deformação, R_o , na direção $\langle 111 \rangle$, com a concentração de carbono.

a)

b)

FIGURA VI.8 - Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras a-) 041 e b-) PMC-324.

FIGURA VI.9 - Medida de espectroscopia de infravermelho das amostras "como crescidas" 041 (baixa concentração de carbono) e PMC-324 (alta concentração de carbono).

Com a introdução de átomos de carbono, a aglomeração de átomos de oxigênio é acelerada e o campo de deformação aumenta. A concentração de defeitos diminui devido à aglomeração e, portanto, a largura à meia altura diminui. Um aumento ainda maior na concentração de carbono faz prevalecer o efeito de seu menor campo de deformação acarretando um decréscimo em D_{cr} e R_O . Entretanto, a alta concentração de carbono dá origem a um alargamento no perfil. Medidas de microscopia eletrônica de transmissão, mostraram a presença de aglomerados na amostra 041 ($[Cs] < 0,05ppma$) (Fig. VI.8-a) e, para as outras amostras, um outro tipo de defeito em maior concentração, que não pôde ser identificado. (pontos pretos na Fig. VI.8-b).

A natureza predominante dos defeitos é mostrada na Tabela VI.1.

$[C_s]$	400	220	111
< 0.05	SIMÉTRICA	SIMÉTRICA	INTERSTICIAL
≈ 0.2	SIMÉTRICA	SIMÉTRICA	INT./SIM.
≈ 1.8	SIMÉTRICA	SIMÉTRICA	SIMÉTRICA
≈ 3.0	SIMÉTRICA	SIMÉTRICA	SIM./VAC.
≈ 4.0	SIMÉTRICA	SIMÉTRICA	VACÂNCIA

TABELA VI.1 - Natureza predominante dos defeitos para as reflexões 400, 220 e 111.

Apesar da natureza predominantes dos defeitos ser simétrica na reflexão 400, para todas as concentrações de carbono, observa-se uma tendência à natureza de vacância com o aumento da concentração de carbono. Já, para a reflexão 220 não foi observada nenhuma tendência tanto para natureza tipo vacância quanto para intersticial. Para reflexão 111, a natureza do campo de deformação dos defeitos muda de intersticial para vacância, devido a predominância da natureza intrínseca dos átomos de oxigênio e de carbono. Nas

amostras com baixa concentração de carbono predomina a natureza do oxigênio, intersticial, e nas com alta concentração predomina a do carbono, vacância.

As medidas de espectroscopia de infravermelho (Fig. VI.9) mostram a ausência de complexos CO, C_iSi_i e VO_x ($x > 2$) na amostra livre de carbono. A banda centrada em 1030cm^{-1} , associada ao SiO amorfo, diminui com o aumento da concentração de carbono. Já a banda centrada em 820cm^{-1} , relacionada com complexos SiC, aumenta. O aumento desta banda pode explicar a natureza tipo vacância para as amostras com alta concentração de carbono e o alargamento do perfil de linha.

2 - AMOSTRAS SUBMETIDAS A TRATAMENTOS TÉRMICOS

2.1- Tratamento Térmico a 450°C

Na Figura VI.10 pode-se observar a curva de resistividade das amostras submetidas ao tratamento térmico de 450°C; temperatura em que ocorre a formação de doadores térmicos (Capítulo II). Para as amostras com baixa concentração de carbono ocorre uma mudança de condutividade, de tipo-p para tipo-n, no intervalo entre 8 e 16 horas de tratamento térmico. Como foi citado no Capítulo II, esta mudança de condutividade é observada em amostras com alta concentração de oxigênio. Para as amostras com alta concentração de carbono, observa-se uma pequena variação na resistividade, o que pode ser explicado devido a concentração de carbono estar em torno de 2 ppma ($\approx 1 \times 10^{17}\text{at/cm}^3$), que é o limite inferior em que o carbono começa a inibir a formação de TD.

A largura à meia altura (Fig. VI.11-a) e a largura integral (Fig. VI.11-b), nas amostras com baixa concentração de carbono, aumentam com o tempo de tratamento térmico apresentando uma descontinuidade no intervalo citado acima. Esta descontinuidade também pode ser observada para os parâmetros relativos ao campo de deformação (Fig. VI.12-a e b). Estes parâmetros, D_{cr} e R_o , diminuem com o tempo de tratamento térmico, observando-se um aumento significativo quando ocorre a mudança da condutividade.

FIGURA VI.10 - Medida da resistividade das amostras com baixa (CH-002 até CH-011) e alta concentração de carbono (ID-184 até ID-216), submetidas a tratamento térmico (recozimento) a 450°C.

FIGURA VI.11 - Dependência da a-) largura à meia altura e b) - largura integral do perfil de linha da reflexão 111, para amostras com baixa e alta concentração de carbono em função do tempo de tratamento térmico (recozimento) a 450°C.

FIGURA VI.12 - Dependência do a) - campo máximo de deformação do defeito, D_{cr} , e b) - campo médio de deformação, R_o , na direção $\langle 111 \rangle$ para amostras com baixa e alta concentração de carbono em função do tempo de tratamento térmico (recozimento) a 450°C.

FIGURA VI.13 - Medida de espectroscopia de infravermelho para as amostras com alta concentração de carbono, submetidas a tratamento térmico a 450°C durante 1/2 hora (ID-184) e 64 horas (ID-216)

Nas amostras com alta concentração de carbono, entre 8 e 16 horas de tratamento térmico, observa-se, também, uma descontinuidade nos parâmetros; esta é mais acentuada para os parâmetros do perfil ($\beta_{1/2}$ e B) (Fig. VI.11-a e b) que para os parâmetros do defeito (D_{cr} e R_o) (Fig. VI.12-a e b). O comportamento destes parâmetros é oposto ao observado para as amostras com baixa concentração de carbono até tempos de recozimento de 16 horas; para tratamentos térmicos mais longos, porém, o comportamento é o mesmo.

Nas amostras com baixa concentração de carbono, a natureza dos defeitos predominantes nas amostras é intersticial quando a condutividade é tipo-p e é simétrica quando a condutividade passa para tipo-n (Tabela VI.2). Já, nas amostras com alta concentração de carbono observa-se uma natureza predominantemente intersticial para qualquer intervalo de tempo de tratamento térmico (Tabela VI.3).

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)	NATUREZA
CH-002	0.5	INTERSTICIAL
CH-005	2	INTERSTICIAL
CH-006	4	INTERSTICIAL
CH-007	8	INTERSTICIAL
CH-008	16	SIMÉTRICA
CH-010	32	SIMÉTRICA
CH-011	64	SIMÉTRICA

TABELA VI.2 - Natureza predominante dos defeitos, para a reflexão 111, das amostras com baixa concentração de carbono submetidas a tratamento térmico a 450°C.

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)	NATUREZA
ID-184	0.5	INTERSTICIAL
ID-186	2	INTERSTICIAL
ID-188	8	INTERSTICIAL
ID-189	16	INTERSTICIAL
ID-190	32	INTERSTICIAL
ID-216	64	INTERSTICIAL

TABELA VI.3 - Natureza predominante dos defeitos, para a reflexão 111, das amostras com alta concentração de carbono submetidas a tratamento térmico a 450°C.

As medidas de espectroscopia de infravermelho (Fig. VI.13), nas amostras altamente dopadas com carbono, mostraram a diminuição da concentração de oxigênio intersticial com o tempo de tratamento térmico. As variações das concentrações de oxigênio e de carbono foram maiores para a amostra ID-216, recozida durante 64 horas. A banda centrada em 1050cm^{-1} atribuída a centros CO cresce ligeiramente com o tempo de tratamento térmico. O mesmo ocorre com as bandas atribuídas ao Si_iO_i . O tempo de tratamento térmico afeta principalmente as bandas centradas em 1030cm^{-1} e 820cm^{-1} . A primeira é atribuída a centros que envolvem SiO amorfo e a segunda a centros SiC. A banda centrada em 969cm^{-1} , atribuída a centros VO_3 , não depende da duração do tratamento térmico.

A natureza intersticial do campo de deformação dos defeitos predominantes nas amostras com baixa concentração de carbono, observada para tempos curtos de tratamento térmico, pode ser inferida da natureza intersticial do oxigênio e seus complexos. O decréscimo observado no tamanho do campo de deformação pode estar associado a um fluxo de vacâncias dirigido para os aglomerados, que aliviaria as tensões produzidas pelo aumento local de volume. Para tratamentos térmicos acima de 8 horas deve ocorrer uma mudança na estrutura dos aglomerados de oxigênio. Esta mudança na estrutura deve dar origem

a defeitos com campos de deformação maiores o que explica a descontinuidade observada na Figura VI.12. Após 16 horas o campo de deformação continua diminuindo, indicando a continuidade do fluxo de vacâncias em direção aos aglomerados. Isto produz uma mudança na natureza do campo de deformação que passa de intersticial para simétrica.

A natureza intersticial dos defeitos nas amostras altamente dopadas com carbono pode estar relacionada ao aumento observado na concentração de SiO amorfo e também do Si_iO_i (medidas de IR). O aumento do campo de deformação, também, se deve ao aumento do número de átomos de oxigênio destes centros fazendo com que predomine a natureza intersticial dos aglomerados de oxigênio. A variação da concentração de carbono aumenta com o tempo de tratamento térmico indicando uma formação maior de SiC, o que tenderia a compensar o efeito dos aglomerados de oxigênio, fazendo com que o campo de deformação diminua.

2.2- Tratamento Térmico a 650°C

Nas amostras com baixa concentração de carbono, medidas de resistividade não mostraram a formação de doadores (Novos Doadores, ND), quando as amostras eram submetidas a tratamento térmico a 650°C. Não se observa, também, variação na concentração de oxigênio intersticial.

Para as amostras com alta concentração de carbono, observa-se a formação de doadores (ND) a partir de 16 horas de tratamento térmico (Fig. VI.14). A partir deste intervalo de tempo também ocorre uma variação na concentração do oxigênio intersticial (Fig. VI.15). A variação da concentração de carbono substitucional ($\approx 0.05\text{ppma}$) é pequena para tempos menores (1 e 4 horas). Esta variação, entretanto, começa a ser significativa a partir de 16 horas (Fig. VI.16) de tratamento térmico. Após 96 horas de tratamento térmico o carbono é totalmente consumido. A partir das variações na concentração do oxigênio e do carbono pode-se fazer uma estimativa do número de átomos de oxigênio por átomos de carbono consumidos. No início esta taxa é pequena, 1.5 em 16h, mas para tratamentos térmicos mais longos aumenta para 3 em 32 e 64 horas e para 4 em 96 horas.

FIGURA VI.14 - Concentração de Novos Doadores (ND) gerados por tratamento térmico a 650°C em amostras com alta concentração de carbono.

FIGURA VI.15 - Variação da concentração de oxigênio em amostras com alta concentração de carbono, em função do tempo de tratamento térmico a 650°C.

FIGURA VI.16 - Variação da concentração de carbono em amostras com alta concentração de carbono, em função do tempo de tratamento térmico a 650°C.

Na Figura VI.17-a pode-se observar que a largura a meia altura diminui com o tempo de tratamento térmico até 8 horas para as amostras com baixa concentração de carbono, indicando a ocorrência de uma diminuição no número de defeitos. Após 16h de tratamento térmico observa-se um suave aumento deste parâmetro indicando que a concentração de defeitos aumentou. Os parâmetros de defeito, D_{cr} e R_o , aumentam com tratamento térmico até 16h, diminuindo ligeiramente após este intervalo de tempo (Fig. VI.18-a e b).

Nas amostras com altas concentrações de carbono, os parâmetros do perfil, $\beta_{1/2}$ e B (Fig. VI.17-a e b), apresentam uma mudança de comportamento em 16 horas. Esta mudança ocorre no ponto em que têm início o surgimento dos ND e as variações do oxigênio intersticial e do carbono substitucional. Esta mudança de comportamento também é apresentada pelos parâmetros do defeito (Fig. VI.18-a e b), apesar de ser oposto ao dos parâmetros do perfil. Esta mudança de comportamento surge no tempo de tratamento térmico em que se observa o surgimento dos ND e o início da diminuição do carbono substitucional.

Nas amostras com baixa concentração de carbono, a natureza predominante dos defeitos é intersticial (Tabela VI.4). Somente a amostra CH-012 apresenta uma natureza vacância. Nas amostra com alta concentração de carbono, observa-se natureza predominante de vacância com uma tendência a simétrica com o aumento do tempo de tratamento térmico (Tabela VI.5).

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)	NATUREZA
CH-028	1	INTERSTICIAL
CH-029	4	INTERSTICIAL
CH-030	16	INTERSTICIAL
CH-032	32	INTERSTICIAL
CH-034	64	INTERSTICIAL
CH-012	96	VACÂNCIA

TABELA VI.4 - Natureza predominante dos defeitos, para a reflexão 111, das amostras com baixa concentração de carbono submetidas a tratamento térmico a 650°C.

