

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Trabalho de diplomação em Engenharia Física

**Fabricação e Caracterização de Dispositivos
Eletroluminescentes de Nitreto de Silício Depositado por
Sputtering Reativo**

FRÂNCIO RODRIGUES

Orientador Prof. Dr. Henri I. Boudinov

Porto Alegre

Novembro 2015

RESUMO

Dispositivos foto e eletroluminescentes com filmes finos de nitreto de silício não estequiométrico (SiN_x) depositados por sputtering reativo sobre substrato de Si foram fabricados e caracterizados. A arquitetura dos dispositivos é composta por um substrato de Si coberto pelo filme de SiN_x e os contatos são de óxido de índio estanho (ITO), dielétrico transparente e condutivo que permite experimentos de caracterização óticos e elétricos. Amostras com filmes de espessura e composições diferentes foram caracterizadas com técnicas de elipsometria ótica, retroespalhamento de Rutherford (RBS), medidas elétricas, fotoluminescência e eletroluminescência. As medidas elétricas nos permitiram concluir que diversos dispositivos que falharam apresentavam resistências muito altas para a injeção de portadores necessária ao fenômeno de eletroluminescência. Transições previstas teoricamente para o SiN_x foram identificadas nos experimentos de fotoluminescência. Os experimentos de eletroluminescência foram realizados com tensão e corrente contínua e alternada. Observou-se que os espectros de emissão por eletroluminescência e de fotoluminescência são bastante distintos, revelando que as transições causadas por excitação ótica e elétrica não são as mesmas. A polaridade aplicada no dispositivo também influenciou nos espectros de emissão e as medidas AC revelaram-se uma superposição de ambas as polaridades possíveis.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. EMISSÃO DE LUZ EM SILÍCIO	3
2.1. MÉTODOS PARA MELHORAR A EFICIÊNCIA DE EMISSÃO DO SILÍCIO	5
3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	8
3.1. LIMPEZA RCA	8
3.2. SPUTTERING REATIVO	9
3.3. TRATAMENTOS TÉRMICOS	10
3.4. MEDIDA DE FOTOLUMINESCÊNCIA	11
3.5. MEDIDA DE ELETROLUMINESCÊNCIA	13
3.6. ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD (RBS)	14
3.7. MEDIDAS ELÉTRICAS	15
3.8. ELIPSOMETRIA ESPECTRAL	16
4. RESULTADOS	18
4.1. DISPOSITIVOS NÃO-ELETROLUMINESCENTES	19
4.1.1.FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	19
4.1.2.CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	21
4.2. DISPOSITIVOS ELETROLUMINESCENTES	23

4.2.1.FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	24
4.2.2.CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	24
5. CONCLUSÕES	30
6. TRABALHOS FUTUROS	30
7. BIBLIOGRAFIA	31

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1: a) uma transição radiativa em um material com estrutura de bandas diretas e b) uma transição radiativa no silício, cuja estrutura indireta exige a participação de um fônon para que o momentum seja conservado. Imagem retirada de (5).</i>	3
<i>Figura 2: Esquemático das transições em um semiconductor de bandas indiretas como o Si. Imagem retirada de (6).</i>	4
<i>Figura 3: Portadores confinados em nanoestruturas tem uma maior incerteza em momentum (em vermelho) possibilitando uma transição radiativa mais rápida e provável do que quando um fônon tinha de participar para que o momentum fosse conservado.</i>	6
<i>Figura 4: Procedimento de limpeza.</i>	8
<i>Figura 5: Máquina de sputtering Perkin-Elmer 4450. a) Pré câmara junto com o suporte para amostras e b) visão externa da máquina. Imagem retirada de (5).</i>	10
<i>Figura 6: Fornos do laboratório de microeletrônica da UFRGS. A direita, pode-se ver o local onde as amostras ficavam localizadas durante o tratamento térmico. Imagem retirada de (5).</i>	11
<i>Figura 7: Arranjo para a medida de fotoluminescência. Imagem retirada de (5).</i>	12
<i>Figura 8: Arranjo experimental para realização de eletroluminescência e porta amostras em detalhe.</i>	13
<i>Figura 9: Espectro de RBS de um filme de nitreto de silício. A curva de simulação foi gerada pelo software SIMNRA.</i>	14
<i>Figura 10: Analisador de parâmetros semicondutores HP4155A utilizado para a caracterização IxV dos dispositivos. A esquerda encontra-se o módulo eletrônico que controla a medida realizada do dispositivo e a direita o local em que a amostra é colocada, as ponteiras e o microscópio ótico envolvidos pela caixa metálica de isolamento eletromagnético.</i>	16
<i>Figura 11: Arranjo experimental do experimento de elipsometria.</i>	17
<i>Figura 12: Elipsômetro SOPRA do Laboratório de Laser da UFRGS.</i>	17
<i>Figura 13: Estrutura básica de todos os dispositivos fabricados. O filme de SiN_x foi depositado sobre um substrato de Si e contatos de ITO ou Al foram utilizados.</i>	18
<i>Figura 14: a) Arquitetura da amostra D em que a emissão da amostra seria visualizada através do substrato. b) Foto em um microscópio ótico dos danos causados a amostra D devido ao descolamento do ITO do substrato de quartzo durante o processo de recozimento. c) Arquitetura adotada para todos os outros dispositivos.</i>	20
<i>Figura 15: Espectro de RBS da amostra A. Dificuldades em ajustar a simulação ao sinal de N se devem ao fato do N ser mais leve do que o Si e por isso ter seu sinal misturado ao do Si do substrato. A espessura foi determinada a partir do bom ajuste do sinal de Si.</i>	21
<i>Figura 16: Curvas IxV das amostras B e C mostrando a baixa condutividade dos dispositivos. Esperava-se valores de corrente na ordem de mA.</i>	23
<i>Figura 17: Medidas elétricas da amostra SN97_500.</i>	26
<i>Figura 18: Espectro de emissão de fotoluminescência de todas as amostras.</i>	27
<i>Figura 19: A esquerda temos o espectro de fotoluminescência da amostra SN60_500 com os níveis de transição previstos teoricamente por (15) a direita.</i>	27
<i>Figura 20: Espectro de eletroluminescência da amostra SN97500 em função da corrente aplicada no dispositivo. Observa-se que a intensidade de emissão é proporcional a corrente passando pelo dispositivo.</i>	28

Figura 21: Em a) temos o espectro com a polaridade negativa no contato de ITO e em b) os elétrons entram no nitreto pelo Si..... 29

Figura 22: Espectro de emissão de eletroluminescência com fonte AC em azul. Claramente o espectro AC é a soma de ambas as polaridades dos espectros DC, em vermelho. 29

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Parâmetros de deposição sobre as amostras A B C e D e o substrato de cada uma. Os filmes foram depositados a uma pressão constante de 6,7 mTorr e a fonte foi ajustada para 1kW de potência.</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 2: Resultados das análises de RBS. A espessura dos filmes são confiáveis apesar de termos encontrado dificuldades na determinação da composição.</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 3: Parâmetros de fabricação. O tempo de deposição foi de 20 minutos para todas as amostras e o tempo de recozimento foi de 60 minutos.</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 4: Espessura dos filmes determinada por elipsometria e o índice de refração para luz de 370nm.</i>	<i>25</i>

1. Introdução

O sucesso da indústria de microeletrônica se deve a vários fatores, entre eles destaca-se a existência do silício: um material barato, disponível, que pode ser produzido em altos níveis de pureza e apresenta propriedades mecânicas e térmicas que facilitam o processamento de dispositivos. Foi também de grande importância o fato do óxido de silício (SiO_2) ser um ótimo isolante e passivador da superfície do Si, garantindo uma baixa quantidade de defeitos na interface Si/ SiO_2 quando comparado com outros semicondutores e seus dielétricos.

Infelizmente, o silício não apresenta a mesma propensão para o desenvolvimento de dispositivos óticos e optoeletrônicos. A natureza indireta de seu band-gap não permite a construção de diodos emissores de luz (LEDs) eficientes e a faixa de emissão decorrente de seu band-gap não se encontra dentro dos padrões de sistemas de telecomunicações por fibra ótica (1.3 a 1.55 μm (1)). Entretanto, se esses problemas forem resolvidos, a integração de dispositivos eletrônicos e fotônicos em plataformas de silício será possível trazendo os grandes benefícios da tecnologia do silício (baixo custo, processamento bem conhecido, tamanhos compactos e alta confiabilidade) para a indústria fotônica. Desenvolvimentos na área de fotônica de silício também beneficiariam a indústria da microeletrônica, visto que a utilização de interconexões óticas e de fótons para a transmissão de informação dentro dos chips pode ser a resposta para as limitações impostas pelos efeitos parasitas de interconexões metálicas.

Nas duas últimas décadas uma considerável atividade de pesquisa tem sido dedicada ao estudo de diferentes métodos visando resolver a inabilidade física do Si de atuar como um bom emissor de luz. A emissão de luz à temperatura ambiente do Si pode ser melhorada quando o mesmo se encontra na forma de nanoestruturas tais como silício poroso (2), nanocristais de Si (3) e multicamadas de Si/ SiO_2 (4). Apesar do esforço dedicado ao assunto, as fontes de luz baseadas em silício mais eficientes produzidas em escala de laboratório mal excedem 10% de eficiência quântica enquanto LEDs feitos com III-V demonstram eficiências acima de 80% (1). A produção em larga escala de desses dispositivos também representa um grande desafio.

Em nosso trabalho desenvolvemos um dispositivo utilizando nitreto de silício depositado por sputtering reativo como material eletroluminescente. Em comparação com dispositivos

desenvolvidos com óxido de silício, o nitreto apresenta uma boa alternativa por possuir um gap de banda proibida menor e conseqüentemente ser um melhor condutor a temperatura ambiente. Uma melhor condutividade facilita o processo de injeção de carga necessário ao fenômeno de eletroluminescência. A emissão pode ocorrer através de dois mecanismos principais no nitreto de silício, por efeitos de confinamento quântico decorrentes da formação de nanoestruturas de silício ou por transições radiativas de portadores utilizando níveis de ligações faltantes. É a primeira vez que sputtering reativo é utilizado na deposição do filme de nitreto de silício para análise de suas características ópticas via eletroluminescência.