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)	NATUREZA
HC-254	1	VACÂNCIA
HC-255	4	VACÂNCIA
HC-256	16	VACÂNCIA
HC-257	32	VAC./SIM.
HC-258	64	SIMÉTRICA
HC-238	96	SIMÉTRICA

TABELA VI.5 - Natureza predominante dos defeitos, para a reflexão 111, das amostras com alta concentração de carbono submetidas a tratamento térmico a 650°C.

FIGURA VI.17 - Dependência da a-) largura à meia altura e b) - largura integral do perfil de linha da reflexão 111, para amostras com baixa e alta concentração de carbono em função do tempo de tratamento térmico (recozimento) a 650°C.

FIGURA VI.18 - Dependência do a) - campo máximo de deformação do defeito, D_{cr} , e b) - campo médio de deformação, R_o , na direção $\langle 111 \rangle$ para amostras com baixa e alta concentração de carbono em função do tempo de tratamento térmico (recozimento) a 650°C.

FIGURA VI.19 - Medida de espectroscopia de infravermelho para as amostras com alta concentração de carbono, submetidas a tratamento térmico a 650°C durante 1 hora (HC-254), 64 horas (HC-258) e 96 horas (HC-238). Os gráficos estão multiplicados por fatores indicados na figura.

As medidas de infravermelho nas amostras HC-254 (1 hora a 650°C), HC-258 (64 horas a 650°C) e HC-238 (96 horas a 650°C) são apresentadas na Figura VI.19. Pode-se observar na figura a redução, com o tempo de tratamento térmico, na concentração de carbono substitucional e na concentração de oxigênio intersticial. Entretanto, a banda centrada em 1030cm^{-1} , relacionada ao SiO amorfo, não mostra variações na intensidade e consequentemente na concentração do complexo com o tempo de recozimento. Já a banda em 969cm^{-1} , atribuída a aglomerados de C_iSi_i e de O_iSi_i , diminui. As bandas centradas em 865cm^{-1} , relacionada a C_iO_i , e em 820cm^{-1} , devida a formação de SiC, apresentam um grande aumento.

Para tratamentos térmicos com duração inferior a 16h formam-se aglomerados de oxigênio, os quais liberam silício auto-intersticial. O carbono atuando como centro nucleador deste silício forma carbetos de silício, SiC. A formação deste centro seria a responsável pela natureza vacância. A passagem a intersticial deve-se ao aumento do tamanho dos aglomerados de oxigênio intersticial, indicado pela alta variação na sua concentração.

2.3- Tratamento térmico preliminar a 450°C (64h) seguido de tratamento térmico a 650°C (tempo variável)

Nas amostras com baixa concentração de carbono observa-se a formação de ND somente a partir de 16 horas de tratamento térmico a 650°C (Fig. VI.20). A partir deste instante observa-se, também, a variação da concentração de oxigênio (Fig. VI.21). Para tratamentos térmicos de duração inferior a 16 horas não se observa a formação de doadores o que indica que o tratamento térmico a 650°C aniquila os doadores térmicos (TD) formados durante o tratamento térmico a 450°C.

Para as amostras com alta concentração de carbono, observa-se a geração de ND a partir de 4 horas de tratamento térmico. Porém, uma concentração significativa de doadores surge somente após 16 horas de recozimento (Fig. VI.20). Tanto a concentração de oxigênio intersticial (Fig. VI.21) como a de carbono substitucional (Fig. VI.22) decrescem e a partir de 32 horas não é mais

possível determinar a concentração de carbono substitucional por espectroscopia de infravermelho.

Tanto para as amostras com baixa concentração de carbono quanto para as com alta, os parâmetros do perfil, largura à meia altura e largura integral, apresentam um crescimento até 32 horas de tratamento térmico, diminuindo para tratamento térmico a 64 horas (Fig. VI.23-a e b). O comportamento dos parâmetros do defeito, D_{cr} e R_o , é oposto aos parâmetros do perfil e apresentam o mesmo comportamento para os dois conjuntos de amostras (Fig. VI.24-a e b).

O comportamento semelhante para os dois tipos de amostras parece indicar que os ND são provenientes de um tipo de centro nucleador que é formado tanto nas amostras com baixa quanto nas com alta concentração de carbono. Nas amostras com baixa concentração de carbono, os ND são formados pela aniquilação dos TD e de aglomerados de oxigênio liberando vacâncias que, com tratamento térmico mais prolongado darão origem a estes doadores. Os defeitos produzidos possuem campos de deformação menores, mas apresentam-se em concentrações mais altas.

FIGURA VI.20 - Concentração de Novos Doadores (ND) gerados por tratamento térmico preliminar a 450°C (64h) e tratamento térmico posterior a 650°C (tempo variável) em amostras com baixa e alta concentração de carbono.

450°C (64h) + 650°C (tempo variável)

FIGURA VI.21 - Variação da concentração de oxigênio intersticial em amostras com baixa e alta concentração de carbono submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C (64h) seguido de tratamento térmico a 650°C (tempo variável).

FIGURA VI.22 - Variação da concentração de carbono substitucional em amostras com baixa e alta concentração de carbono submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C (64h) seguido de tratamento térmico a 650°C (tempo variável).

FIGURA VI.23 - Dependência da a-) largura à meia altura e b) - largura integral do perfil de linha da reflexão 111, para amostras com baixa e alta concentração de carbono submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C (64h) seguido de tratamento térmico a 650°C (tempo variável) em função do tempo de tratamento térmico (recozimento).

FIGURA VI.24 - Dependência do a) - campo máximo de deformação do defeito, D_{cr} , e b) - campo médio de deformação, R_o , na direção $\langle 111 \rangle$ para amostras com baixa e alta concentração de carbono submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C (64h) seguido de tratamento térmico a 650°C (tempo variável) em função do tempo de tratamento térmico.

A natureza do campo de deformação do defeito tende de intersticial para vacância nos dois tipos de amostras (Tabelas VI.6 e VI.7). Isto indica que formação dos ND pode estar relacionada com centros de natureza vacância.

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)		NATUREZA
	450°C	650°C	
CH-011	64	0	SIMÉTRICO
CH-022	64	1	INT./SIM.
CH-023	64	4	SIM./VAC.
CH-024	64	16	SIM./VAC.
CH-026	64	32	VACÂNCIA
CH-027	64	64	VAC./SIM.
CH-021	64	96	VAC./SIM.

TABELA VI.6 - Natureza predominante dos defeitos, para a reflexão 111, das amostras com baixa concentração de carbono submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C durante 64 horas e posteriormente tratadas a 650°C em diversos intervalos de tempo.

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)		NATUREZA
	450°C	650°C	
ID-216	64	0	INTERSTICIAL
HC-249	64	1	INTERSTICIAL
HC-250	64	4	SIMÉTRICO
HC-251	64	16	SIM./VAC.
HC-252	64	32	VACÂNCIA
HC-253	64	64	VACÂNCIA
HC-248	64	96	VACÂNCIA

TABELA VI.7 - Natureza predominante dos defeitos, para a reflexão 111, das amostras com alta concentração de carbono submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C durante 64 horas e posteriormente tratadas a 650°C em diversos intervalos de tempo.

Os espectros de infravermelho das amostras com alta concentração de carbono (Fig VI.25 e Fig. VI.26), mostram um crescimento nas bandas centradas em 1050cm^{-1} e 820cm^{-1} . Na amostra tratada durante 64 horas a 450°C, ID-216 (Fig. VI.13), não aparece a banda em 1050cm^{-1} e com o início do tratamento térmico posterior a 650°C esta banda começa a crescer. Estas bandas são associadas a complexos CO e SiC, respectivamente, e devem produzir uma natureza tipo vacância. A banda relacionada a complexos Si_iO_i some com o recozimento, o que pode explicar o campo de deformação do tipo intersticial observado no início do tratamento térmico.

FIGURA VI.25 - Medida de espectroscopia de infravermelho para a amostra HC-249, com alta concentração de carbono, submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C (64h) seguido de tratamento térmico a 650°C durante 1 hora.

FIGURA VI.26 - Medida de espectroscopia de infravermelho para a amostra HC-253, com alta concentração de carbono, submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C (64h) seguido de tratamento térmico a 650°C durante 64 horas.

2.4 - Tratamento térmico preliminar a 450°C (tempo variável) seguido de tratamento térmico a 650°C (96h)

Nas amostras com baixa concentração de carbono a formação de novos doadores (ND) tem início em amostras submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C por 2 horas. Porém, uma variação acentuada na concentração de doadores somente é detectada em amostras submetidas a tratamento térmico por tempos superiores a 8 horas (Fig. VI.27), quando ocorre uma maior variação na concentração de oxigênio (Figura VI.28).

Nas amostras com alta concentração de carbono, a formação de novos doadores ocorre mesmo para tempos curtos de tratamento térmico preliminar. O efeito do tratamento térmico preliminar a 450°C é observado somente para tempos de recozimento superiores a 16 horas (Fig. VI.27), quando ocorre uma maior variação na concentração de oxigênio. Quanto ao carbono, sua concentração cai a níveis não detectáveis em qualquer intervalo de tempo de tratamento térmico preliminar, indicando que o tratamento térmico a 650°C durante 96 horas reduz a concentração de carbono substitucional a estes níveis. Este fenômeno foi observado, também, para a amostra HC-238 que foi submetida a um único tratamento térmico a 650°C por 96 horas (item 2.2).

A comparação destes resultados com os resultados das amostras submetidas somente a tratamentos térmicos a 650°C (item 2.2), permite concluir que a formação de ND em amostras com baixa concentração de carbono somente ocorre quando a amostra for submetida a um pré-recozimento a 450°C. Entretanto, em amostras com alta concentração de carbono, o tratamento térmico a 650°C gera ND e o efeito do tratamento térmico preliminar a 450°C se reduz a um aumento na concentração de ND quando este for realizado por um intervalo de tempo superior a 16 horas.

450°C (tempo variável) + 650°C (96h)

FIGURA VI.27 - Concentração de Novos Doadores (ND) gerados por tratamento térmico preliminar a 450°C (tempo variável) e tratamento térmico posterior a 650°C (96h) em amostras com baixa e alta concentração de carbono.

FIGURA VI.28 - Variação da concentração de oxigênio intersticial em amostras com baixa e alta concentração de carbono submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C (tempo variável) seguido de tratamento térmico a 650°C (96h).

Os parâmetros, largura a meia altura e largura integral, apresentam um comportamento irregular até 8 horas, crescendo a partir das 16 horas. Isto acontece tanto para as amostras com baixa concentração quanto nas com alta concentração de carbono (Fig. VI.29-a e b). O parâmetro D_{cr} não apresenta nenhuma tendência de comportamento que possa ser ressaltada (Fig. VI.30-a). O parâmetro R_o , tem comportamento irregular no começo apresentando uma queda após 16 horas de tratamento térmico a 450°C (Fig. VI.30-b). Este comportamento é, aparentemente, mais acentuado para as amostras com baixa concentração de carbono. O decréscimo no campo médio de deformação, R_o , e o crescimento da largura a meia altura, indicam que houve um aumento na concentração de defeitos que perturbou a rede.

Nas amostras, com baixa concentração de carbono, que sofreram tratamento térmico preliminar a 450°C, observa-se que a natureza vacância é predominante para tempos de tratamento térmico inferiores ou iguais a 8 horas e que a partir de tratamento térmico em 16 horas, quando se observa uma maior variação na concentração de oxigênio e de doadores, ocorre uma mudança na natureza para simétrica (Tabela VI.8). Este resultado está de acordo com o resultado encontrado para amostras que sofreram um único tratamento térmico a 650°C por 96 horas onde predomina a natureza vacância. Por outro lado, nas amostras submetidas a tratamentos térmicos únicos a 450°C (item 2.1), também ocorre um fluxo de vacâncias para aliviar as tensões. Com o aniquilamento dos TD, gerados pelo tratamento térmico preliminar a 450°C, através do tratamento térmico a 650°C, vacâncias são liberadas. Estas vacâncias e as geradas pelo tratamento a 650°C são responsáveis pela natureza inicial do campo de deformação. A tendência da natureza a passar a simétrica indica que algo está consumindo estas vacâncias, ou seja, algum átomo está ocupando este sítio, provavelmente, um átomo de oxigênio. Este átomo de oxigênio substitucional seria o agente nucleador do ND, assumindo atividade elétrica com a reação com outra vacância ou com outros átomos de oxigênio intersticial.

FIGURA VI.29 - Dependência da a-) largura à meia altura e b) - largura integral do perfil de linha da reflexão 111, para amostras com baixa e alta concentração de carbono submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C (tempo variável) seguido de tratamento térmico a 650°C (96h) em função do tempo de tratamento térmico (recozimento).

FIGURA VI.30 - Dependência do a) - campo máximo de deformação do defeito, D_{cr} , e b) - campo médio de deformação, R_o , na direção $\langle 111 \rangle$ para amostras com baixa e alta concentração de carbono submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C (64h) seguido de tratamento térmico a 650°C (tempo variável) em função do tempo de tratamento térmico. Curvas deslocadas para não superposição.