2. Emissão de luz em silício

O principal obstáculo encontrado para aplicação do silício em dispositivos emissores de luz provém das propriedades pouco favoráveis devido à sua estrutura de bandas indiretas (figura 1). Na estrutura de bandas do silício, o topo da banda de valência onde ficam as lacunas livres e o vale da banda de condução, onde se encontram os elétrons livres possuem valores de momentum diferentes. Para que o momentum seja conservado em uma transição radiativa um fônon tem de participar do processo. A transição envolvendo um fônon é lenta, com um tempo característico da ordem de milissegundos (1) e tem baixa probabilidade de ocorrência. Radiações não-radiativas no silício ocorrem em apenas alguns nanossegundos de modo que a maioria dos pares elétron-lacuna se recombinam não- radiativamente, resultando em uma eficiência de luminescência muito baixa em silício bulk.

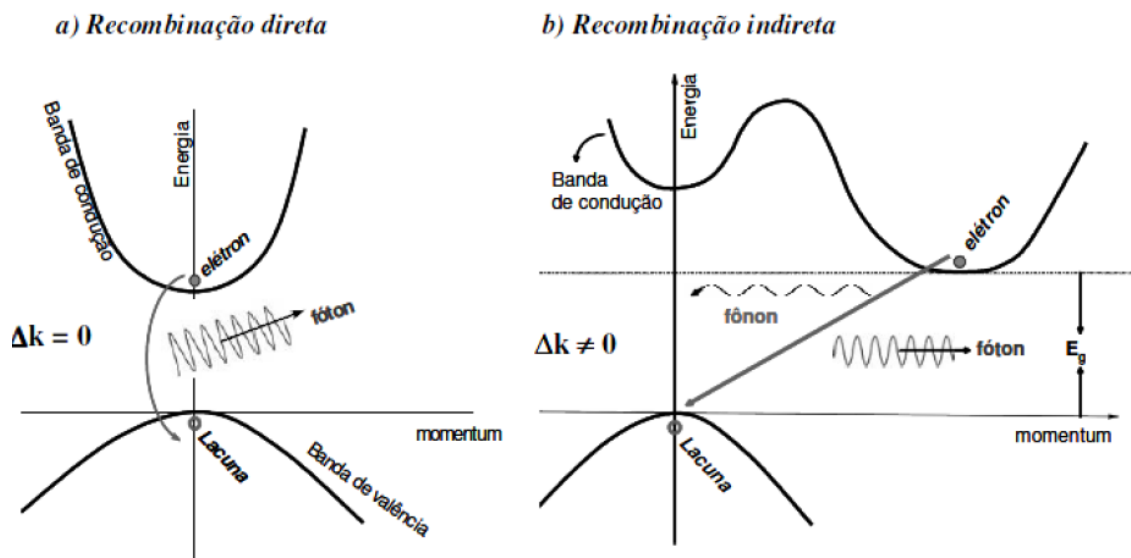


Figura 1: a) uma transição radiativa em um material com estrutura de bandas diretas e b) uma transição radiativa no silício, cuja estrutura indireta exige a participação de um fônon para que o momentum seja conservado. Imagem retirada de (5).

Um dos principais processos não-radiativos, principalmente em situações de alta injeção, é a recombinação Auger. A recombinação Auger é um processo de recombinação que envolve 3 partículas: 2 elétrons e uma lacuna (Si tipo n) ou 2 lacunas e um elétron (Si tipo p). Para um semiconductor tipo n a recombinação Auger ocorre primeiramente com a colisão entre elétrons na banda de condução seguida pela recombinação de um par elétron-lacuna na banda de valência. Esse processo é o exato inverso do processo de ionização por impacto, em que um portador

energético gera um par elétron lacuna. Por envolver colisões entre os portadores majoritários o tempo de vida associado a recombinação Auger é inversamente proporcional ao quadrado da concentração de portadores majoritários e por isso esse processo é dominante em situações de alta injeção (1).

Além da recombinação Auger, a absorção de fótons por portadores livres também limita a eficiência quântica de emissão do Si bulk. Os semicondutores utilizados em dispositivos são dopados com impurezas e por isso existe uma grande quantidade de elétrons ou lacunas livres em excesso. Esses portadores podem absorver fótons e fazer uma transição para estados de energia/momentum diferentes dentro de suas próprias bandas. Como em geral a relaxação desse processo não envolve a emissão de um fóton, essas excitações ocasionam um processo de auto absorção dos fótons emitidos que limita ainda mais a capacidade de emissão do Si. Os processos discutidos podem ser visualizados na figura 2.

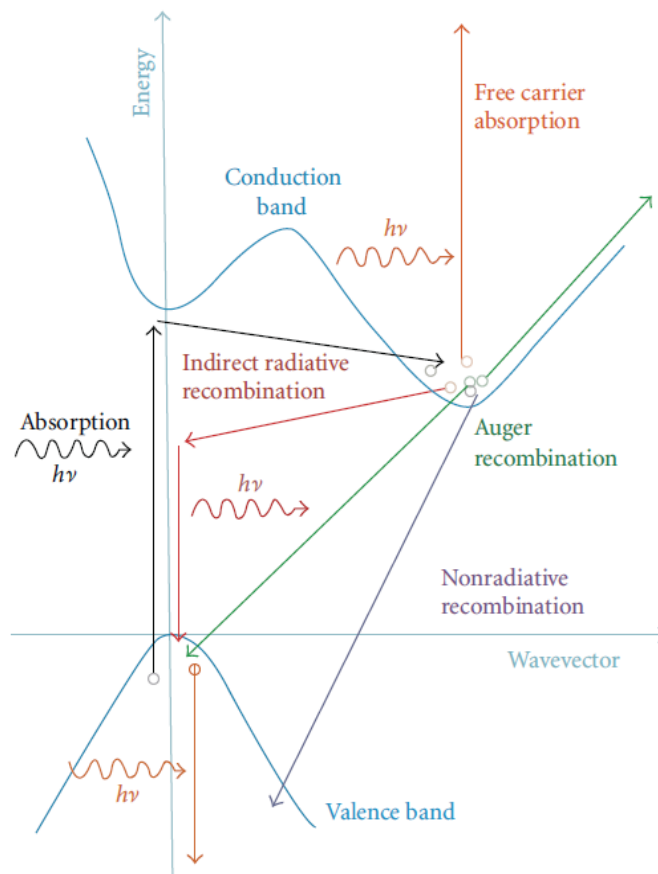


Figura 2: Esquemático das transições em um semicondutor de bandas indiretas como o Si. Imagem retirada de (6).

A taxa com que a recombinação Auger e as absorções por portadores livres ocorrem aumentam rapidamente com a densidade de portadores excitados nos materiais. Em situações de alta injeção de portadores ou em uma condição de alta concentração de dopantes a perda resultante é de ordens de magnitude maior do que o ganho óptico no Si. Sendo assim, a eficiência quântica, definida como a razão entre a probabilidade de recombinações radiativas e a probabilidade de recombinação, em Si, está limitada a ordem de 10^{-5} a 10^{-6} (1). Utilizando-se de Si ultrapuro essa eficiência pode ser aumentada para até 10^{-3} (1), entretanto esse método além de ser pouco prático obtém resultados longe de desafiar as altas eficiências de emissão de materiais III-V.

2.1. Métodos para melhorar a eficiência de emissão do silício

Diversos métodos foram propostos para aprimorar as capacidades de emissão do Si, em geral pode-se separá-los em 4 categorias (6): (1) aplicação de confinamento quântico para superar a estrutura de bandas indiretas no Si, (2) introdução de novos níveis no band-gap através de defeitos ou dopagem, (3) utilização de espalhamento Raman para atingir ganho óptico líquido e (4) integração híbrida com lasers baseados em III-V ou germânio. Nesse trabalho, o dispositivo desenvolvido pertence a categoria (1) ou a categoria (2).

Muitos estudos foram desenvolvidos a fim de entender e controlar a emissão de luz em nanoestruturas. O ímpeto para tais estudos tem sua origem na publicação de Canham (3) que observou forte emissão de luz em uma amostra de silício poroso.

O silício poroso pertence a uma classe de nanoestruturas que exibem efeitos de confinamento quântico. Além de poros, nanofios e pontos quânticos já demonstraram que podem melhorar a eficiência de emissão do Si. Nanocristais e silício encrustados em matrizes óxido e nitreto entre outros materiais também formam uma classe de materiais que apresentam resultados promissores para luminescência em silício.

Nanoestruturas podem causar a superposição entre as funções de onda de portadores de diferentes bandas que se superarem a separação imposta pela estrutura de bandas indiretas

aumenta a probabilidade de processos de absorção e recombinação. A superposição das funções de onda pode ser intuída a partir do princípio de incerteza de Heisenberg:

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{1}{2} \hbar$$

Uma das consequências do princípio da incerteza é que uma partícula tendo uma posição perfeitamente definida ($\Delta x=0$) terá uma incerteza em momentum infinita para que o princípio não seja violado. Portadores em nanoestruturas estão confinados espacialmente a dimensões nanométricas, de modo que a incerteza em momentum desses portadores é muito maior do que para um portador livre no bulk. Essa incerteza em momentum pode superar o vale da banda de condução ao topo da banda de valência, dispensando a participação de um fônon para respeitar a conservação de momentum e tornando recombinações radiativas mais prováveis.

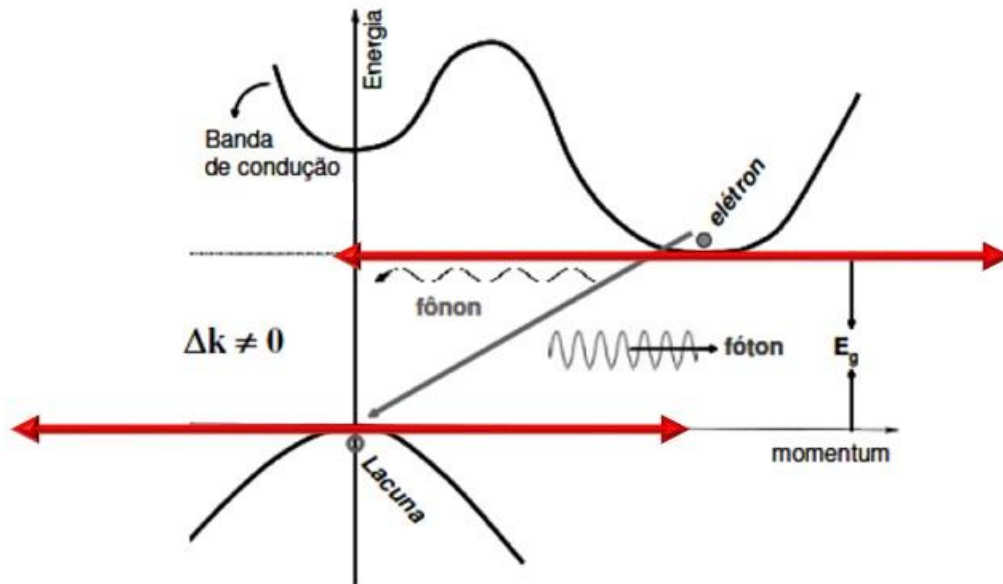


Figura 3: Portadores confinados em nanoestruturas tem uma maior incerteza em momentum (em vermelho) possibilitando uma transição radiativa mais rápida e provável do que quando um fônon tinha de participar para que o momentum fosse conservado.

Nos dispositivos do tipo (2) a criação de defeitos devido à introdução de novas fases/materiais no silício pode melhorar as características óticas do Si. Um desses defeitos são ligações faltantes. Elas são formadas quando sobram elétrons de valência em átomos do material. Essas cargas de sobra são fixas e dão origem a níveis de energia dentro do bandgap que podem alterar drasticamente as características do dispositivo. Esses defeitos normalmente ocorrem em regiões de interfaces ou quando algum processo de fabricação ocorre fora do equilíbrio termodinâmico sem dar tempo ou energia suficiente para que os átomos do material se arranjam de modo a satisfazer todas as ligações disponíveis. Em diversos dispositivos esse mecanismo é problemático por permitir transições eletrônicas indesejadas que alteram o comportamento elétrico do dispositivo. Entretanto, esses novos níveis criados no bandgap podem dar origem a novas transições radiativas e resultar em um ganho ótico considerável no material.

Em geral, não é uma tarefa fácil determinar se o ganho ótico de um dispositivo é devido a mecanismos de confinamento quântico ou de introdução de defeitos uma vez que diversos processos de fabricação podem ocasionar ambos. Inclusive, uma combinação de ambos mecanismos é possível. Um dos principais desafios desse trabalho é sanar essa dúvida com relação ao nosso dispositivo.

3. Métodos experimentais

3.1. Limpeza RCA

A limpeza RCA foi desenvolvida durante a década de 60 por Werner Kern, funcionário da Radio Corporation of America, cujas iniciais deram nome ao processo. A limpeza é realizada para remover contaminantes orgânicos, alcalinos e metálicos de lâminas (7). A presença dos contaminantes altera drasticamente as propriedades do silício, o que afeta a reprodutibilidade do processo e inviabiliza a criação de dispositivos de bom desempenho (7). O procedimento adotado para realizar a limpeza dos substratos foi uma adaptação da limpeza RCA padrão e foi realizado em duas etapas. A primeira etapa contém H_2O , NH_4OH e H_2O_2 nas proporções 4:1:1 e remove gordura e também alguns metais que possam estar na superfície da lâmina. Essa etapa é realizada por 10 minutos na temperatura de $80^{\circ}C$ como mostra a *figura*. Em seguida as amostras são enxaguadas por água deionizada por 5 minutos em outro béquer. Após o enxague o silício foi imerso em uma solução aquosa de HF (1%) para remoção do óxido nativo por 60 segundos. Um novo enxague com água deionizada é realizado e as lâminas são secas por um jato de N_2 .



Figura 4: Procedimento de limpeza.

3.2. Sputtering Reativo

Sputtering é um processo em que partículas são ejetadas de um material sólido devido ao bombardeamento de um alvo por partículas energéticas. As partículas incidentes devem suprir energias mais altas do que a energia de ligação dos átomos do sólido para que o processo ocorra. Esse processo é utilizado em técnicas analíticas e na deposição ou corrosão de filmes finos. Na indústria de semicondutores a técnica é bastante explorada pela sua versatilidade, filmes condutores e isolantes podem ser depositados pela técnica com nível de qualidade industrial.

Para se depositar um filme por sputtering, incide-se partículas sobre um alvo do material de interesse, ejetando assim átomos desse material que devem pousar sobre um substrato formando o filme fino desejado. Um plasma é comumente utilizado como fonte de partículas energéticas e o substrato e o alvo são posicionados sobre os eletrodos que alimentam o plasma. O plasma pode também reagir com os materiais inseridos e possibilitar a formação de uma gama bastante grande de filmes finos compostos pelos átomos do substrato, alvo e átomos do plasma. Para os casos em que o filme depositado é resultado de alguma reação com os átomos do plasma a técnica é chamada de sputtering reativo.

A máquina de sputtering utilizada para deposição dos filmes de SiN_x é uma Perkin-Elmer 4450 (Figura 5). Os filmes foram depositados via sputtering reativo sobre um substrato de Si tipo n, orientação cristalina (1 0 0), e de baixa resistividade ($16\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$) limpo previamente por um procedimento RCA. Em todos os dispositivos fabricados a fonte de RF operou com 1kW de potência a 13.56MHz e a pressão na câmara foi de 6.7mtorr. A câmara foi preenchida com gás de Argônio e Nitrogênio em diversas concentrações. Controlamos a espessura das camadas depositadas a partir do tempo de deposição e a quantidade de nitrogênio no filme a partir da quantidade de nitrogênio na câmara.

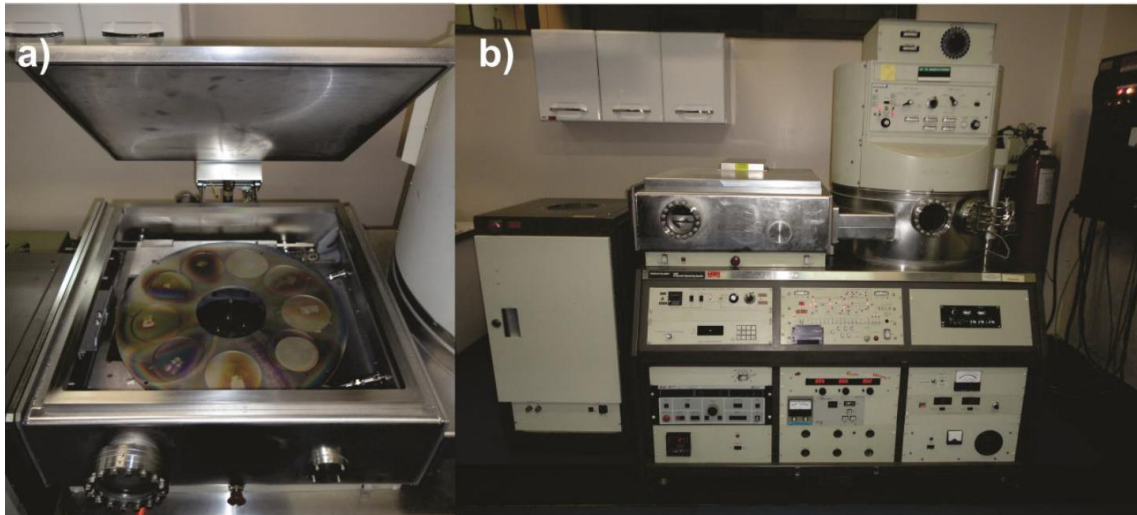


Figura 5: Máquina de sputtering Perkin-Elmer 4450. a) Pré câmara junto com o suporte para amostras e b) visão externa da máquina. Imagem retirada de (5).

Para a realização de medidas elétricas contatos de alumínio circulares de 3mm^2 foram depositados via deposição física de vapor (PVD) com o auxílio de uma máscara de metal. As medidas óticas requerem contatos que além de conduzir eletricidade sejam transparentes a luz emitida pela amostra. Contatos de óxido de índio estanho (ITO) do mesmo tamanho depositados via sputtering foram utilizados para a realização de medidas óticas.

3.3. Tratamentos térmicos

O filme de SiN_x depositado por sputtering é amorfo pois não há energia disponível (aquecimento) para que o material se cristalice durante o processo de deposição. Sendo assim, para que possa ocorrer a formação de nanocristais dentro do filme que alterem as suas propriedades óticas um tratamento térmico se faz necessário. A temperatura do tratamento deve ser suficientemente alta para fornecer a energia necessária à cristalização do material. A temperatura mínima para a formação de cristais de silício é 800°C (8) e de 500°C para nitreto de silício (9).

Os tratamentos térmicos foram realizados no forno localizado no laboratório de microeletrônica da UFRGS (Figura 6). O forno consiste em um tubo de quartzo aquecido por resistências localizadas em seus arredores pelo qual um fluxo laminar de gás pode ser inserido. O controle de temperatura

é feito por um sistema PID com precisão de 1°C. O forno foi preenchido por forming gas, composto por 10% de hidrogênio (H₂) e 90% de Nitrogênio (N₂).

Diversos regimes de tratamento térmico foram testados, com temperaturas variando entre 500°C e 1100°C e duração de 30 e 60 minutos para testar a sensibilidade do dispositivo aos parâmetros de tratamento. A essas temperaturas a atmosfera de forming gas é inerte.

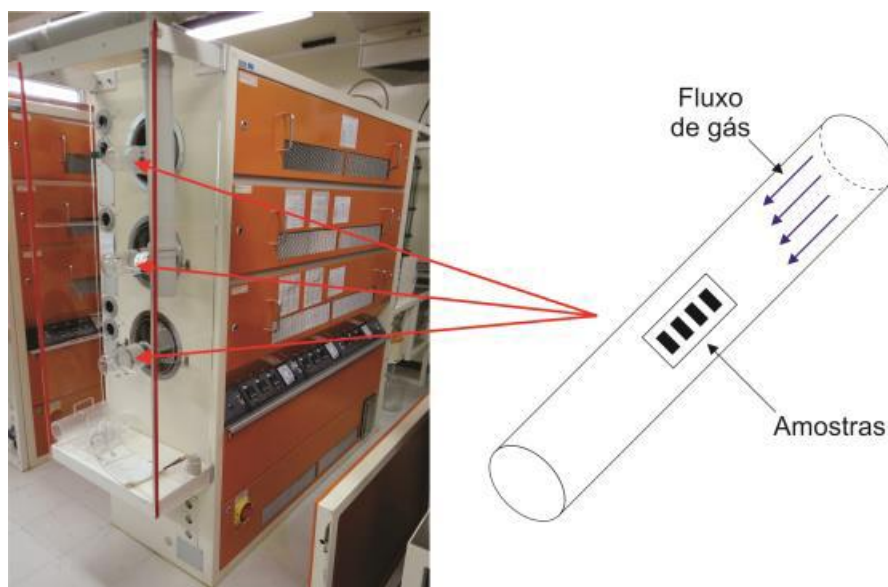


Figura 6: Fornos do laboratório de microeletrônica da UFRGS. A direita, pode-se ver o local onde as amostras ficavam localizadas durante o tratamento térmico. Imagem retirada de (5).