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)		NATUREZA
	450°C	650°C	
CH-012	0	96	VACÂNCIA
CH-013	.5	96	VACÂNCIA
CH-015	1	96	VACÂNCIA
CH-016	2	96	VACÂNCIA
CH-018	8	96	VACÂNCIA
CH-019	16	96	VAC./SIM.
CH-020	32	96	VAC./SIM.
CH-021	64	96	VAC./SIM.

TABELA VI.8 - Natureza predominante dos defeitos, para a reflexão 111, das amostras com baixa concentração de carbono submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C durante diversos intervalos de tempo e posteriormente tratadas a 650°C por 96 horas.

Nas amostras com alta concentração de carbono, a natureza do campo de deformação passa de intersticial para vacância (Tabela VI.9). Este resultado indica, mais uma vez, que o mecanismo de formação dos ND deve envolver vacâncias. Esta mudança está, também, de acordo com os resultados encontrados para espectroscopia de infravermelho.

AMOSTRA	TEMPO DE RECOZIMENTO (h)		NATUREZA
	450°C	650°C	
HC-238	0	96	SIMÉTRICA
HC-239	0.5	96	INTERSTICIAL
HC-240	1	96	INTERSTICIAL
HC-243	2	96	INT./SIM.
HC-245	8	96	SIMÉTRICO
HC-246	16	96	SIM./VAC.
HC-247	32	96	SIM./VAC.
HC-248	64	96	VACÂNCIA

TABELA VI.9 - Natureza predominante dos defeitos, para a reflexão 111, das amostras com alta concentração de carbono submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C durante diversos intervalos de tempo e posteriormente tratadas a 650°C por 96 horas.

Medidas de infravermelho (Fig. VI.31, amostra HC-239 e Fig. VI.32, amostra HC-248) mostraram que a banda centrada em 1030cm^{-1} , relacionada ao SiO amorfo, aumenta com o tempo de tratamento térmico. Nas amostras tratadas somente a 650°C (item 2.2) esta banda permanece inalterada e nas tratadas somente a 450°C esta cresce. Isto indica que esta banda está relacionada com o tratamento térmico a 450°C. O carbono não apresenta concentração detectável e a concentração de oxigênio é reduzida quase que totalmente nas amostras com 64 horas de tratamento térmico preliminar. Para este tempo de tratamento térmico surgem bandas mais pronunciadas, relacionadas a complexos CO e desaparecem bandas relacionadas ao Si_iO_i e C_iO_i . Estes complexos poderiam explicar a mudança da natureza do campo de deformação de intersticial para vacância e a diminuição do campo de deformação do defeito.

FIGURA VI.31 - Medida de espectroscopia de infravermelho para a amostra HC-238, com alta concentração de carbono, submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C (0.5h) seguido de tratamento térmico a 650°C durante 96 horas.

FIGURA VI.32 - Medida de espectroscopia de infravermelho para a amostra HC-248, com alta concentração de carbono, submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C (64h) seguido de tratamento térmico a 650°C durante 96 horas.

2.5- Efeito de Tratamento Térmico Preliminar a 450°C

Para estudar o efeito de tratamento térmico preliminar a 450°C, foram analisadas amostras tratadas termicamente em diversas temperaturas. Estudaram-se amostras submetidas a tratamentos térmicos preliminares a 450°C e amostras submetidas a tratamentos únicos a 550, 600, 650, 700 e 750°C

2.5.1 - Tratamentos Térmicos a 550°C e a 450°C + 550°C

Foram realizadas medidas em amostra submetidas a tratamento térmico único a 550°C e em amostra submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C com posterior tratamento a 550°C. Todos os parâmetros referentes às amostras com baixa concentração de carbono estão apresentados na Tabela VI.10 e os referentes às com alta concentração na Tabela VI.11.

	CH-055 550°C (96h)	CH-057 450°C (64h) + 550°C(96h)
$\beta_{1/2}$ (" de arco)	9.84 $\pm$ 0.05	10.17 $\pm$ 0.05
B (" de arco)	11.99 $\pm$ 0.12	12.18 $\pm$ 0.12
D _{cr} (μ m)	2.06 $\pm$ 0.04	1.98 $\pm$ 0.03
R _o (μ m)	1.75 $\pm$ 0.03	1.73 $\pm$ 0.03
NATUREZA	INTERSTICIAL	INTERSTICIAL
DOADORES/cm ³	$\approx 1 \times 10^{14}$	$\approx 1 \times 10^{14}$
$\Delta[O_i]$ (ppma)	-	-

Tabela VI.10 - Parâmetros da amostra com baixa concentração de carbono submetida a tratamento térmico único a 550°C (CH-055) e da amostra submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C com posterior tratamento a 550°C (CH-057).

	HC-272 550°C (96h)	HC-274 450°C (64h) + 550°C(96h)
$\beta_{1/2}$ (" de arco)	10.32 $\pm$ 0.05	10.86 $\pm$ 0.05
B (" de arco)	12.43 $\pm$ 0.12	13.03 $\pm$ 0.13
D _{cr} (μ m)	1.86 $\pm$ 0.04	1.84 $\pm$ 0.02
R _o (μ m)	1.67 $\pm$ 0.03	1.61 $\pm$ 0.02
NATUREZA	VAC./SIM.	SIM./INT.
DOADORES/cm ³	0	$\approx 1 \times 10^{14}$
$\Delta[O_i]$ (ppma)	0.30	1.31
$\Delta[C_s]$ (ppma)	0.74	0.84

TABELA VI.11 - Parâmetros da amostra com alta concentração de carbono submetida a tratamento térmico único a 550°C (HC-272) e da amostra submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C com posterior tratamento a 550°C (HC-274).

Nas amostras com baixa concentração de carbono, submetidas a tratamento térmico único a 550°C durante 96 horas, observa-se a formação de doadores em uma concentração bem inferior à produzida em tratamentos térmicos únicos a 450°C, sendo que não foi detectada variação na concentração de oxigênio intersticial. Não houve, também, mudança na condutividade, de tipo-p para tipo-n. A amostra submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C durante 64 horas, seguido de tratamento térmico a 550°C durante 96 horas, também não apresenta variação detectável na concentração de oxigênio. A concentração de doadores é muito pequena, o que indica que o tratamento térmico a 550°C, assim como a 650°C, aniquila os TD formados durante o tratamento térmico preliminar. Confirmação disto é o fato das amostras submetidas a tratamentos térmicos únicos a 450°C (item 2.1) gerarem concentração de TD da ordem de $4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ para tratamentos térmicos durante 64 horas, enquanto que com tratamento térmico posterior a 550°C por 96 horas a concentração de doadores diminui para níveis da ordem de $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$. A formação de doadores com tratamento térmico único a

550°C e a aniquilação dos TD com o tratamento térmico a 550°C, indicam a existência de um outro tipo de doador, gerado nesta temperatura, diferente dos TD e dos ND. Provavelmente estes novos doadores sejam os "Novos Doadores Térmicos", NTD, observados por Kamiura et al., (1989a,b; 1990).

Para amostras com alta concentração de carbono, o tratamento térmico único a 550°C, durante 96 horas, também não gera doadores, apesar de existir uma pequena variação na concentração de oxigênio intersticial e de carbono substitucional. Isto indica que o carbono inibe, também, a formação deste novo grupo de doadores. As variações das concentrações de oxigênio intersticial e de carbono substitucional aumentam com o tratamento térmico preliminar, sendo que a variação da concentração de oxigênio em relação à variação da concentração de carbono é maior nas amostras com tratamento térmico preliminar.

Tanto nas amostras com baixa concentração de carbono quanto nas com alta, a largura à meia altura cresce com o tratamento térmico preliminar, indicando que houve um aumento no número de defeitos.

Os parâmetros do campo de deformação, para as amostras com baixa concentração de carbono, diminuem e permanecem com natureza intersticial com o tratamento térmico preliminar. Para as amostra com alta concentração de carbono, o campo de deformação praticamente não se altera, porém sua natureza predominante passa de vacância/simétrica para simétrica/intersticial. Este comportamento é justificável devido os tratamentos térmicos a 450°C em amostras com alta concentração de carbono gerarem defeitos com natureza intersticial, sendo que no tratamento térmico único a 550°C, predomina a natureza tipo vacância dos átomos de carbono,

As medidas de infravermelho não indicaram nenhuma alteração significativa das bandas de absorção com o tratamento térmico preliminar (Fig. VI.33 e Fig. VI.34).

FIGURA VI.33 - Medida de espectroscopia de infravermelho para a amostra HC-272, com alta concentração de carbono, submetida a tratamento térmico a 550°C durante 96h.

FIGURA VI.34 - Medida de espectroscopia de infravermelho para a amostra HC-274, com alta concentração de carbono, submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C (64h) seguido de tratamento térmico a 550°C durante 96 horas.

2.5.2 - Tratamentos térmicos a 600°C e a 450°C + 600°C

Foram realizadas medidas em amostra submetida a tratamento térmico único a 600°C e em amostra submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C com posterior tratamento a 600°C. Todos os parâmetros referentes às amostras com baixa concentração de carbono estão apresentados na Tabela VI.12 e os referentes às com alta concentração na Tabela VI.13 .

	CH-048 600°C (96h)	CH-053 450°C (64h) + 600°C(96h)
$\beta_{1/2}$ (" de arco)	10.01 $\pm$ 0.05	10.07 $\pm$ 0.05
B (" de arco)	12.09 $\pm$ 0.12	12.02 $\pm$ 0.12
D _{cr} (μ m)	1.95 $\pm$ 0.04	1.99 $\pm$ 0.03
R _O (μ m)	1.68 $\pm$ 0.05	1.77 $\pm$ 0.04
NATUREZA	SIM./INT.	INTERSTICIAL
DOADORES/cm ³	$\approx 1 \times 10^{14}$	2×10^{14}
$\Delta[O_i]$ (ppma)	-	1.07

Tabela VI.12 - Parâmetros da amostra com baixa concentração de carbono submetida a tratamento térmico único a 600°C (CH-048) e da amostra submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C seguido de tratamento térmico a 600°C (CH-053).

	HC-268 600°C (96h)	HC-270 450°C (64h) + 600°C(96h)
$\beta_{1/2}$ (" de arco)	10.09 ± 0.05	10.20 ± 0.05
B (" de arco)	12.10 ± 0.12	12.29 ± 0.12
D _{cr} (μm)	1.90 ± 0.03	1.88 ± 0.04
R _o (μm)	1.74 ± 0.02	1.67 ± 0.03
NATUREZA	VACÂNCIA	VACÂNCIA
DOADORES/cm ³	1.35 X 10 ¹⁵	1.59 X 10 ¹⁵
Δ[O _i] (ppma)	12.21	14.04
Δ[C _s] (ppma)	4.75	5.45

Tabela VI.13 - Parâmetros da amostra com alta concentração de carbono submetida a tratamento térmico único a 600°C (HC-268) e da amostra submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C seguido de tratamento térmico a 600°C (HC-270).

Na amostra com baixa concentração de carbono submetida a tratamento único a 600°C observa-se uma formação de doadores em concentração equivalente à formada no tratamento a 550°C e uma variação na concentração de oxigênio intersticial. Com o tratamento térmico preliminar, a concentração de doadores aumenta. Isto pode confirmar a possível existência dos NTD, pois o tratamento térmico a 600°C está gerando doadores em amostras com baixa concentração de carbono, o que não ocorre com tratamento térmico a 650°C, quando são formados os ND. Além disto, o tratamento térmico a 600°C aniquila os TD formados durante o tratamento térmico preliminar. A maior quantidade de doadores na amostra submetida a tratamento térmico preliminar pode ser devida ao início da formação dos ND, que são formados em amostras de baixa concentração de carbono quando submetidas a tratamento térmico preliminar.

Para a amostra com alta concentração de carbono submetida a tratamento único a 600°C, observa-se a formação de uma grande concentração de doadores, que devem ser ND, devido o carbono, em alta concentração, promover a formação deste. Observa-se, também, uma maior variação na concentração de oxigênio intersticial, sendo esta maior para a amostra submetida a tratamento térmico preliminar.

Na amostra com baixa concentração de carbono, os parâmetros do perfil, $\beta_{1/2}$ e B, não apresentam variação significativa com o tratamento térmico preliminar. Para a amostras com alta concentração de carbono este parâmetros apresentam uma elevação.

Nas amostra com baixa concentração de carbono, o campo de deformação, D_{cr} , não apresenta mudança e o campo médio, R_0 , apresenta um ligeiro aumento. Para as amostras com alta concentração de carbono, o D_{cr} , também não apresenta mudança, enquanto que o valor de R_0 diminui ligeiramente.

A natureza do campo de deformação, nas amostras com baixa concentração de carbono, passa de simétrica/intersticial para intersticial. Isto pode ser devido a formação de aglomerados de oxigênio durante o tratamento a 600°C. Para as amostras com alta concentração de carbono, a natureza predominante é de vacância em ambos os ciclos de tratamento térmico. Em comparação com os tratamentos envolvendo a temperatura de 550°C, observa-se uma redução nos parâmetros do defeito. Isto parece indicar que ocorreu um envolvimento maior do carbono na formação dos defeitos, devido seu campo de deformação ser pequeno e de natureza vacância. Isto indica, mais uma vez, que o mecanismo de formação dos ND envolve vacâncias.