3.4. Medida de fotoluminescência

Fotoluminescência é uma técnica não destrutiva de análise em que o espectro de emissão do material é analisado após a interação com a luz de um feixe incidente. Um feixe é incidido sobre a amostra e parte da energia do feixe é absorvido pela amostra através de diversos mecanismos de absorção. A troca de energia entre o feixe e a amostra resulta em diversas excitações dos portadores e átomos da amostra, sejam elas rotacionais, vibracionais ou eletrônicas. Em geral essas transições não culminam em estados estáveis da estrutura e por isso ocorre um relaxamento para um estado estável de menor energia após um determinado período de tempo. Esse relaxamento pode ocorrer de maneira radiativa (com emissão de luz) ou não-radiativa. Os fótons emitidos dessa

maneira são detectados e sua energia indica as possíveis transições no material. A fotoluminescência pode assim auxiliar a compreender a estrutura eletrônica e os mecanismos de recombinação presentes no material além de medir a energia de banda proibida de semicondutores de gap direto.

As medidas de fotoluminescência apresentadas neste trabalho foram realizadas em um sistema adquirido da empresa ACTON. O sistema de medida conta com um laser CW de 266 nm FQCW 266 – 10 da empresa Cryslas (o qual fornece a energia de $\sim 4,7$ eV), um monocromador e um controlador que funciona como interface entre o monocromador e o computador. A fotoluminescência das amostras foi coletada através de um sensor CCD PIXIS 256BR UV conectado diretamente com o computador através de uma porta USB. Na saída do porta-amostra para o monocromador foi colocado um filtro passa baixa energia UV, de modo a bloquear comprimentos de ondas provenientes da excitação com energias acima de $\sim 4,27$ eV (290 nm), conforme mostrado na Figura 7. Medidas na região do infravermelho também foram realizadas utilizando um detector de InGaAs.

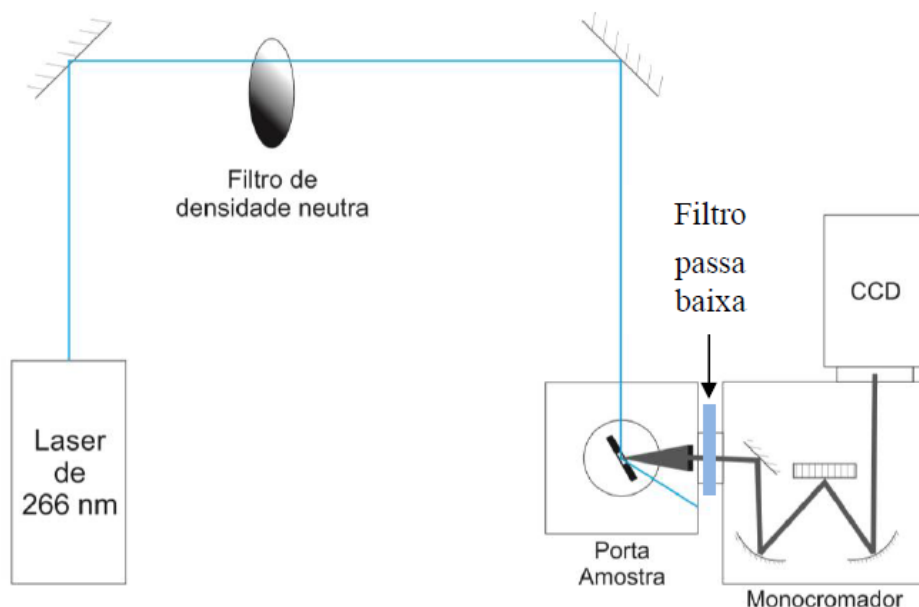


Figura 7: Arranjo para a medida de fotoluminescência. Imagem retirada de (5).

3.5. Medida de eletroluminescência

No experimento de eletroluminescência determina-se o espectro de emissão causado pela passagem de corrente através do dispositivo. A amostra é fixada em um suporte que permite a aplicação de tensão contínua gerada por um multímetro de bancada Keithley 2612A. Esse equipamento, quando usado como fonte de tensão contínua permite aplicar tensão na faixa de 200mV até 200V em ambas as polarizações e monitorar a corrente elétrica que atravessa o dispositivo. A passagem de corrente gera transições radiativas cuja luz é direcionada por uma fibra ótica até um monocromador e detectado por uma câmara CCD e armazenado em um computador (Figura 8). A exceção da fibra ótica e do suporte das amostras, todos os outros equipamentos são idênticos aos utilizados nos experimentos de fotoluminescência.

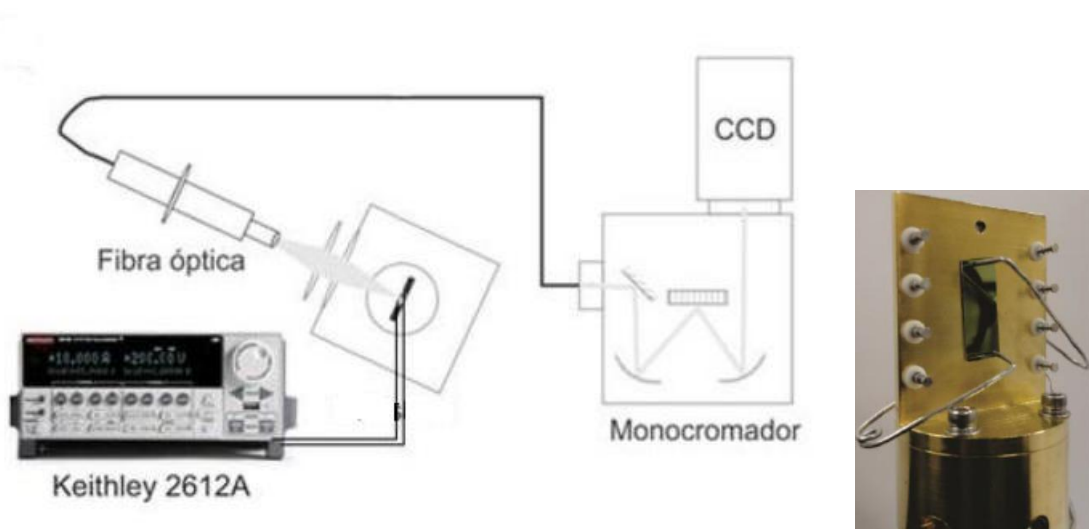


Figura 8: Arranjo experimental para realização de eletroluminescência e porta amostras em detalhe.

3.6. Espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS)

RBS é uma técnica de análise de materiais capaz de determinar a espessura e a composição de filmes finos. O experimento consiste na incidência de um feixe de íons de energia conhecida sobre a amostra e na detecção da energia dos íons retroespalhados pela amostra. Ao entrar na amostra o íon passa a perder energia principalmente pela interação com a nuvem eletrônica dos átomos do sólido. Eventualmente esse íon pode colidir elasticamente com algum átomo presente e ser retroespalhado, tendo nova perda de energia ao viajar através da amostra no caminho de volta. Como os mecanismos de perda de energia de íons através de sólidos são bem conhecidos, pode-se inferir a composição e espessura do filme fino através da comparação entre a energia inicial e a final dos íons coletados.

O espectro resultante de um experimento de RBS indica a quantidade de íons detectados no eixo das ordenadas com as energias indicadas nas abcissas (Figura 9). Cada elemento presente gera um sinal com extensão em energia e intensidades específicas. Átomos pesados retroespalham os íons em energias mais altas do que átomos leves, de modo que as energias detectadas servem para identificar os elementos presentes na amostra. A quantidade de um determinado elemento no filme influencia no número de contagens correspondentes e podemos quantificar sua concentração a partir da intensidade do seu sinal. Por fim, a extensão do sinal em energia indica a espessura da camada em que o elemento está presente.

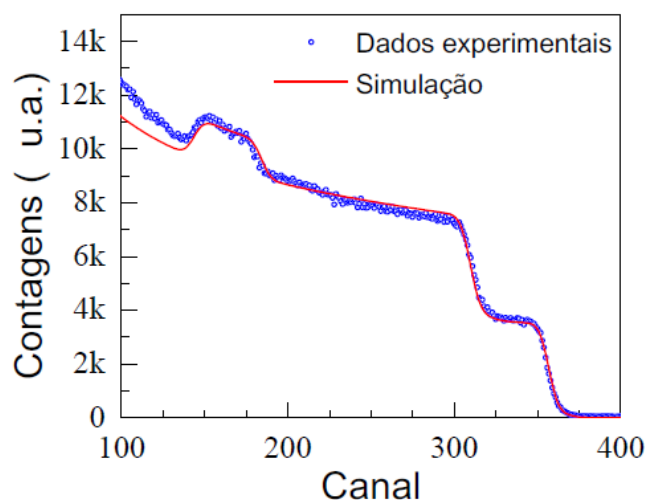


Figura 9: Espectro de RBS de um filme de nitreto de silício. A curva de simulação foi gerada pelo software SIMNRA.

Os experimentos de RBS foram realizados no acelerador Tandemtron do laboratório de implantação iônica da UFRGS. As análises foram feitas através do software de simulação SIMNRA.

3.7. Medidas elétricas

As medidas de corrente-tensão (I-V) são amplamente utilizadas para caracterizar dispositivos de microeletrônica e consistem basicamente na aplicação de um potencial elétrico através do dispositivo enquanto se monitora a resposta do dispositivo em corrente. O uso de curvas I-V em nosso dispositivo nos permite monitorar a condutividade do filme de SiN_x crescidos e também permite explorar os mecanismos de condução presentes em nosso material.

Todas as curvas características de corrente em função da tensão (IxV) foram realizadas com o analisador de parâmetros de semicondutores HP4155A (Figura 10) conectado a um computador via GPIB e controlado por software desenvolvido em Labview. O HP4155A controla e monitora o regime de operação do dispositivo através de 4 ponteiros “source/monitor” (SMUs) e 2 ponteiros de medida de tensão (VMUs) capazes de aplicar e medir precisamente baixos valores de corrente e tensão. O posicionamento das ponteiros sobre os terminais do dispositivo é realizado com auxílio de um microscópio ótico. A amostra é posicionada sobre um suporte metálico (cujo contato ôhmico é assegurado pela liga de Índio Gálio eutético aplicado nas costas das amostras), fixada via vácuo à base condutora e isolada eletromagneticamente por uma caixa metálica que envolve todo o sistema de medida.

As medidas IxV com temperatura variável foram realizadas em outro suporte das amostras também conectado ao HP4155A. O suporte está conectado a um controlador de temperatura PID capaz de elevar a temperatura do suporte até 300°C em que a temperatura é monitorada por um termopar.

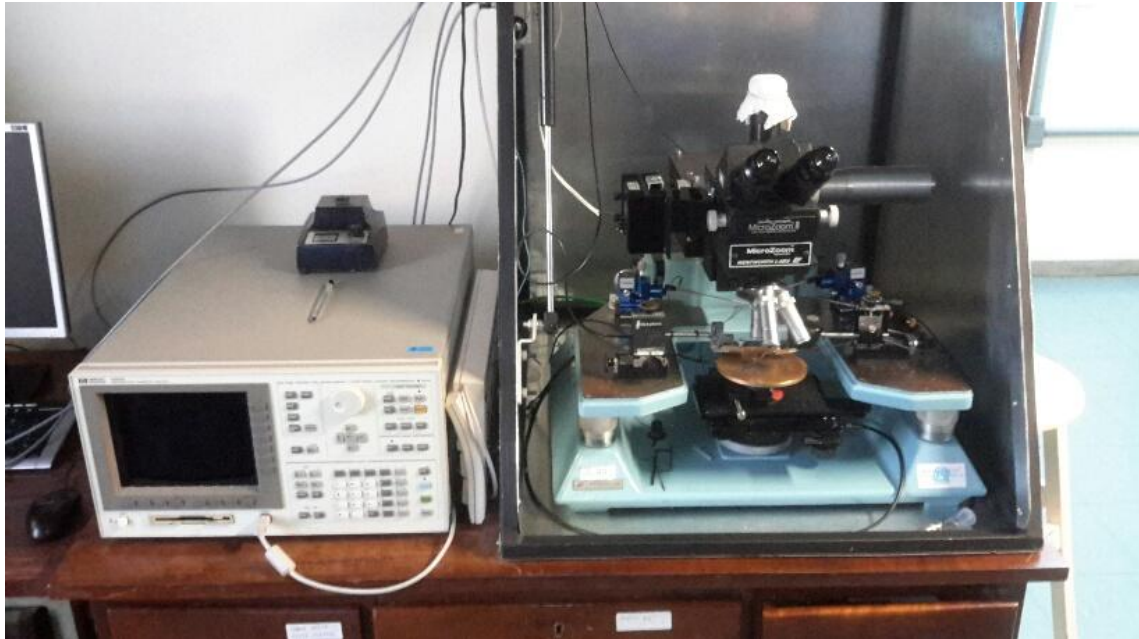


Figura 10: Analisador de parâmetros semicondutores HP4155A utilizado para a caracterização IxV dos dispositivos. A esquerda encontra-se o módulo eletrônico que controla a medida realizada do dispositivo e a direita o local em que a amostra é colocada, as ponteiros e o microscópio ótico envoltos pela caixa metálica de isolamento eletromagnético.

3.8. Elipsometria Espectral

Elipsometria é uma técnica ótica para investigar as propriedades de filmes finos dielétricos. Pode ser utilizada para determinar a composição, rugosidade e espessura dos materiais. É rotineiramente aplicada na indústria microeletrônica para monitorar as etapas de processamento de filmes finos. Em nosso trabalho utilizamos a técnica para determinar a espessura e o índice de refração dos filmes de nitreto de silício depositados.

A técnica analisa as alterações na polarização de um feixe de luz devido a interação com o filme fino para determinar suas propriedades. Um feixe colimado e monocromático atravessa um polarizador e um retardador de fase (cristal birrefringente responsável pela defasagem entre a componente paralela e perpendicular) tornando o feixe elipticamente polarizado. O polarizador e o retardador de fase são ajustados de maneira que o feixe refletido seja plano-polarizado. O feixe refletido atravessa o analisador (outro polarizador) que é ajustado até atingir um mínimo sinal no detector. O feixe incidente pode varrer um intervalo de comprimentos de onda para determinar a curva de dispersão do material. A análise dos dados envolve o ajuste de equações com diversos

parâmetros e cuja validade do resultado depende da boa modelagem do filme utilizado. Por isso é fundamental ter conhecimento prévio do filme sendo medido.

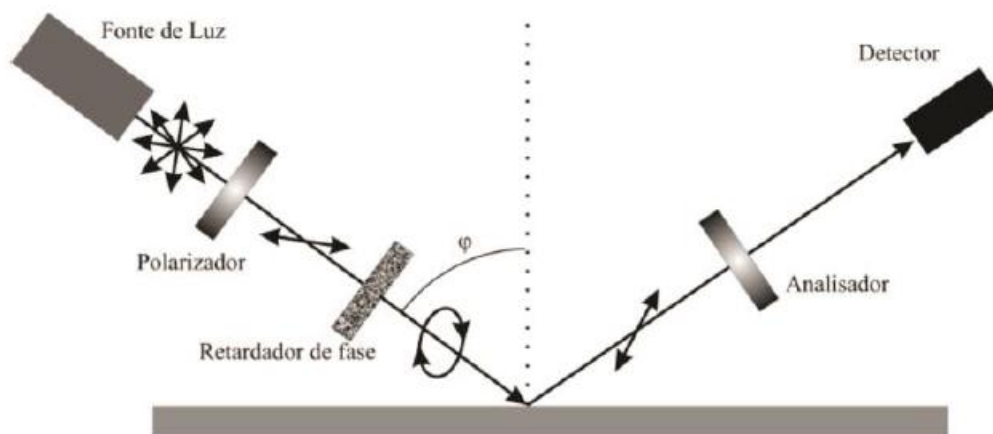


Figura 11: Arranjo experimental do experimento de elipsometria.

Os experimentos foram realizados no elipsômetro SOPRA do Laboratório de Laser da UFRGS (Figura 12). O ângulo de incidência com a normal da superfície da amostra foi de 75° e o intervalo espectral das medidas foi de 350 a 700nm. O ajuste dos dados foi feito com auxílio do software Winelli II.



Figura 12: Elipsômetro SOPRA do Laboratório de Laser da UFRGS.

4. Resultados

Nesse trabalho foram fabricados diversos conjuntos de amostras com parâmetros de fabricação diferentes até que dispositivos eletroluminescentes fossem obtidos. Por muito tempo não conseguimos sintetizar amostras eletroluminescente de nitreto de silício. A fim de justificar a escolha dos parâmetros finais de fabricação e demonstrar as dificuldades encontradas para obter dispositivos funcionais serão discutidos dois conjuntos de amostras fabricados de maneiras distintas, dividindo assim o capítulo em duas sessões. O primeiro conjunto de amostras foi fabricado previamente e não apresentou eletroluminescência. Entretanto, sua análise foi fundamental para a realização dos experimentos que levaram a fabricação do segundo conjunto que finalmente demonstrou o fenômeno de eletroluminescência almejado.

Independentemente dos detalhes de fabricação, a arquitetura dos dispositivos é conforme a Figura 13. Acima de um substrato de Si foi depositado um filme de SiN_x seguido por uma deposição dos contatos de alumínio ou óxido de índio estranho (ITO). A espessura do filme de SiN_x é uma das variáveis do processo e é da ordem de centenas de nm. Os contatos de alumínio foram utilizados apenas para as medidas elétricas enquanto os de ITO serviram para medidas elétricas e óticas. O ITO por ser um óxido condutivo e transparente foi fundamental para as medidas de eletroluminescência para evitar que a luz emitida pelo dispositivo seja obstruída por um contato opaco.

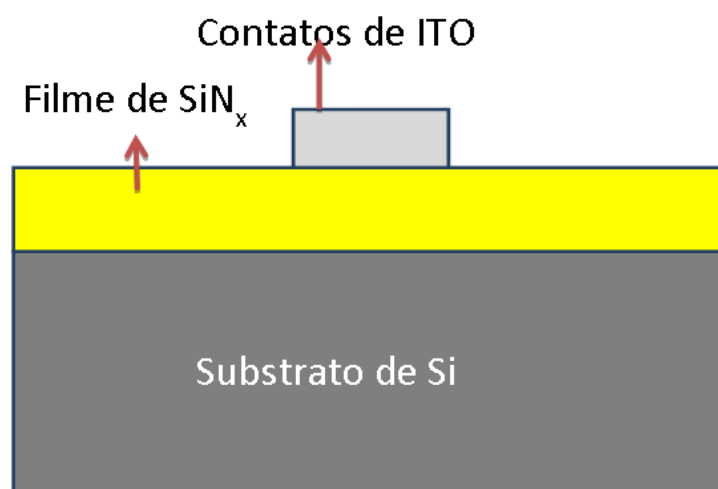


Figura 13: Estrutura básica de todos os dispositivos fabricados. O filme de SiN_x foi depositado sobre um substrato de Si e contatos de ITO ou Al foram utilizados..

4.1. Dispositivos não-eletroluminescentes

Nesta seção o método de fabricação é apresentado para o conjunto de amostras que não demonstrou comportamento eletroluminescente. Apresenta-se o procedimento de caracterização das amostras com a utilização de técnicas de RBS, elipsometria, medidas elétricas e óticas. Resultados são discutidos e as razões pelas quais as amostras não apresentaram eletroluminescência são esclarecidas.

4.1.1. Fabricação dos dispositivos

O substrato de silício do tipo-n (100) com resistividade de 10-20m Ω .cm e espessura de 525 \pm 25 μ m foi limpo conforme o método apresentado na seção de RCA antes de ser levado a câmara de sputtering para deposição dos filmes de SiN_x. Os filmes foram depositados conforme os dados da Tabela 1. Após a deposição, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico a 1000 e 1100 °C em atmosfera de *forming gas* durante trinta ou sessenta minutos conforme a Tabela 2.