As medidas de infravermelho para as amostras com alta concentração de carbono (Fig. VI.35 e Fig. VI.36), apresentaram um aumento, com o tratamento térmico preliminar, das bandas centradas em 1030cm^{-1} , relacionada ao SiO amorfo, 820cm^{-1} , devidas ao SiC, e 796cm^{-1} ainda não identificada e possivelmente relacionada a complexos SiC. Apresentaram uma redução, as bandas relacionadas a centros que envolvem vacâncias e a complexos C_iO_i .

FIGURA VI.35 - Medida de espectroscopia de infravermelho para a amostra HC-268, com alta concentração de carbono, submetida a tratamento térmico único a 600°C (96h).

FIGURA VI.36 - Medida de espectroscopia de infravermelho para a amostra HC-270, com alta concentração de carbono, submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C (64h) seguido de tratamento térmico a 600°C durante 96 horas.

2.5.3 - Tratamentos térmicos a 650°C e a 450°C + 650°C

Foram realizadas medidas em amostra submetida a tratamento térmico único a 650°C e em amostra submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C seguido de tratamento térmico a 650°C. Todos os parâmetros referentes às amostras com baixa concentração de carbono estão apresentados na Tabela VI.14 e os referentes às com alta concentração na Tabela VI.15 .

	CH-012 650°C (96h)	CH-021 450°C (64h) + 650°C(96h)
$\beta_{1/2}$ (" de arco)	10.23 ± 0.05	10.91 ± 0.05
B (" de arco)	12.31 ± 0.12	13.28 ± 0.12
D _{cr} (μm)	1.85 ± 0.03	1.89 ± 0.02
R _O (μm)	1.68 ± 0.04	1.56 ± 0.03
NATUREZA	VACÂNCIA	VAC./SIM.
DOADORES/cm ³	0	1.57 X 10 ¹⁵
Δ[O _i] (ppma)	-	15.79

Tabela VI.14 - Parâmetros da amostra com baixa concentração de carbono submetida a tratamento térmico único a 650°C (CH-012) e da amostra submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C com posterior tratamento a 650°C (CH-021).

	HC-238 650°C (96h)	HC-248 450°C (64h) + 650°C(96h)
$\beta_{1/2}$ (" de arco)	10.26 ± 0.05	10.38 ± 0.06
B (" de arco)	12.35 ± 0.12	12.50 ± 0.14
D _{cr} (μm)	1.93 ± 0.02	1.88 ± 0.04
R _o (μm)	1.68 ± 0.02	1.67 ± 0.04
NATUREZA	SIMÉTRICA	VACÂNCIA
DOADORES/cm ³	2.1 X 10 ¹⁵	4.2 X 10 ¹⁵
Δ[O _i] (ppma)	21.89	24.22
Δ[C _s] (ppma)	5.32*	5.49*

* - Valor da Concentração inicial

Tabela VI.15 - Parâmetros da amostra com alta concentração de carbono submetida a tratamento térmico único a 650°C (HC-238) e da amostra submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C com posterior tratamento a 650°C (HC-248).

Para a amostra com baixa concentração de carbono, observa-se que um tratamento térmico único a 650°C não gera ND, enquanto que com um tratamento térmico preliminar a 450°C durante 64 horas uma grande concentração de ND é gerada. Isto comprova o fato de que, em amostras com baixa concentração de carbono submetidas a tratamento térmico preliminar, ND são formados. Uma variação da concentração de oxigênio acontece somente na amostra com tratamento térmico preliminar, pois nesta temperatura ocorre a formação de TD que consomem oxigênio, sendo que com a sua aniquilação estes átomos de oxigênio não retornam todos para seus sítios intersticiais.

Nas amostras com alta concentração de carbono, submetidas a tratamento térmico a 650°C, observa-se a formação de ND. Com tratamento

térmico preliminar a 450°C, uma maior concentração de ND é gerada. A variação da concentração de oxigênio é maior quando a amostra é submetida a tratamento térmico preliminar. Em ambos ciclos de tratamento térmico, não é mais possível determinar a concentração de carbono substitucional por espectroscopia de infravermelho. Isto indica que o carbono também está envolvido no mecanismo de formação dos ND, participando pelo menos de maneira indireta.

Tanto para as amostras com baixa concentração de carbono, quanto para as com alta observa-se que os parâmetros do perfil crescem com o tratamento térmico preliminar, indicando um aumento do número de defeitos.

Para as amostras com baixa concentração de carbono, o campo de deformação, D_{cr} , não apresenta variação significativa, enquanto que o R_o diminui. Os parâmetros do campo de deformação dos defeitos gerados a 650°C é menor que o dos gerados a 550 e a 600°C. Para as amostras com alta concentração de carbono, o D_{cr} tende a diminuir, enquanto que o valor de R_o não apresenta variação significativa.

A natureza do campo de deformação do defeito nas amostras com baixa concentração de carbono, tende de vacância, no tratamento único a 650°C, para vacância/simétrica, com o tratamento térmico preliminar. Enquanto que, para as amostras com alta concentração de carbono, a natureza do campo de deformação tende de simétrica para vacância com o tratamento térmico preliminar.

As medidas de espectroscopia de infravermelho para as amostras com alta concentração de carbono (Fig. VI.37 e Fig. VI.38), apresentaram um aumento, com o tratamento térmico preliminar, das bandas devidas a complexos CO, centrada em 1050cm^{-1} , SiO amorfo, em 1030cm^{-1} e complexos SiC, em 820cm^{-1} . A banda devida a Si_iO_i desaparece.

FIGURA VI.37 - Medida de espectroscopia de infravermelho para a amostra HC-238, com alta concentração de carbono, submetida a tratamento térmico a 650°C durante 96 horas.

FIGURA VI.38 - Medida de espectroscopia de infravermelho para a amostra HC-248, com alta concentração de carbono, submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C (64h) seguido de tratamento térmico a 650°C durante 96 horas.

2.5.4 - Tratamentos térmicos a 700°C e a 450°C + 700°C

Foram realizadas medidas em amostra submetida a tratamento térmico único a 700°C e em amostra submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C com posterior tratamento a 700°C. Todos os parâmetros referentes às amostras com baixa concentração de carbono estão apresentados na Tabela VI.16 e os referentes às com alta concentração na Tabela VI.17 .

	CH-041 700°C (96h)	CH-044 450°C (64h) + 700°C(96h)
$\beta_{1/2}$ (" de arco)	10.43 ± 0.05	10.16 ± 0.05
B (" de arco)	12.51 ± 0.12	12.29 ± 0.12
D _{cr} (μm)	1.87 ± 0.02	2.08 ± 0.05
R _O (μm)	1.71 ± 0.03	1.76 ± 0.02
NATUREZA	SIMÉTRICO	INTERSTICIAL
DOADORES/cm ³	0	1.06 X 10 ¹⁵
Δ[O _i] (ppma)	-	19.35

Tabela VI.16 - Parâmetros da amostra com baixa concentração de carbono submetida a tratamento térmico único a 700°C (CH-041) e da amostra submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C com posterior tratamento a 700°C (CH-044).

	HC-264 700°C (96h)	HC-265 450°C (64h) + 700°C(96h)
$\beta_{1/2}$ (" de arco)	10.90 $\pm$ 0.05	10.41 $\pm$ 0.05
B (" de arco)	13.08 $\pm$ 0.13	12.50 $\pm$ 0.12
D _{cr} (μ m)	1.83 $\pm$ 0.05	1.89 $\pm$ 0.03
R _O (μ m)	1.61 $\pm$ 0.02	1.68 $\pm$ 0.03
NATUREZA	SIM./VAC.	VACÂNCIA
DOADORES/cm ³	4.6X10 ¹⁴	3.04 X 10 ¹⁵
$\Delta[O_i]$ (ppma)	20.73	24.58
$\Delta[C_s]$ (ppma)	6.53*	6.47*

* - Valor da concentração inicial

Tabela VI.17 - Parâmetros da amostra com alta concentração de carbono submetida a tratamento térmico único a 700°C (HC-264) e da amostra submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C com posterior tratamento a 650°C (HC-265).

Na amostra com baixa concentração de carbono submetida a tratamento térmico único a 700°C não se observa a formação de doadores, nem a variação na concentração de oxigênio. Entretanto, o tratamento térmico preliminar a 450°C, promove a formação de ND e a variação da concentração de oxigênio intersticial. A taxa de formação de ND nestas condições é menor que a taxa encontrada para tratamento térmico a 650°C.

Nas amostras com alta concentração de carbono, o tratamento térmico único a 700°C gera ND, porém em concentração muito baixa. Esta concentração é menor que as formadas em 650 e em 600°C. Observa-se uma alta variação na concentração do oxigênio, que foi menor que a em 650°C, mas maior

que a em 600°C. O carbono é reduzido a nível não detectável, como em 650°C, indicando que sua precipitação está relacionada com a formação dos ND. Com o tratamento térmico preliminar a concentração de ND formada é alta, indicando que a formação de TD também auxilia a formação dos ND.

Tanto para amostras com baixa concentração de carbono, quanto para as com alta concentração, observa-se uma diminuição dos parâmetros do perfil e um aumento nos parâmetros do campo de deformação com o tratamento térmico preliminar. Em relação às medidas com tratamento térmico a 650°C estes parâmetros apresentaram um ligeiro crescimento. A natureza do defeito passa de simétrica para intersticial nas amostras com baixa concentração de carbono e de simétrica/vacância para vacância nas com alta concentração.

As medidas de espectroscopia de infravermelho apresentaram aumento, com o tratamento térmico preliminar, da banda centrada em 1030cm⁻¹. Porém, as bandas centradas em 865cm⁻¹ e 820cm⁻¹, relacionadas, respectivamente com aglomerados de C_iO_i e de SiC diminuem (Fig. VI.39 e Fig. VI.40)

FIGURA VI.39 - Medida de espectroscopia de infravermelho para a amostra HC-264, com alta concentração de carbono, submetida a tratamento térmico 700°C durante 96 horas.

FIGURA VI.40 - Medida de espectroscopia de infravermelho para a amostra HC-265, com alta concentração de carbono, submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C (64h) seguido de tratamento térmico a 700°C durante 96 horas.

2.5.5 - Tratamentos térmicos a 750°C e a 450°C + 750°C

Foram realizadas medidas em amostra submetida a tratamento térmico único a 750°C e em amostra submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C com posterior tratamento a 750°C. Todos os parâmetros referentes às amostras com baixa concentração de carbono estão apresentados na Tabela VI.18 e os referentes às com alta concentração na Tabela VI.19.

	CH-035 750°C (96h)	CH-039 450°C (64h) + 750°C(96h)
$\beta_{1/2}$ (" de arco)	10.64 $\pm$ 0.05	9.96 $\pm$ 0.05
B (" de arco)	12.64 $\pm$ 0.12	12.24 $\pm$ 0.12
D _{cr} (μ m)	1.91 $\pm$ 0.02	2.23 $\pm$ 0.05
R _O (μ m)	1.70 $\pm$ 0.03	1.72 $\pm$ 0.04
NATUREZA	SIMÉTRICO	INTERSTICIAL
DOADORES/cm ³	0	5.2 X 10 ¹⁴
$\Delta[O_i]$ (ppma)	-	19.99

Tabela V.18 - Parâmetros da amostra com baixa concentração de carbono submetida a tratamento térmico único a 750°C (CH-035) e da amostra submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C com posterior tratamento a 750°C (CH-039).

	HC-259 750°C (96h)	HC-261 450°C (64h) + 750°C(96h)
$\beta_{1/2}$ (" de arco)	10.49 ± 0.05	11.33 ± 0.06
B (" de arco)	12.59 ± 0.12	13.61 ± 0.14
D _{cr} (μm)	1.84 ± 0.04	1.77 ± 0.03
R _O (μm)	1.67 ± 0.03	1.49 ± 0.03
NATUREZA	SIM./VAC.	VACÂNCIA
DOADORES/cm ³	0	2.65 X 10 ¹⁵
Δ[O _i] (ppma)	13.54	24.43
Δ[C _s] (ppma)	4.29	6.41 *

* - Valor da concentração inicial

Tabela V.19 - Parâmetros da amostra com alta concentração de carbono submetida a tratamento térmico único a 750°C (HC-259) e da amostra submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C com posterior tratamento a 750°C (HC-261).

Para as amostras com baixa concentração de carbono, não se observa a formação de ND e nem variação na concentração de oxigênio intersticial nas amostras submetidas a tratamento térmico único a 750°C. Isto era de se esperar devido a formação de ND não ocorrer em amostras com baixa concentração de carbono não submetidas a tratamento térmico preliminar. Nas amostras submetidas a tratamento térmico preliminar ocorre a formação de ND, porém em baixa concentração. Isto indica que nesta temperatura já não se forma ND com alta taxa de produção.