Amostra	%Ar	%N ₂	Tempo	Substrato
A	20	80	40min	Si tipo n
B	20	80	40min	Si tipo n
C	20	80	40min	Si tipo n
D	20	80	40min	ITO sobre quartzo

Tabela 1: Parâmetros de deposição sobre as amostras A B C e D e o substrato de cada uma. Os filmes foram depositados a uma pressão constante de 6,7 mTorr e a fonte foi ajustada para 1kW de potência.

Todas as deposições foram realizadas a pressão de 6.7 mTorr e com uma potência de RF de 1kW, parâmetros que garantem a abertura e a estabilidade do plasma responsável pelo sputtering do alvo. Os íons do plasma bombardearam um alvo de silício de 8'' de pureza 99,999%. A atmosfera da câmara foi preenchida por Ar e N. Controlando as pressões parciais desses dois gases temos influência sobre a estequiometria dos filmes de SiN_x (10). Quanto maior a parcela de nitrogênio na

câmara, maior a quantidade de N nos filmes depositados. A pressão do processo (11) e as pressões parciais (12) influenciam a taxa de deposição, assim como a posição das amostras com relação ao alvo dentro da câmara e por isso certa variabilidade na espessura dos filmes já era esperada. A espessura dos filmes foi controlada apenas levando em conta o tempo de processo.

O filme da amostra D foi depositado sobre um substrato de quartzo revestido por um filme uniforme de ITO como na estrutura da Figura 14 a). Nessa estrutura de dispositivo, o contato elétrico é de alumínio e a luz emitida pelo nitreto de silício durante a eletroluminescência seria emitida através do substrato transparente de quartzo. Entretanto, a adesão do ITO ao quartzo se mostrou insuficiente para suportar os tratamentos térmicos de 1000 e 1100 °C. Durante os recozimentos a camada de ITO evaporou danificando todo o dispositivo. Na Figura 14 b) a foto de uma inspeção visual com auxílio de um microscópio ótico da amostra D deixa isso bem claro. Sendo assim, o processo de fabricação foi reformulado para que o ITO não fosse exposto ao tratamento térmico sendo adicionado aos dispositivos apenas no passo de deposição dos contatos.

As amostras A, B e C possuem contatos de ITO e já apresentam a arquitetura final dos dispositivos conforme a Figura 14 c). A deposição do ITO foi realizada por magnetron sputtering com um gás de Ar, com pressão entre 6-7 mbar e uma potência de 200 W fornecida por uma fonte DC. A taxa de deposição foi de 8,5 nm/min e resistência de folha do material foi de 160 Ω/\square , que apesar de ser mais alta do que a do alumínio ainda assim permitiu a injeção necessária de portadores para a realização de medidas elétricas. Os contatos de alumínio ou ITO tem um diâmetro de 1mm como determinado pela máscara utilizada durante a deposição de ambos materiais.

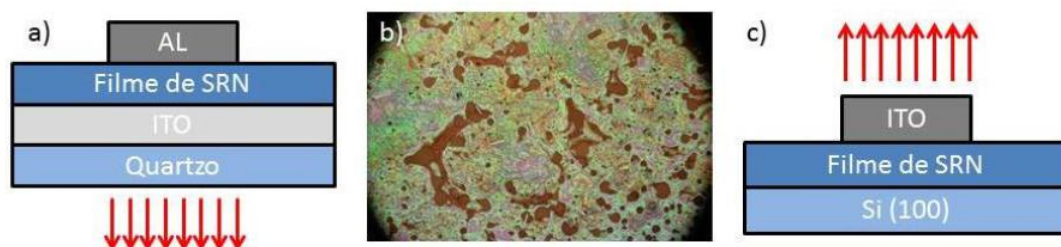


Figura 14: a) Arquitetura da amostra D em que a emissão da amostra seria visualizada através do substrato. b) Foto em um microscópio ótico dos danos causados a amostra D devido ao descolamento do ITO do substrato de quartzo durante o processo de recozimento. c) Arquitetura adotada para todos os outros dispositivos.

4.1.2. Caracterização dos dispositivos

Para determinação da espessura e composição do filme depositado foi utilizada a técnica de RBS. Um feixe de íons de He^+ com 1.5 MeV de energia foi incidido sobre a amostra. Os íons retroespalhados foram detectados a um ângulo de 15° com respeito ao feixe incidente e o espectro de RBS foi formado por um analisador de multicanais. Os experimentos de RBS foram realizados após os tratamentos térmicos.

As análises foram realizadas com utilização do software SIMNRA. O software é capaz de simular o experimento de RBS para uma amostra e um arranjo experimental informado pelo usuário. Aproximando as curvas simuladas das curvas experimentais podemos determinar as propriedades da amostra medida. Os ajustes das curvas simuladas as curvas experimentais para a amostra A estão na Figura 15 e os resultados das análises para todas as amostras estão na Tabela 2.

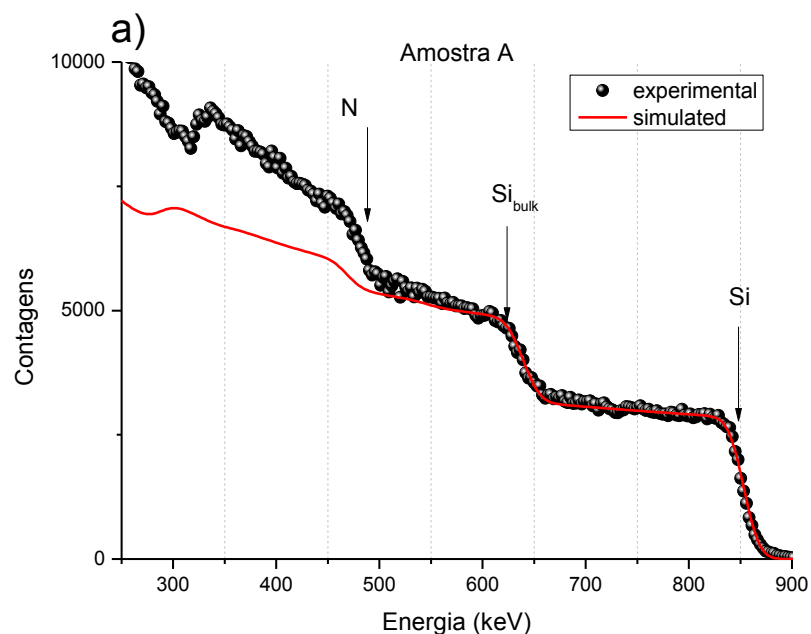


Figura 15: Espectro de RBS da amostra A. Dificuldades em ajustar a simulação ao sinal de N se devem ao fato do N ser mais leve do que o Si e por isso ter seu sinal sobreposto ao do Si do substrato. A espessura foi determinada a partir do bom ajuste do sinal de Si.

Amostra	Temperatura e duração do tratamento térmico	Composição dos filmes determinada via RBS		Espessura dos filmes determinada por RBS (nm)
		Si (%)	N(%)	
A	1000 °C, 60 min	55	45	268
B	1100 °C 60 min	47	47	266
C	1100 °C 30 min	55	41	266

Tabela 2: Resultados das análises de RBS. A espessura dos filmes são confiáveis apesar de termos encontrado dificuldades na determinação da composição.

Como pode ser visto na Figura 15 o ajuste realizado foi bem sucedido apenas para o sinal de Si. Como o N é mais leve do que o Si seu sinal ficou sobreposto ao do Si pertencente ao substrato dificultando o ajuste dessa região da curva e a determinação da quantidade de N na amostra. A determinação da distribuição de elementos mais leves do que o substrato é uma tarefa complicada por RBS e por isso não considero a técnica adequada para determinar a composição de nossas amostras. Apesar dessas dificuldades, a informação com relação a espessura do filme depositado é confiável por ser determinada a partir do bom ajuste do sinal de Si do filme.

As medidas elétricas foram realizadas através do analisador de parâmetros de semicondutores HP4155A controlado pelo software desenvolvido em Labview. Para garantir um contato ôhmico entre as costas das amostras e o suporte de cobre, uma liga de InGa eutético foi aplicada entre a amostra e o suporte. As curvas I-V na Figura 16 demonstram a principal razão pela qual essas amostras não apresentaram comportamento eletroluminescente: sua condutividade é muito baixa. Baseados na literatura (13) os valores de corrente esperados para a área de nossos dispositivos seriam em torno de 1mA. Entretanto nossas amostras apresentaram corrente na ordem de nano e microampéres. Sem uma injeção de cargas eficaz no filme não há portadores suficientes para realizar transições radiativas que resultem em um espectro mensurável. A partir desse ponto nossos esforços foram direcionados a produzir filmes mais condutivos.

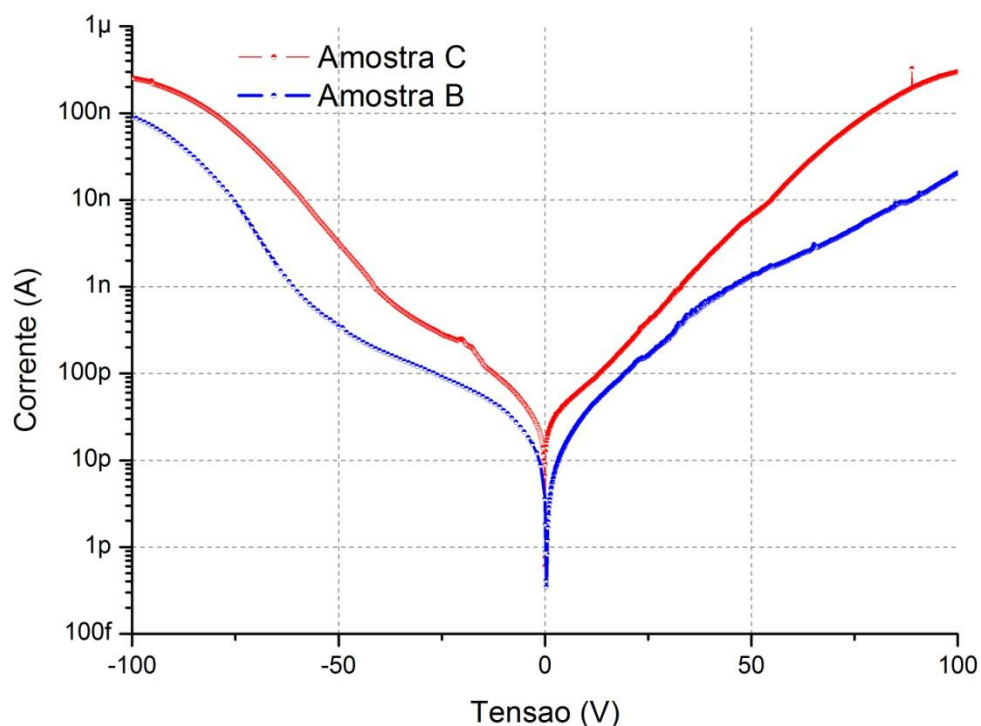


Figura 16: Curvas IxV das amostras B e C mostrando a baixa condutividade dos dispositivos. Esperava-se valores de corrente na ordem de mA.