Com tratamento térmico único a 750°C, não se forma ND nem em amostra com alta concentração de carbono. Porém, quando submetida a tratamento

térmico preliminar, ND são formados em alta concentração. Isto indica que o carbono sozinho não conseguiu formar os ND, mas que foi necessário a formação prévia de TD para que houvesse a formação de agentes nucleadores dos ND.

Nas amostras com baixa concentração de carbono, os parâmetros do perfil, $\beta_{1/2}$ e R_0 , diminuem razoavelmente, indicando que houve uma diminuição do número de defeitos na rede. Efeito ao contrário ocorreu para as amostras com alta concentração de carbono.

Os campos de deformação dos defeitos, nas amostras com baixa concentração de carbono, aumentam. Isto deve estar relacionado com a variação da concentração de oxigênios intersticiais, provavelmente formando aglomerados com campos de deformação maiores. Para as amostras com alta concentração de carbono, o que se observa é uma diminuição do campo de deformação.

A natureza do campo de deformação, nas amostras com baixa concentração de carbono, passa de simétrico para intersticial com o tratamento térmico preliminar. Isto pode ser explicado através da ocorrência da precipitação de oxigênio, formando, inclusive, defeitos com grandes campos de deformação. Para as amostras com alta concentração de carbono, a natureza passa de simétrica/vacância para vacância. Isto está relacionado com a participação do carbono na formação de centros, provavelmente o SiC, durante o tratamento a 450°C.

A espectroscopia de infravermelho, para as amostras com alta concentração de carbono, apresentaram, com o tratamento térmico preliminar, aumento na banda centrada em 1050cm^{-1} , relacionada a complexos CO, aumento na banda centrada em 1030cm^{-1} , relacionada ao SiO amorfo, aumento na banda relativa a centros VO_i , centrada em 877cm^{-1} , e um substancial aumento na banda devida ao SiC, 820cm^{-1} . Ocorre uma diminuição das bandas referentes a centros VO_3 .

FIGURA VI.41 - Medida de espectroscopia de infravermelho para a amostra HC-259, com alta concentração de carbono, submetida a tratamento térmico a 750°C durante 96 horas.

FIGURA VI.42 - Medida de espectroscopia de infravermelho para a amostra HC-261, com alta concentração de carbono, submetida a tratamento térmico preliminar a 450°C (64h) seguido de tratamento térmico a 750°C durante 96 horas.

3 - DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Em amostras "como crescidas" o efeito da concentração do carbono sobre a formação de defeitos pode ser observada mais facilmente nos planos (111). Com o aumento da concentração de carbono substitucional a natureza do campo de deformação dos defeitos passou de intersticial para vacância como seria de se esperar uma vez que o raio molecular do carbono é menor que o do silício. As medidas de espectroscopia de infravermelho mostraram um ligeiro aumento nas bandas relacionadas aos complexos SiC e C_iO_i , bem como, a redução da concentração de oxigênio nas amostras com altas concentrações de carbono. Isto indica que durante o esfriamento do cristal ocorre um "tratamento térmico" que dá origem a centros nucleadores de defeitos ou mesmo permite a formação de defeitos.

Durante o crescimento de monocristais de silício observa-se a formação de defeitos, ditos microdefeitos. Estes microdefeitos são classificados quanto ao tamanho, natureza e relação com a concentração de carbono em microdefeitos A, B, C e D. Entretanto, com exceção do microdefeito A, formado por anéis de microdiscordâncias de natureza intersticial (de Kock 1977), não foi possível identificar ainda os outros microdefeitos de maneira inequívoca. Os microdefeitos B são menores, localizam-se em sítios ricos em carbono, não são dissolvidos por tratamentos térmicos em altas temperaturas (Kolbesen & Mühlbauer, 1982) e apresentam natureza do tipo vacância.

Diversos autores têm relacionado estes microdefeitos a complexos de carbono e diferentes modelos têm sido apresentados (para um resumo veja Kolbesen, 1982). Os resultados obtidos tais como natureza do campo de deformação do tipo vacância, a observação de "pontos pretos" nas microscopias eletrônicas de transmissão, assim como as condições em que foram crescidas as amostras, são indicativos para a presença de microdefeitos B nas amostras analisadas. O aumento das bandas, observadas por IR, que envolvem o carbono mostram a participação do carbono nestes defeitos.

A precipitação do oxigênio no silício, devida a tratamentos térmicos, ocorre segundo a reação:

onde V_{Si} é uma vacância de silício e a tensão existe para minimizar a energia livre envolvida neste processo. Portanto, a precipitação do oxigênio envolve a liberação de átomos de silício auto-intersticial para compensar o aumento local de volume.

Para amostras tratadas termicamente a 450°C com concentração de carbono inferior a 0.05ppma ($\approx 2.5 \times 10^{15} \text{at/cm}^3$) observou-se que:

1 - O campo de deformação dos defeitos diminui com o tempo de tratamento térmico; o campo de deformação dos defeitos na amostra submetida a tratamento térmico por 0.5 hora é maior que o dos defeitos na amostra 041 "como crescida". O número destes defeitos na rede aumenta.

2 - A condutividade muda de tipo-p para tipo-n entre 8 e 16 horas de tratamento térmico. Neste intervalo o campo de deformação dos defeitos aumenta e o número de defeitos na rede diminui. Para tratamentos térmicos superiores a 16 horas o campo de deformação torna a diminuir e o número de defeitos na rede a aumentar.

3 - A natureza do campo de deformação é intersticial para tratamentos térmicos até 8 horas e simétrica para tempo de tratamento térmico superior.

Para amostras com concentração de carbono da ordem de 2ppma ($\approx 1 \times 10^{17} \text{at/cm}^3$) submetidas a tratamentos térmicos a 450°C, observou-se que:

1 - A resistividade não apresenta grandes variações.

2 - O campo de deformação dos defeitos é da ordem do campo de deformação dos defeitos na amostra PMC-063, apresentando um máximo para tempos de tratamento térmico entre 16 e 32 horas. A natureza do campo de deformação é intersticial.

3 - O número de defeitos diminui até 8 horas de tratamento térmico e aumenta para tempos superiores.

4 - A medida de espectroscopia de infravermelho apresenta um crescimento das bandas centradas em 1050, 1030, 944 e 820cm⁻¹. Estas bandas são relacionadas, respectivamente, a complexos CO, SiO amorfo, Si_iO_i e a complexos SiC.

Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com as observações experimentais encontradas por outros autores, entretanto discordam e/ou concordam com alguns dos modelos apresentados no Capítulo II.

A proposta de Newman (1985) e Mathiot (1987) de que os TD são formados pelo armadilhamento de átomos de silício auto-intersticial, liberados pela precipitação de átomos de oxigênio, em algum outro sítio talvez sobre dímeros ou trímeros de oxigênio, está de acordo com os resultados apresentados. O equacionamento da formação dos TD pode ser feito da seguinte maneira:

Em amostras com baixa concentração de carbono, a precipitação do oxigênio é promovida pela presença de vacâncias no material "como crescido" e pela formação de defeitos tipo Frenkel que são formados segundo a reação:

Em amostras com alta concentração de carbono, os silícios auto-intersticiais podem ser capturados pelos átomos de carbono segundo a reação:

inibindo, assim a formação dos TD.

Nas amostras com baixa concentração de carbono, observou-se um decréscimo no campo de deformação dos defeitos até 8 horas de tratamento térmico. Esta diminuição pode estar sendo produzida por um fluxo de vacâncias. Este fluxo aliviaria as tensões e facilitaria a formação de novos aglomerados de oxigênio intersticial que liberariam mais átomos de Si_i . Isto produziria um maior número de defeitos na rede, com menor campo de deformação. Em 16 horas de tratamento térmico a condutividade é tipo-n e o campo de deformação cresce e passa a ter natureza simétrica. Uma possível explicação seria a mudança da estrutura dos defeitos envolvendo aglomerados maiores e, portanto, em menor número. Estes aglomerados provavelmente envolvem uma grande concentração de vacâncias originando a mudança na natureza do campo de deformação de intersticial para simétrica.

Em amostras com alta concentração de carbono, apesar da formação de aglomerados de SiC dar origem a um campo de deformação do tipo vacância e portanto promover a formação de aglomerados de oxigênio intersticial, a formação dos TD não ocorre, pois o carbono captura o Si_i . Neste trabalho observou-se, por espectroscopia de infravermelho, que a banda relacionada ao SiC aumentou significativamente, o que pode comprovar este modelo. Apesar disto, observou-se a formação de uma pequena concentração de TD. Isto pode ser explicado devido a concentração de carbono nestas amostras ($\approx 1 \times 10^{17} \text{at/cm}^3$) não ser suficiente para capturar todos os Si_i formados e, portanto, inibir a total formação dos doadores. Os TD podem estar relacionados a complexos a:SiO e/ou Si_iO_i , pois as bandas devidas a estes complexos mostraram um aumento.

Para amostras tratadas termicamente a 650°C com concentração de carbono inferior a 0.05ppma, observou-se que:

- 1 - não há formação de doadores;
- 2 - o campo de deformação é máximo em 16 horas de tratamento térmico e o número de defeitos é mínimo;
- 3 - a natureza dos defeitos é predominantemente intersticial; entretanto para tempos de tratamento térmico muito longos (96h) o campo de natureza dos defeitos é do tipo vacância.

Para amostra com alta concentração de carbono, da ordem de 6ppma ($\approx 3 \times 10^{17}$ at/cm³), observou-se que:

1 - a concentração de doadores e a variação da concentração de oxigênio intersticial crescem significativamente após 16 horas de tratamento térmico, verificando-se, também, um aumento na variação de concentração de carbono substitucional;

2 - os parâmetros do perfil são máximos para 16 horas de tratamento térmico e os parâmetros do campo de deformação dos defeitos, mínimos;

3 - a natureza do campo de deformação dos defeitos é do tipo vacância tendendo a simétrica para tempos longos de tratamento térmico;

4 - as bandas centradas em 969cm⁻¹ e 944cm⁻¹ relacionadas, respectivamente, a centros C_iSi_i e Si_iO_i diminuem, enquanto que, as bandas centradas em 865cm⁻¹ e 820cm⁻¹ relacionadas, respectivamente, ao C_iO_i e SiC aumentam.

Resultados experimentais de outros autores indicam que os mecanismos de formação dos novos doadores e dos doadores térmicos devem ser diferentes. Diversos modelos tem sido propostos para explicar esses resultados experimentais, todos considerando a formação de novos doadores envolvendo duas etapas. Na primeira etapa, algumas espécies são produzidas e contribuem para a formação, durante a segunda, dos ND.

Neste trabalho, observou-se que nas amostras com baixa concentração de carbono, o campo de deformação de natureza intersticial aumenta até 16 horas. Isto pode indicar que houve precipitação de átomos de oxigênio, predominando a natureza intersticial. Após 16 horas de tratamento térmico o tamanho do campo de deformação diminui e em 96 horas a natureza passa a tipo vacância. Este comportamento pode estar indicando a incorporação de vacâncias aos aglomerados de oxigênio para aliviar a tensão devida ao aumento local de volume.

Nas amostras com alta concentração de carbono, os resultados experimentais obtidos parecem indicar que a formação de ND esta relacionada com a presença de centros com campo de deformação do tipo vacância, uma vez que o carbono promove a formação deste doadores. Um campo desta natureza pode ser providenciado por uma precipitação de carbono e/ou pela formação de complexos SiC. Com o tratamento térmico, a natureza do campo de deformação muda de vacância para simétrica. Esta mudança indica a ocupação destes centros, compensando a sua natureza inicial. A variação observada para os parâmetros do campo de deformação também confirmam esta conclusão, pois o seu tamanho, inicialmente de natureza vacância, diminui até 16 horas. Em 16 horas já se observa a formação dos ND, com a mudança da natureza indicando que este sítio está sendo preenchido, provavelmente, com átomos de oxigênio.

Estas observações estão de acordo com os modelos que propõem que o núcleo dos ND consiste de um átomo de oxigênio em uma posição substitucional. A atividade elétrica surgiria com a combinação deste centro nucleador com outra vacância ou com outros átomos de oxigênio intersticial.

Sabe-se, da literatura, que a formação de ND ocorre em amostras com alta concentração de carbono, ou então, em amostras livres de carbono, mas submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C.

Para amostras com concentração de carbono inferior a 0,05ppma ($\approx 2,5 \times 10^{15} \text{at/cm}^3$), submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C por 64 horas, seguido de tratamento térmico a 650°C em tempos variáveis, observou-se que:

1 - ocorre a formação de ND a partir de 16 horas de tratamento térmico. A partir deste intervalo de tempo começa a surgir, também, variação na concentração de oxigênio intersticial;

2 - o campo de deformação, inicialmente, apresenta natureza simétrica com tendência a intersticial. Com o aumento do tempo de recozimento a natureza passa a simétrica com tendência a vacância.

3 - o tamanho do campo de deformação diminui até 32 horas, passando a aumentar após este intervalo.

Para as amostras com alta concentração de carbono, da ordem de 5,6ppma ($\approx 2,8 \times 10^{17} \text{at/cm}^3$), submetidas ao mesmo tipo de tratamento térmico anterior, observou-se que:

1 - a formação de ND já é detectada a partir de 4 horas de tratamento térmico. As variações nas concentrações de oxigênio intersticial e de carbono substitucional ocorrem a partir de 2 horas de tratamento térmico. A taxa de formação de ND é bem maior que a nas amostras com baixa concentração de carbono.

2 - no início do tratamento térmico a natureza do campo de deformação é intersticial. Com o aumento do tempo de tratamento térmico o campo de deformação diminui e a natureza passa a ser do tipo vacância.

3 - o número de defeitos na rede aumenta até 32 horas e diminui a partir daí;

4 - As bandas centradas em 1050cm^{-1} e em 820cm^{-1} , relacionadas, respectivamente, a complexos CO e SiC, aumentam com o tempo de tratamento térmico. A banda relacionada a complexos Si_3O_4 , 944cm^{-1} , desaparece com o tratamento térmico prolongado.

Com o tratamento térmico preliminar a 450°C durante 64 horas, existe uma grande concentração de vacâncias. O tratamento térmico a 650°C aniquila os TD formados em 450°C . Como os resultados indicam um aumento do número de defeitos na rede, pode-se concluir que o tratamento térmico em 650°C esteja quebrando estes TD e outros aglomerados eletricamente inativos. Esta quebra libera as prováveis vacâncias existentes e promovem a formação dos ND. Em 16 horas de tratamento térmico a 650°C , inicia-se a formação dos ND, com a possível promoção de átomos de oxigênio intersticial a sítios de vacâncias. Este átomo de oxigênio substitucional diminui o campo de deformação de natureza vacância.

Nas amostras com alta concentração de carbono, submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C durante 64 horas, a quebra de aglomerados de oxigênio, a formação de complexos SiC e a própria precipitação do carbono, fornecem campos de deformação tipo vacância, promovendo a formação de ND. Esta produção de vacâncias faz com que a natureza passe de intersticial para vacância com o aumento do tempo de tratamento térmico. Através das medidas de infravermelho, observa-se que a banda relacionada a complexos Si_iO_i desaparece com o recozimento e que a banda do SiC aumenta. Isto pode explicar a natureza intersticial do início do tratamento e o aumento do campo de deformação tipo vacância em longos tratamentos térmicos. Portanto, mais uma vez, o modelo do oxigênio substitucional adapta-se aos resultados, indicando que a formação dos ND envolve a promoção de átomos de oxigênio a sítios substitucionais.

Para melhor entender o mecanismo de formação dos ND através do tratamento térmico preliminar e da alta concentração de carbono, estudou-se a formação destes através do tratamento térmico preliminar a 450°C em intervalos de tempo variáveis, com posterior tratamento térmico a 650°C durante 96 horas.

Para amostras com concentração de carbono inferior a 0.05ppma ($< 2.5 \times 10^{15} \text{at/cm}^3$) observou-se que:

1 - A formação de ND já é percebida em tratamento térmico preliminar de 2 horas, apesar de baixa concentração.

2 - O valor do campo médio de deformação apresenta uma tendência a diminuir após 16 horas de tratamento térmico preliminar, com o número de defeitos aumentando.

3 - A natureza é de vacância, tendendo a simétrica com o tempo de tratamento térmico preliminar.

Para amostras com alta concentração de carbono, na faixa de 5.5ppma ($\approx 2.7 \times 10^{17} \text{at/cm}^3$), observou-se:

1 - A concentração de ND não muda até 8 horas de tratamento térmico preliminar, e aumenta a partir de 16 horas. A variação na concentração de oxigênio

intersticial é alta, crescendo após 16 horas. O carbono foi sempre reduzido a níveis não detectáveis.

2 - O campo de deformação apresenta uma tendência a diminuir após 16 horas de tratamento térmico preliminar.

3 - A natureza do campo de deformação tende a intersticial nas fases iniciais do tratamento apresentando, após 16 horas, uma tendência a vacância.

4 - As bandas centradas em 944 e 865cm^{-1} , relacionadas, respectivamente, a Si_iO_i e C_iO_i , desaparecem e a banda centrada em 1050cm^{-1} , devida a complexos CO, torna-se mais pronunciada. A banda em 1030cm^{-1} devida ao SiO amorfo aumenta com o tempo de tratamento térmico preliminar.

Nas amostras com baixa concentração de carbono, observa-se a formação de ND a partir de 2 horas de tratamento térmico preliminar. O posterior tratamento térmico a 650°C quebra os TD e outros aglomerados produzindo vacâncias, já a partir de 2 horas. A promoção do oxigênio intersticial a sítios substitucionais produz os ND. Com a ocupação da vacância pelo oxigênio, a natureza tende a simétrica e o tamanho do campo de deformação diminui.

Nas amostras com alta concentração de carbono temos, inicialmente, uma natureza simétrica devido ao tratamento a 650°C por 96 horas, como visto anteriormente. Com o aumento do tratamento térmico a 450°C ocorre uma maior formação de complexos SiC que possuem campo com natureza vacância. Uma maior produção de vacâncias pode ocorrer, também, devida à precipitação do carbono. A diminuição do tamanho do campo de deformação, novamente indica a ocupação das vacâncias por átomos de oxigênio. O desaparecimento das bandas relacionadas ao Si_iO_i e ao C_iO_i e o aumento de bandas CO ajudam a explicar a mudança da natureza de intersticial para vacância.

Para estudar o efeito do tratamento térmico preliminar a 450°C durante 64 horas na formação de novos doadores, fizeram-se medidas em amostras tratadas termicamente a 550, 600, 650, 700 e 750°C por 96 horas e em amostras submetidas a estes tratamentos térmicos porém com tratamento térmico preliminar. Fez-se este estudo em amostras com baixa e com alta concentração de carbono.

Para as amostras, com baixa concentração de carbono, tratadas termicamente a 550, 600, 650, 700 e 750°C observou-se:

1 - Uma pequena concentração de doadores formada somente nas temperaturas de 550 e 600°C.

2 - Não se observam variações detectáveis na concentração de oxigênio intersticial para qualquer temperatura.

3 - A largura a meia altura cresce com o aumento da temperatura.

4 - Os campos de deformação tendem a diminuir até a temperatura de 650°C e tendem a crescer após isto.

5 - A natureza é intersticial para 550°C, intersticial/simétrica para 600°C, vacância para 650°C e simétrica para as outras duas temperaturas superiores.

Para as amostras com alta concentração de carbono tratadas a 550, 600, 650, 700 e a 750°C observa-se:

1 - A concentração de ND atinge o máximo na temperatura de 650°C. Não se observa doadores para a temperatura de 550°C nem para a 750°C.

2 - A variação na concentração de oxigênio intersticial é máxima, também, em 650°C. A variação na concentração de carbono é total nas temperaturas de 650°C e 700°C.

3 - O campo de deformação não apresenta um comportamento significativo e a natureza do campo oscila entre simétrica/vacância para 550°C, vacância para 600°C, simétrica para 650°C e simétrica/vacância para as temperaturas superiores.

4 - As bandas relacionadas a complexos C_iO_i (865cm^{-1}) e a SiC (820cm^{-1}) apresentam um máximo valor na temperatura de 650°C.

Nas amostras com baixa concentração de carbono, ocorre a formação de uma pequena concentração de doadores nas temperaturas de 550 e 600°C. Como nas amostras com alta concentração de carbono não se observa, a 550°C, a formação de doadores, isto indica que o carbono inibe este tipo de doador e que,

portanto, não são ND. Conclui-se, então, que estes doadores ou são TD ou são um novo tipo de doador. Como em amostras com baixa concentração de carbono, tratadas termicamente na temperatura de 650°C, não ocorre formação de ND, a pequena concentração de doadores gerada em 600°C deve ser do mesmo tipo que os formados a 550°C.

Na amostra com alta concentração de carbono, observa-se uma grande concentração de doadores em tratamento térmico a 600°C. Estes doadores são, provavelmente, ND, pois são promovidos pela alta concentração de carbono. Supondo-se que a pequena concentração de doadores formada durante o tratamento térmico a 600°C, nas amostras com baixa concentração de carbono, não seja de ND, esta deve ter sido inibida pelo carbono, enquanto que a geração de ND foi promovida.

O tratamento térmico a 550°C, em amostras com baixa concentração de carbono, produz defeitos com campo de deformação grande e de natureza intersticial. Com o aumento da temperatura este campo de deformação começa a diminuir, provavelmente devido à incorporação de vacâncias. Com tratamento a 650°C o valor do campo de deformação é mínimo e sua natureza é tipo vacância. Acima de 650°C o campo de deformação volta a crescer, começando a prevalecer o campo de deformação dos aglomerados intersticiais, com a natureza passando a simétrica.

Para as amostras com baixa concentração de carbono submetidas ao tratamento térmico preliminar a 450°C seguido de tratamento térmico a 550, 600, 650, 700 e 750°C, observou-se:

1 - O tratamento térmico preliminar não aumentou a concentração de doadores formados em 550°C. Houve um pequeno aumento na formação destes doadores em 600°C. Em 650°C a concentração atinge seu máximo valor.

2 - A variação na concentração de oxigênio cresce com o aumento da temperatura. A variação é maior para tratamento térmico a 750°C.

3 - O campo de deformação apresenta uma diminuição em 650°C e aumenta com o aumento da temperatura, sendo que em 750°C ele atinge o máximo valor obtido neste trabalho.

4 - A natureza é vacância/simétrica somente em 650°C. Para todas as outras temperaturas a natureza é intersticial.

Para as amostras com alta concentração de carbono, submetidas a tratamento térmico preliminar a 450°C por 64 horas, seguido de tratamento a 550, 600, 650, 700 e 750°C observou-se:

1 - Surge uma pequena concentração de doadores em 550°C. Em 600°C esta concentração é grande e atinge o máximo em 650°C.

2 - A variação na concentração de oxigênio intersticial aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A variação da concentração de carbono atinge seu máximo em 650°C e 700°C, onde sua concentração final não pode ser detectada por espectroscopia de infravermelho.

3 O campo de deformação não apresenta variações significativas. Apenas no tratamento a 750°C seu tamanho cai.

4 - A natureza é de intersticial/simétrica para tratamento a 550°C e de vacância para todas as outras temperaturas.

5 - A banda do SiO amorfo, em 1030cm⁻¹, cresce sempre com o tratamento térmico preliminar. As bandas em 865cm⁻¹ e 820cm⁻¹, relacionadas, respectivamente, ao C_iO_i e SiC crescem com o aumento da temperatura

Nas amostras com baixa concentração de carbono, o tratamento térmico preliminar não aumenta a concentração de doadores em 550°C. Observa-se que o tratamento térmico a 550°C aniquilou os TD formados durante o tratamento térmico preliminar a 450°C. Portanto, estes doadores possuem natureza diferente dos TD. Levando-se em consideração as observações feitas nos tratamentos únicos a 550 e 600°C, conclui-se que estes doadores formam uma nova classe de doadores. Pode-se, provavelmente, associá-los aos Novos Doadores Térmicos, NTD, observados por Kamiura et al.(1989).

No tratamento térmico a 600°C com tratamento térmico preliminar, a maior concentração de doadores formada deve-se ao fato de que nesta temperatura já se formam ND. Os tamanhos dos campos de deformação dos defeitos originados em tratamentos a 700 e 750°C, indicam uma grande aglomeração de defeitos de natureza intersticial. O aumento da banda de IR em 1030cm⁻¹, relacionada ao SiO amorfo, com o tratamento térmico preliminar, indica que estes defeitos estão relacionados com os tratamentos a 450°C.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, diversos métodos foram utilizados para caracterizar o efeito do carbono na formação de defeitos no silício crescido pelo método Czochralski devidos a precipitação do oxigênio.

Através do acoplamento das técnicas de espalhamento difuso de raios-X, espectroscopia de infravermelho, medidas elétrica, topografia de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão foi possível confirmar alguns dos mecanismos de formação propostos por outros pesquisadores.

Os resultados indicaram que:

Os defeitos gerados pelo carbono, em amostras "como crescidas", afetam principalmente os planos (111). A natureza dos defeitos é tipo vacância nas amostras com alta concentração de carbono. Estes defeitos são, provavelmente, microdefeitos tipo B.

Nas amostras com baixa concentração de carbono, submetidas a tratamento térmico a 450°C, os comportamentos do tamanho e da natureza do campo de deformação indicam um fluxo de vacâncias para aliviar as tensões devidas aos aglomerados de oxigênio intersticial.

Nas amostras com alta concentração de carbono, ocorre um aumento da concentração de SiC. Como o carbono inibe a formação dos TD, conclui-se que o mecanismo de formação destes envolve o silício auto-intersticial gerado durante a precipitação do oxigênio intersticial. As observações confirmam o modelo de Newman (1985) e Mathiot (1987) em que os TD são formados pela incorporação de átomos de silício auto-intersticial a dímeros ou trímeros de oxigênio intersticial.