4.2. Dispositivos eletroluminescentes

Os detalhes de fabricação e resultados da caracterização dos dispositivos eletroluminescentes são relatados nessa seção. O procedimento de caracterização foi mais sofisticado para esse conjunto de dispositivos. Técnicas de eletroluminescência e fotoluminescência foram aplicadas para analisar a atividade óptica do dispositivo e as medidas de curva I-V foram realizadas para diversas temperaturas. Infelizmente durante o período de caracterização dessas amostras a técnica de RBS não estava disponível por que o acelerador de íons estava em manutenção. Para determinar a espessura das amostras a técnica de elipsometria foi utilizada.

4.2.1. Fabricação dos dispositivos

O substrato utilizado e os procedimentos de limpeza são idênticos aos do conjunto de amostras anterior. Como tínhamos dificuldade de injetar portadores nos dispositivos anteriores devido a sua alta resistência, alteramos o tempo de deposição do SiN_x para 20min, visando sintetizar um filme mais delgado e por isso mais condutivo. Além disso, uma maior variedade de composições dos filmes foi fabricada, com a pressão parcial de N₂ variando entre 97% e 40% da pressão de deposição. A pressão na câmara de deposição e a potência do RF permaneceram em 6.7mTorr e 1kW. O recozimento foi realizado por 60 minutos em duas temperaturas, 500°C e 1000°C. O nome das amostras segue a seguinte nomenclatura SNX_Y, onde X é a pressão parcial de N₂ na etapa de deposição e Y a temperatura de recozimento.

Amostra	%Ar	%N ₂	Temperatura de recozimento (°C)
SN97_500	3	97	500
SN97_1000	3	97	1000
SN60_500	40	60	500
SN60_1000	40	60	1000
SN40_500	60	40	500
SN40_1000	60	40	1000

Tabela 3: Parâmetros de fabricação. O tempo de deposição foi de 20 minutos para todas as amostras e o tempo de recozimento foi de 60 minutos.

4.2.2. Caracterização dos dispositivos

A espessura dos filmes foi determinada por elipsometria e os resultados compilados na Tabela 4. Os filmes apresentaram espessura da ordem de centenas de nanômetros, em torno de 100 nanômetros menos espessos do que os dispositivos anteriormente fabricados. A literatura indica dispositivos eletroluminescentes fabricados com espessura em torno de 60-80nm (13). Em trabalhos anteriores, confirmamos que a determinação da espessura por RBS e elipsometria mostra

boa concordância (5), com no máximo de 11% de diferença entre as duas técnicas no conjunto de amostras analisado, de modo que a comparação entre os conjuntos de amostras é válido apesar da diferença no método de caracterização. As medidas de elipsometria foram realizadas com um ângulo de incidência de 75.3 graus, e o intervalo de comprimentos de onda ficou entre 350 e 700nm. Os dados de elipsometria foram analisados com auxílio do software Winelli II.

Amostra	Espessura (nm)	Índice de refração (370nm)
SN97_500	142	1.910
SN97_1000	126	1.911
SN60_500	140	2.010
SN60_1000	156	1.942
SN40_500	188	1.933
SN40_1000	181	1.878

Tabela 4: Espessura dos filmes determinada por elipsometria e o índice de refração para luz de 370nm.

As medidas elétricas foram novamente realizadas no HP4155A. Os valores de corrente observados atingiram a faixa dos mA. Para evitar que os dispositivos fossem danificados, o valor de corrente foi limitado a 40mA. As medidas foram realizadas para 4 temperaturas diferentes, com temperatura máxima de 200°C. Apesar do sistema poder atingir 300°C, o valor de temperatura de deposição do ITO (200°C) não foi ultrapassado para evitar alterações no material.

A Figura 17 demonstra o comportamento elétrico da amostra SN97_500 para as temperaturas de 25, 100, 150 e 200°C. Assim como na SN97_500, todas as amostras demonstraram um aumento na sua condutividade com o aumento da temperatura. Existem diversos mecanismos de condução através de isolantes e em geral o transporte de corrente é explicado por um ou dois desses mecanismos (14). A identificação desses mecanismos é uma tarefa complexa e pode ser explorada em trabalhos futuros.

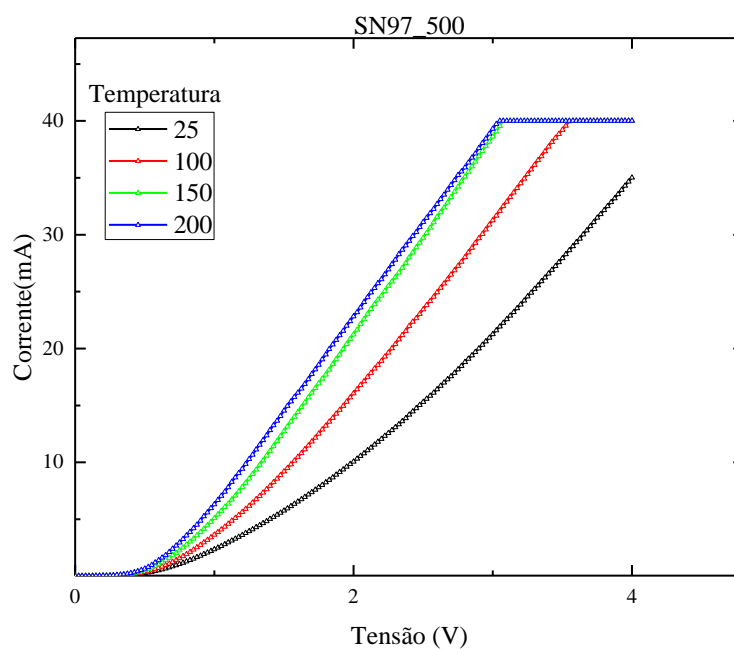


Figura 17: Medidas elétricas da amostra SN97_500.

As medidas de fotoluminescência foram realizadas com a incidência de um laser de 266nm sobre as amostras. Um filtro que bloqueia comprimentos de onda abaixo de 290nm foi utilizado para garantir que a luz do laser não fosse detectada. Na Figura 18 estão expostos os espectros de emissão de todas as amostras. O intervalo de emissão é de 300 a 900nm e o espectro é bastante semelhante entre as amostras, apesar das diferenças de fabricação.

Diversas transições previstas teoricamente (15) para o filme de SiN_x foram identificadas através do experimento de fotoluminescência. Na Figura 19, o pico mais intenso do espectro é referente a transição $E_c\text{-Si}^0$ (2.4eV) e as transições $\text{Si}^- \text{Ev}$ (3.6eV), $\text{Si}^0\text{-Ev}$ (3.2eV), $\text{Si}^0\text{-(Si-Si)}$ (2.8eV) também estão evidentes. A similaridade entre os espectros de amostras fabricadas com quantidades de nitrogênio distintas e tratadas termicamente a temperaturas diferentes indica que esses parâmetros praticamente não influenciam no espectro de emissão das amostras.

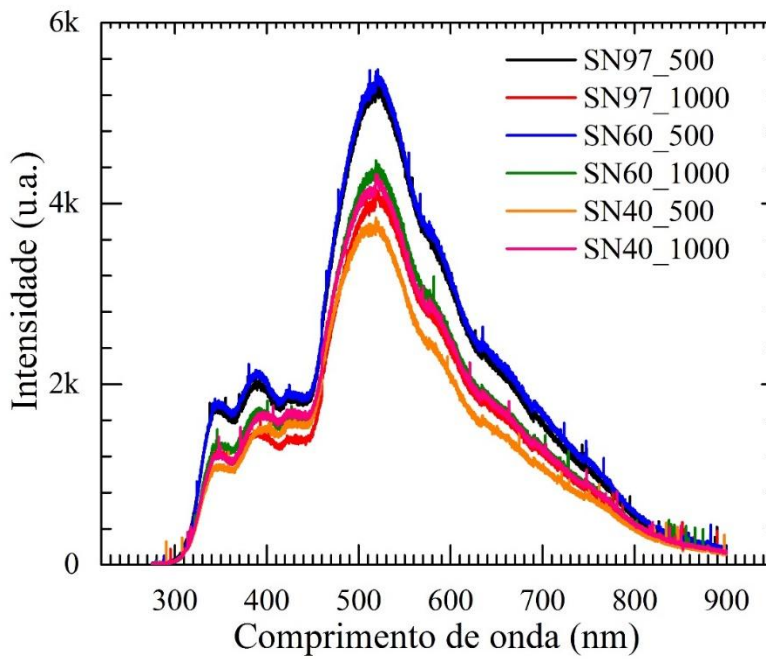


Figura 18: Espectro de emissão de fotoluminescência de todas as amostras.

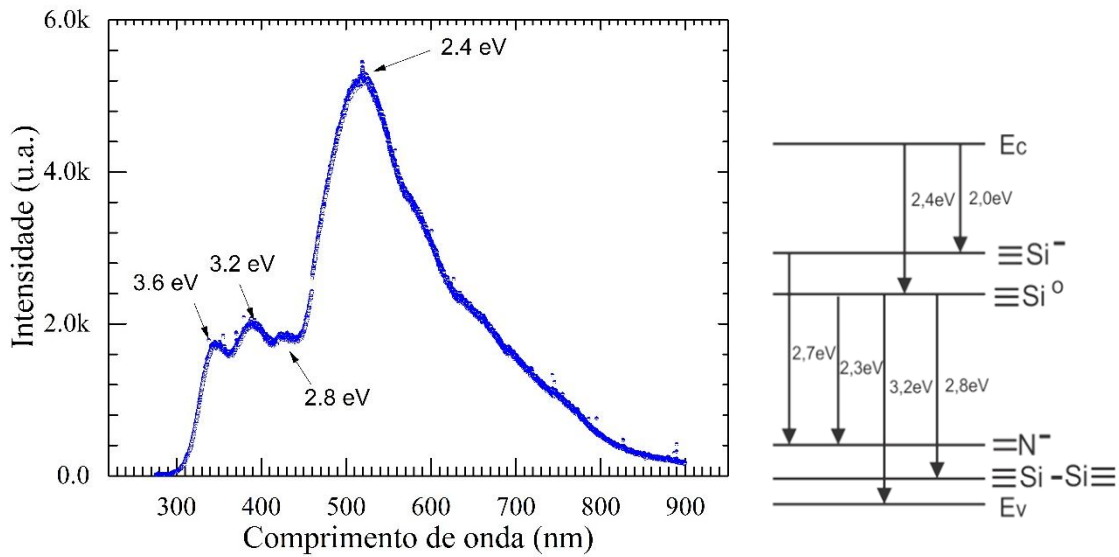


Figura 19: A esquerda temos o espectro de fotoluminescência da amostra SN60_500 com os níveis de transição previstos teoricamente por (15) a direita.