O carbono, em alta concentração, promove a formação de ND, indicando que estes envolvem centros com natureza vacância. Os comportamentos do tamanho e da natureza do campo de deformação indicam que estes centros de vacâncias estão sendo ocupados. Em concordância com os modelos que envolvem o

oxigênio substitucional, acredita-se que esta ocupação esteja sendo feita por átomos de oxigênio intersticial.

Tratamentos térmicos a 550 e a 600°C indicam a geração de doadores diferentes dos TD e dos ND. Acredita-se que estes doadores sejam os NTD observados por Kamiura et al. (1989). As temperaturas de 600, 700 e 750°C também produzem ND, porém sua máxima concentração ocorre em 650°C. Estas temperaturas somente geram ND em amostras com baixa concentração de carbono, se submetidas a tratamento térmico preliminar. O tratamento térmico preliminar a 450°C gera, em amostras com baixa concentração de carbono, defeitos com grande campo de deformação durante o tratamento a 750°C, indicando uma grande aglomeração de defeitos intersticiais.

O principal problema encontrado no estudo dos mecanismos da formação de doadores devidos ao oxigênio no silício, deve-se a dificuldade de comparar resultados obtidos por diferentes grupos de pesquisadores, uma vez que é praticamente impossível comparar a história térmica das amostras. Seria interessante continuar este estudo utilizando outras técnicas tais como EPR, PL e DLTS. Os resultados encontrados, em conjunto com os obtidos neste trabalho, permitiriam o estudo das diversas características destes defeitos em um mesmo grupo de amostras com mesma história térmica.

REFERÊNCIAS

- ASTM 1979. Annual book of ASTM standards, (ASTM: Philadelphia), procedure F 121-79.
- Azaroff, L.V. (1968). Elements of X-ray Crystallography, McGraw Hill Book Company.
- Baker, J.A., Tucker, T.N., Moyer, N.E. e Buschert, R.C. (1968). J. Appl. Phys., 39, 4365.
- Bean, A.R. e Newman, R.C. (1970). Solid St. Commun., 8, 175.
- Bean, A.R. e Newman, R.C. (1972). J. Phys. Chem. Solids, 33, 255.
- Bekman, H.H.D.Th., Gregorkiewicz, T., Wezep, D.A.van e Ammerlaan, C.A.J. (1987). J. Appl. Phys., 62, 4404.
- Bemski, G. (1959). J. Appl. Phys., 30, 1195.
- Bender, H., Claeys, C., Van Landuyt, J., Declerck, G., Amelinckx, S. e Van Overstraeten, R. (1983). J. Physique, C4, 261.
- Benton, J.L, Kimerling, L.C. e Stavola, M. (1983). Physica, 116B, 271.
- Bergholz, W., Hutchinson, J.L. e Pirouz, P. (1985). J. Appl. Phys., 58, 3419
- Bevington, P.R. (1969). Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science. McGraw-Hill Book Company, N.Y.
- Borenstein, J.P., Peak, D. e Corbett, J.W. (1986). J. Mat. Res., 1 (4), 527.
- Borie, B. (1957). Acta Crystal., 10, 89.
- Borie, B. (1959). Acta Crystal., 12, 280.
- Bourret, A., Thibault, J.D., Seidman, D.N. (1984). J. Appl. Phys., 55, 825.
- Bourret, A. (1985). Proceedings of the 13th International Conference on Defects in Semiconductors, Coronado, CA, 1984 edited by L.C. Kimerling e J.M. Parsey, Jr. (The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, 1985), 129.
- Bourret, A. (1986). Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 59, 223.
- Bourret, A. (1987). IOP Conf. Ser., 87, 39.

- Brelot, A. (1972). Thèse de Doctorate d'Etat, Université Paris VII, unpublished.
- Bulla, D.A.P., Castro, W.E.Jr., Stojanoff, V. e Hahn, S., Ponce, F.A. e Tiller, W.A. (1989). Abstracts of the International Conference on the Science and Technology of Defect Control in Semiconductors, Yokohama, Japan, 67.
- Bulla, D.A.P., Castro, W.E.Jr., Stojanoff, V. e Hahn, S. (1990). Defect Control in Semiconductors, edited by K. Sumino (North-Holland), 261.
- Bullough, R. e Newman, R.C. (1970). Rep. Prog. Phys., 33, 101.
- Capper, P, Jones, A.N., Wallhouse, E.J. e Wilkes, J. G. (1977). J. Appl. Phys., 48, 1646.
- Carvalho, C.A.M. (1986). Comunicação Particular.
- Cazcarra, V. e Zunino, P. (1980). J. Appl. Phys., 51, 4206.
- Cembali, F., Servidori, M., Gabilli, E. e Lotti, R. (1985). Phys. Stat. Sol. (a), 87, 225
- Chappell, S.P., Claybourn, M., Newman, R.C. e Barraclough, K.G. (1988). Semicond. Sci. Technol., 3, 1047.
- Claey, C.L. (1981). Third Brazilian Workshop on Microeletronics Campinas, Brazil.
- Claey, C.L., Bender, H., Declerck, G., Van Landuyt, J., Van Overstraeten, R e Amelinckx, S. (1983). Physica, 116B, 148.
- Cochran, H. (1956). Acta Cryst., 9, 256.
- Cochran, H. e Kartha, G. (1956). Acta Cryst., 9, 941.
- Compain, H. (1982). These de 3ème cycle, Université de Paris, 6.
- Compton, A.H. e Allison, S.K. (1935). "X-Rays in Theory and Experiment", D. Van Nostrand Co., Inc., N.Y. USA.
- Corbett, J.W., McDonald, R.S., Watkins, G.D. (1964). J. Phys. Chem. Solids, 25, 873.
- Cullity, B.D. (1956). Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley, 2ª ed., Mass..
- Czochralski, J. (1917). Z. Phys. Chem., 92, 219.
- Davies, G. (1989). Mat. Sci. For., 38-41, 151.
- Dederichs, P.H. (1969). Phys. Rev. 188, 1175.
- Dederichs, P.H. (1970). Phys. Rev., B1, 1306.

- Dederichs, P.H. (1971). Phys. Rev., B4, 1041.
- Dederichs, P.H. (1973). J. Phys. F: Metal Phys., 3, 471.
- de Kock, A.J.R. (1977). Crystal Growth and Materials 1976, eds. E. Kaldis e H.J. Scheel, North Holland, 662.
- DeLeo, G.G., Fowler, W.B. e Watkins, G.D. (1984). Phys. Rev. B, 29, 3193.
- DeLeo, G.G., Milsted, C.S. e Kralik, J.C. (1985). Phys. Rev. B, 31, 3588.
- Dosch, H., Shubert, U., Metzger, H. e Peisl, I. (1984). J. Phys. F: Met. Phys., 14, 2467.
- Drevinsky, P.J., Caefer, C.E., Kimerling, L.C. e Benton, J.L. (1989). Proc. of the International Conference on the Science and Technology of Defect Control in Semiconductors, Yokohama, Japan.
- DuMond, J.W.M. (1937). Phys. Rev., 52, 872.
- Eckstein, H. (1945). Phys Rev., 68, 120.
- Ehrhart, P. (1978). J. Nucl. Mater., 69 & 70, 200.
- Ehrhart, P., Trinkaus, H. e Larson, B. C. (1982). Phys. Rev., B25, 834.
- Ehrhart, P. e Schiling, W. (1973). Phys. Rev., B-8, 2604.
- Ehrhart, P. e Schönfeld, B. (1979). Phys. Rev., B19, 3896.
- Elwele, D. (1981). Prog. Cryst. Growth Characterization, 4, 297.
- Endo, Y., Yatsurugi, Y. e Akiyama, N. (1972). Analyt. Chem., 44, 2258.
- Entin, I.R. e Smirnova, I.A. (1989). Acta Cryst., A45, 577.
- Eremenko, V.G., Niktenko, V.I., Yakimov, E.B. e Yarykin, N.A. (1977). Sov. Phys. Semicon., 12, 157.
- Fazzio, A., Leite, J.R. e Caldas, M.J. (1983). Physica, 116B, 90.
- Fukuhara, A. e Takano, Y. (1977). J. Appl. Crystallogr., 10, 387.
- Fuller, C.S., Ditzenberger, J.A., Hannay, N.B. e Buehler, E. (1954). Phys. Rev., 96, 833.
- Fuller, C.S. e Logan, A. (1957). J. Appl. Phys., 28, 1427.
- Gaworzewski, P. e Schmalz, K. (1979). Phys. Stat. Sol. (a), 55, 699.
- Gaworzewski, P. e Schmalz, K. (1983). Phys. Stat. Sol. (a), 77, 571.

- Gilles, D., Weber, E.R. e Hahn, S. (1990). 2th ICPS, edited by E. M. Anastassakis and J. D. Joannopoulos. Thessaloniki, Greece, 537.
- Goetzeberger, A., Klausmann, E. e Schulz, M. (1976). CRC Critical Rev. Solid State Sci., 6, 1.
- Gomes, V.M.S. (1985). Tese de doutoramento. Inst. de Física da Univ. de São Paulo, São Paulo, SP.
- Gösele, U. (1986). Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 59, 419.
- Gösele, U., Tan, T.Y. (1982). Appl. Phys. A, 28, 79.
- Goth, D., Habermeier, H.U. e Breitschwerdt, A. (1989). Mat. Sci. and Eng., B4, 223.
- Graff, K., Hilgarth, J. e Neubrand, H. (1977). "Semiconductor Silicon 1977", Ed. H. R. Huff and E. Sirtl (Electrochemical Society, Princeton, 1977), 575.
- Gregorkiewicz, T., Wezep, D. A. van, Bekman, H. H. P. Th. e Ammerlaan, C. A. J. (1987). Phys. Rev. B, 35, 3810.
- Gregorkiewicz, T. e Bekman, H. H. P. Th. (1989). Mat. Sci. and Eng., B4, 291.
- Grinshtein, P.M., Lazareva, G.V., Orlova, E.V., Sal'Nik, Z.A. e Fistul' V.I. (1978). Sov. Phys. Semicond., 12, 68.
- Guinier, A. e Fournet, G. (1955). Small Angle Scattering of X-rays. Wiley, N.Y.
- Hahn, S, Arst, M., Ritz, K.N., Shatas, S., Stein, H.J., Rek, Z.U., Tiller, W.A. (1988-a). J. Appl. Phys., 64, 849
- Hahn, S., Ponce, F.A., Tiller, W.A., Stojanoff, V., Bulla, D.AP. e Castro Jr., W.E. (1988-b). J. Appl. Phys., 64, 4454.
- Hahn, S., Ponce, F.A., Mascher, P., Dannefaer, S., Kerr, D., Puff, W., Stojanoff, V., Furtado, W.W., Bulla, D.A.P., Santos, P.B.S., Ishigami, S. e Tiller, W.A. (1991). "Defects in Silicon II", Eletrochem. Soc. Symposium, Washington, DC, May 5-10, 1991
- Hawkins, G.A. e Lavine, J.P. (1989). J. Appl. Phys., 65, 3644.
- Helmreich, D. e Sirtl, E (1977). "Semiconductor Silicon 1977", Ed. H. R. Huff and E. Sirtl (Electrochemical Society, Princeton, 1977), 626.
- Henry, A., Pautrat, J.L., Magnea, N. e Saminadayar, K. (1986). Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 59, 153.
- Henry, A., Saminadayar, K., Pautrat, J.L. e Magnea, N. (1988). Phys. Stat. Sol. (a), 107, 101

- Henry, P.M., Farmer, J.W. e Meese, J.M. (1984). Appl. Phys. Lett., **45**, 454.
- Hill, M.J. e Iseghem, P.M.van (1977). "Semiconductor Silicon 1977", Ed. H. R. Huff and E. Sirtl (Electrochemical Society, Princeton, 1977), 715.
- Hölzlein, K., Pensl, G. e Schulz, M. (1984). Appl. Phys. A, **34**, 155.
- Hrostowski, H.J. e Alder, B.J. (1960). J. Chem. Phys., **33**, 980.
- Hrostowski, H.J. e Kaiser, R.H. (1957). Phys. Rev., **107**, 966.
- Hrostowski, H.J. e Kaiser, R.H. (1958). Phys. Rev., Lett., **1**, 199.
- Huang, K. (1947). Proc. R. Soc., **A190**, 102.
- Jastrzebski, L., Zanzucchi, P., Thebault, D. e Lagowski, J. (1982). J. Electrochem. Soc., **129**, 1638.
- Kamiura, Y., Hashimoto, F. e Kazuyoshi, E. (1987). J. Appl. Phys., **61**, 2478.
- Kamiura, Y., Hashimoto, F. e Yoneta, M. (1989-a). J. Appl. Phys., **65**, 600.
- Kamiura, Y., Hashimoto, F. e Yoneta, M. (1989-b). Mat. Sci. Forum, **38-41**, 673.
- Kamiura, Y., Hashimoto, F. e Yoneta, M. (1990). Defect Control in Semiconductors, edited by K. Sumino, (North-Holland), 233.
- Kanamori, A. e Kanamori, M. (1979). J. Appl. Phys., **50**, 8095.
- Kaiser, W. (1957). Phys. Rev. **105**, 1751.
- Kaiser, W., Keck, P.H. e Lange, C.F. (1956). Phys. Rev. **101**, 1264.
- Kaiser, W., Frish, H.L. e Reiss, H. (1958). Phys. Rev., **112**, 1546.
- Keller, W.W. (1984). J. Appl. Phys., **55**, 3471.
- Kimerling, L.C. (1986). Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **59**, 83.
- Kimerling, L.C. e Benton, J. L.(1981). Appl. Phys. Lett., **39**, 410.
- Kishino, S., Matsushita, Y., Kanamori M. e Iizuka, T. (1982). Jpn. J. Appl. Phys., **21**, 1.
- Koguchi, M., Yonenaga, I. e Sumino, K. (1982). Jpn J. Appl. Phys., **21**, L411.
- Kolbesen, B. O. (1982). Proc. of ECS - Satellite Symposium to ESSDERC on "agglomeration phenomena of point defects in Silicon", Munich, Germany.
- Kolbesen, B.O. e Mühlbauer, A. (1982). Solid State Electronics, **25**, 759

- Krivoglaz, M.A. (1969). Theory of X-ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals, Plenum Press, N.Y.
- Lal, K. e Bhagavannarayana, G. (1989). J. Appl. Cryst., 22, 209.
- Lal, K. e Singh, B.P. (1977). Solid State Commun., 22, 71.
- Lal, K. e Singh, B. P. (1980). Acta Cryst., A36, 178.
- Lal, K., Singh, B.P. e Verma, A.R. (1979). Acta Cryst., A35, 286.
- Landau, L.D. e Lifshitz's, E.M. (1959). Theory of Elasticity. London Pergamon.
- Larson, B.C. e Barhorst, J.F. (1981). Defects in Semiconductors, eds. J. Narayan e T.Y. Tan, North-Holland Inc., 151.
- Larson, B.C. e Young Jr., F.W. (1973). Z. Naturforsch., 28a, 626.
- Laue, A. von (1931). Zeitschr. F. - Physik, 72, 472.
- Leibfried, G. (1953). Z. Phys., 135, 23.
- Leroy, B. e Plougonven, C. (1980). J. Electrochem. Soc., 127, 961.
- Liaw, H.M. (1979). Semiconductor International, 1979, 71.
- Liaw, H.M. e Varker, C.J. (1977). "Semiconductor Silicon 1977", Ed. H. R. Huff and E. Sirtl. (The Electrochem. Soc, Inc., Princeton), 46.
- Londos, C.A. (1988). Phys. Rev. B, 37, 4175.
- Magnea, N., Lazrak, A. e Pautrat, J.L. (1984). Appl. Phys. Lett., 45, 60.
- Mathiot, D. (1987). Appl. Phys. Lett., 51, 904.
- Michel, J., Niklas, J. R. e Spaeth, J. M. (1988-a). Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 104, 189.
- Michel, J., Meilwes, N., Niklas, J. R. e Spaeth, J. M. (1988-b). Inst. Phys. Conf. Ser. No. 95, Chapter 3, 201.
- Morin, F.J., Maita, J.P., Schulman, R.G. e Hannay, N.B. (1954). Phys. Rev., 96, 833.
- Muller, S.H., Sprenger, M., Sieverts, E.G. e Ammerlaan, C.A.J. (1978). Solid State Commun., 25, 987.
- Nakayama, H., Katsura, J., Nishino, T. e Hamakawa, Y. (1980). Jap. J. Appl. Phys., 19, L547.
- Newman, R.C. (1960). Proc. Phys. Soc. London, 76, 993.

- Newman, R.C. (1985). J. Phys. C: Solid State Phys., **18**, L967.
- Newman, R.C. (1986). Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **59**, 205
- Newman, R.C. (1990). Proceedings of 20th Int. Conf. on the Phys. of Sem., Thessaloniki, Greece, 1990, edited by E.M. Anastassakis e J.D. Joannopoulos, 525.
- Newman, R.C. e Bean, A.R. (1971). Rad. Effects, **8**, 189.
- Newman, R.C. e Claybourn, M. (1988). Inst. Phys. Conf. Ser. No. **95**, Chapter 3, 211.
- Newman, R.C. e Smith, R.J. (1969). J. Phys. Chem. Solids, **30**, 1493.
- Newman, R.C. e Willis, J.B. (1965). J. Phys. Chem. Solids, **26**, 373.
- Newman, R.C., Oates, A.S. e Livingston, F.M. (1983). J. Phys. C, **16**, L667.
- Oates, A.S., Newman, R.C. e Tucker, J.H. (1985). Proceedings of the 13th International Conference on Defects in Semiconductors, Coronado, CA, 1984, edited by L.C. Kimerling e J.M. Parsey, Jr. (The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, 1985), 709.
- O'Donnell, K.P., Lee, K.M. e Watkins, G.D. (1983). Physica **116B**, 258.
- Oehrlein, G.S. (1983). J. Appl. Phys., **54**, 5453.
- Oehrlein, G.S., Lindstrom, J.L. e Cohen, S.A. (1985). Proceedings of the 13th International Conference on Defects in Semiconductors, Coronado, CA, 1984, edited by L.C. Kimerling e J.M. Parsey, Jr. (The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, 1985), 701.
- Öder, R. e Wagner, P. (1983). Defects in Semiconductors II, edited by S. Mahajan and J.W. Corbett (North-Holland, New York, 1983), 171.
- Ourmazd, A., Schroter, W. e Bourret, A. (1984). J. Appl. Phys., **56**, 1670.
- Pajot, B. (1967). J. Phys. Chem. Solids, **28**, 73.
- Pajot, B. (1977). Analysis, **5**, 293.
- Pajot, B., Compain, H., Lerouelle, J. e Clerjaud, B. (1983). Physica, **117B & 118B**, 110.
- Patel, J.R. (1975). J. Appl. Cryst., **8**, 186.
- Patel, J.R., (1977). "Semiconductor Silicon 1977", Ed. H. R. Huff and E. Sirtl. (The Electrochem. Soc, Inc., Princeton), 521.
- Peisl, H. (1976). Journal de Physique, **C7**, 12.

- Pimentel, C.A. e Brito Filho, B.C (1983). *J. Crystal Growth*, **62**, 129.
- Ponce, F.A. e Hahn, S. (1989). *Mat. Sc. Eng.*, **B4**, 11.
- Reiche, M. (1990). *Def. Control in Sem.*, ed. K. Sumino, Elsevier Sc. Pub. B.V. (North-Holland), 239.
- Reiche, M. e Breitenstein, O. (1987). *Phys. Status Solidi (a)*, **101**, K97.
- Reiche, M. e Reichel, J. (1989). *Mat. Sci. Forum*, **38-41**, 643.
- Reiche, M., Reichel, J. e Nitzsche, W. (1988). *Phys. Stat. Sol. (a)*, **107**, 851.
- Rodrigues, A.R.D., Scorzato, C.R. e Cusatis, C. (1986), *SBPC Supl. Cien. e Cult.*, **38**, 7, 428.
- Rodrigues, A.R.D., Cusatis, C. e Mazzaro, I. (1987). *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, **2**, no. 4, 395.
- Rozgonyi, G.A. e Pearce, C.W. (1978). *Appl. Phys. Lett.*, **32**, (1978), 747.
- Samidayar, K., Pautrat, J.L. e Lazrak, A. (1985). *Proceedings of the 13th International Conference on Defects in Semiconductors*, Coronado, CA, 1984 edited by L.C. Kimerling e J.M Parsey, Jr. (The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, 1985), 693.
- Schmalz, K., Gaworzewski, P. e Kirscht, F. G. (1984). *Phys. Stat. Sol. (a)*, **81**, K165.
- Schrems, M., Pongratz, P., Budil, M., Potzl, H.W., Hage, J., Guerrero, E. e Huber, D. (1990). *Proceedings of 20th Int. Conf. on the Phys. of Sem.*, Thessaloniki, Greece, 1990, edited by E.M. Anastassakis e J.D. Joannopoulos, 525.
- Servidori, M. e Cembali, F. (1988). *J. Appl. Cryst.*, **21**, 176.
- Shneider, J.R. (1980). *Characterization of Crystal Growth Defects by X-Ray Methods*, eds. Brian K. Tanner e D. Keith Bowen, Plenum, N.Y., 186.
- Singh, V.A., Lindefelt, U. e Zunger, A. (1983). *Phys. Rev. B*, **27**, 4909.
- Smith, L.P. (1934). *Phys. Rev.*, **46**, 343.
- Snyder, L.C. e Corbett, J.W. (1985). *Proceedings of the 13th International Conference on Defects in Semiconductors*, Coronado, CA, 1984, edited by L.C. Kimerling e J.M Parsey, Jr. (The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, 1985), 693.
- Snyder, L.C. e Corbett, J.W. (1986). *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **59**, 207.
- Snyder, L.C., Deak, P., Wu, R. e Corbett (1988). *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **95**, Chapter 3, 211.

- Spencer, R.C. (1931). Phys. Rev., 38, 618.
- Spenke, E., Heywang, W. (1981). Phys. Stat. Solidi, A64, 11.
- Speriosu, V.S., Paine, B.M., Nicolet, M.A. e Glass, H.L. (1982). Appl. Phys. Lett., 40, 604.
- Speriosu, V.S. e Vreeland, T. Jr. (1984). J. Appl. Phys., 58, 1591.
- Stavola, M. (1984). Appl. Phys. Lett., 44, 514.
- Stavola, M. (1986). Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 59, 7.
- Stavola, M. e Snyder, L.C. (1981). Defects in silicon, edited by Murray Bullis, W. and Kimerling, L.C. (Electrochem. Soc. 1981), 61.
- Stojanoff, V. (1984). Tese de Doutorado, IFUSP.
- Stokes, A.R. e Wilson, A.J.C. (1944). Proc. Phys. Soc., 56, 174.
- Suezawa, M., Sumino, K. e Iwaizumi, M. (1983). J. Appl. Phys., 54, 6594.
- Sumino, K. (1981). "Semiconductor Silicon 1981", edited by H.R. Huff, R.J. Kriegler e Y. Takeishi, The Electrochemical Society, Proc., vol. 81-5, 208.
- Sze, S.M. e Irvin, I.C. (1966). Solid-Stat Electron., 9, 143.
- Tajima, M. (1978). Appl. Phys. Lett., 32, 719
- Tajima, M., Kanamori, A., Kishino, S. e Iizuka, T. (1980). Jap. J. Appl. Phys., 19, L755.
- Tan, T.Y., Gardner, E. E. e Tice, W.K. (1977). Appl. Phys. Lett., 30, 175.
- Teal, G.K. e Bühler, E. (1952). Phys. Rev, 87, 190.
- Tempelhoff, K., Spiegelberg, F., Gleichmann, R. e Wruck, D. (1979). Phys. Stat. Sol. (a), 56, 213.
- Tiller, W.A., Hahn, S. e Ponce, F.A. (1986). J. Appl. Phys, 59, 3255.
- Trinkaus, H. (1971). Z. Angew. Phys. 31, 229.
- Trinkaus, H. (1972). Phys. Stat. Sol. (b), 51, 307.
- Trinkaus, H. (1973). Z. Naturforsch. 28A, 980
- Vook, F.L. e Stein, H.J. (1968). Appl. Phys. Lett., 13, 343.
- Wagner, P. (1986). Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 59, 125.

- Watkins, G.D. e Brower, K.L. (1976). Phys. Rev. Lett., 36, 1329.
- Weber, J. e Queisser, H.J. (1986). Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 59, 147.
- Wen Lin e Pearce, C.W. (1980). J. Appl. Phys., 51, 5540.
- Wezep, D.A.van, Gregorkiewicz, T., Bekman, H.H.P.Th. e Ammerlaan, C.A.J. (1986). Mat. Sc. Forum, 10-12, 1009
- Whan, R.E. (1966). Appl. Phys. Lett. 8, 131.: J. Appl. Phys. 37, 2435.
- Wie, C.R., Tombrello, T.A. e Vreeland, T.Jr. (1986). J. Appl. Phys., 59, 3743.
- Wruck, D. e Gaworzewski, P. (1979). Phys. Stat. Sol. (a), 56, 557.
- Yasuami, S., Harada, J. e Wakamatsu, K. (1979). J. Appl. Phys., 50, 6860.
- Yasuami, S. e Harada, J. (1981). J. Appl. Phys., 52, 3989.
- Yasutake, K., Umeno, M., Kawake, H., Nakayama, H., Nishino, T. e Hamakawa, Y. (1982). Jap. J. Appl. Phys., 21, 28.
- Zoltai, T. e Buerger, M.J. (1959). Z. Krystallogr., 111, 129.
- Zulehner, W. (1989). Materials Science and Engineering, B4, 1