Os espectros de eletroluminescência das amostras são completamente diferentes dos observados por fotoluminescência. Na Figura 20 vemos que o espectro de emissão da amostra

SN97_500 quando o eletrodo de ITO é polarizado negativamente se encontra entre 600 e 1000nm e não possui nenhum dos picos observados por fotoluminescência. O espectro de eletroluminescência é formado por um pico em 760nm (1.6eV) e outro em 870nm (1.4eV), e suas intensidades são proporcionais a corrente/tensão aplicada. Essa discrepância indica que os mecanismos de emissão em filmes de SiN_x são dependentes do método de excitação utilizado.

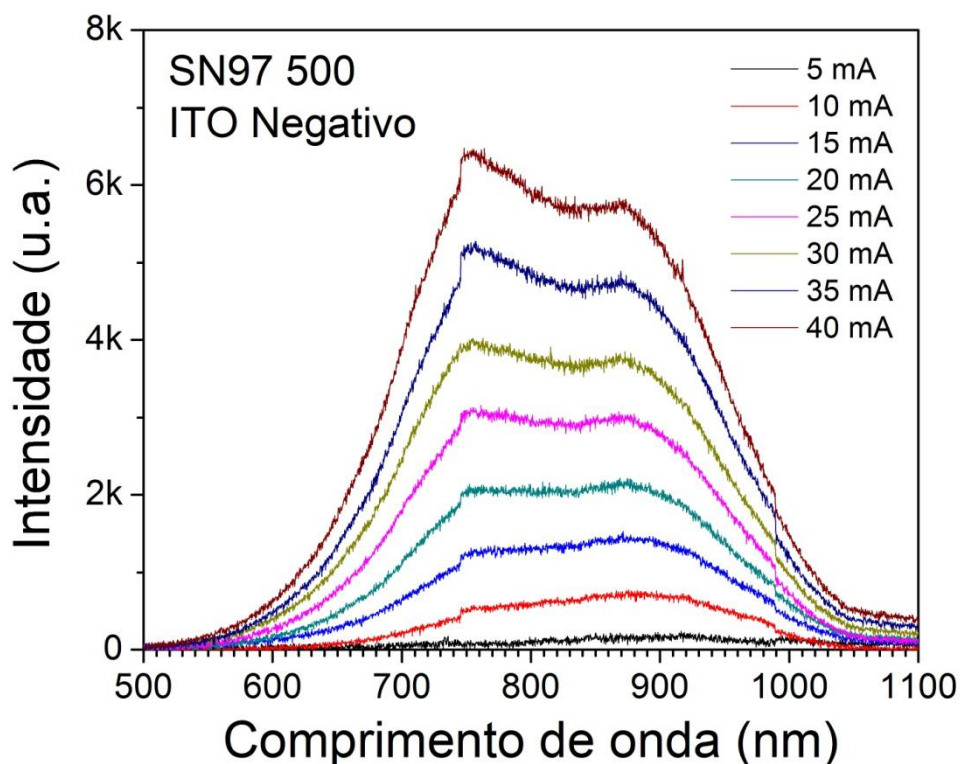


Figura 20: Espectro de eletroluminescência da amostra SN97500 em função da corrente aplicada no dispositivo. Observa-se que a intensidade de emissão é proporcional a corrente passando pelo dispositivo.

A polaridade aplicada também influencia drasticamente no espectro de emissão dos dispositivos (Figura 21). Quando os elétrons são injetados no SiN_x na eletroluminescência, eles entram no dielétrico com a energia da banda de condução do material polarizado negativamente. Sendo assim, a energia dos elétrons ao entrarem no nitreto pelo silício dopado (4.1eV de afinidade eletrônica) ou pelo ITO (4.8eV de afinidade eletrônica) é bastante diferente e por isso diferentes transições resultam em cada um dos casos. Quando o polo negativo é colocado no silício do substrato, obtemos o espectro de emissão da Figura 21 b), em que apenas um pico em torno de 1010nm (1.2eV) é detectado.

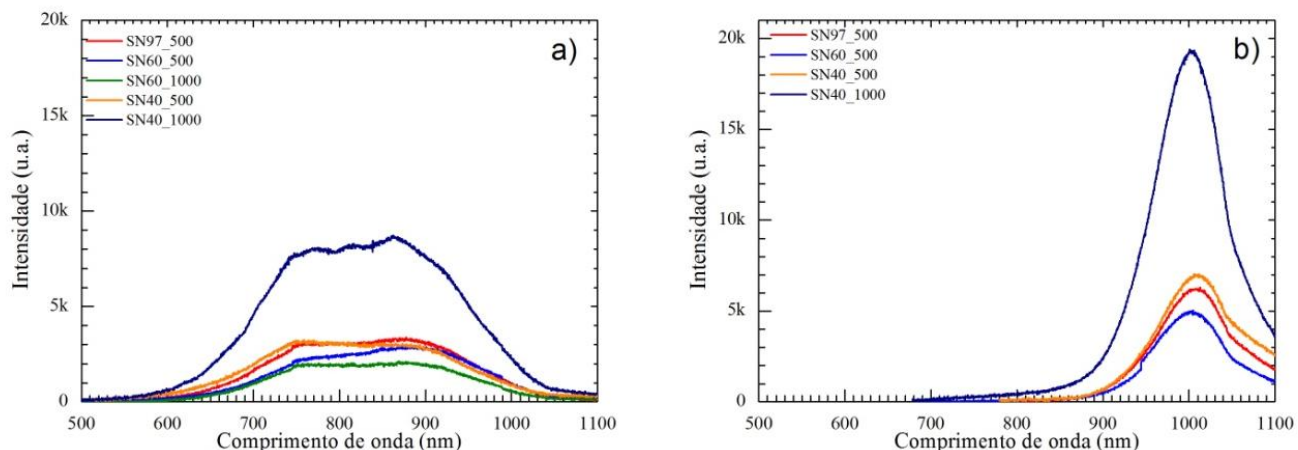


Figura 21: Em a) temos o espectro com a polaridade negativa no contato de ITO e em b) os elétrons entram no nitreto pelo Si.

Ao realizarmos o experimento de eletroluminescência com uma fonte de tensão alternada observamos o espectro da Figura 22. Com a fonte de tensão alternada, os portadores são injetados ora através do ITO ora através do Si. Por isso o espectro resultante é uma superposição dos espectros com ambas as polaridades DC. Observa-se os picos em 760nm (1.6eV) e 840 (1.4eV) decorrentes da injeção de portadores através do ITO e o pico em 1010nm (1.2) da injeção de portadores através do Si.

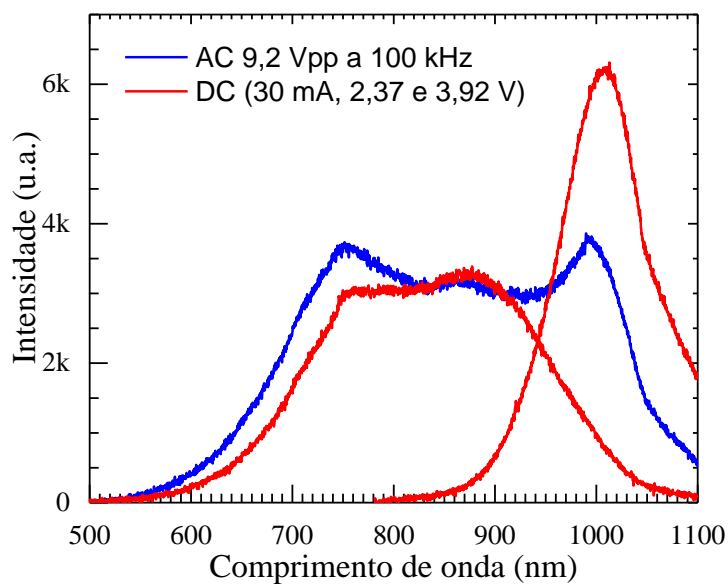


Figura 22: Espectro de emissão de eletroluminescência com fonte AC em azul. Claramente o espectro AC é a soma de ambas as polaridades dos espectros DC, em vermelho.

5. Conclusões

Nesse trabalho identificamos que em nosso regime de fabricação, filmes com espessura de 260nm são muito resistivos para a injeção de cargas necessária ao fenômeno de eletroluminescência. Os dispositivos eletroluminescentes foram fabricados com filmes de SiN_x com menos de 200nm de espessura. A banda de emissão de fotoluminescência com a excitação por um laser de 266nm ficou entre 300 e 900nm com a presença das seguintes transições teoricamente previstas: $\text{Si}^- \text{Ev}$ (3.6eV), $\text{Si}^0 \text{-Ev}$ (3.2eV), $\text{Si}^0 \text{-(Si-Si)}$ (2.8eV), $E_c \text{-Si}^0$ (2.4eV). Nos experimentos de eletroluminescência observou-se espectros distintos dependendo da polaridade aplicada e uma intensidade de emissão proporcional a tensão/corrente aplicada. A eletroluminescência observada com a injeção de cargas através do contato de ITO apresentou dois picos em 760 e 870nm enquanto a injeção através do Si apresentou apenas um pico em 1010nm. Experimentos de eletroluminescência com fonte alternada foram realizados e foi observado que o espectro resultante é uma superposição dos espectros com polaridades distintas. Medidas elétricas com temperatura variável apresentaram um aumento na condutividade das amostras com o aumento da temperatura.

6. Trabalhos futuros

- Realização de microscopia eletrônica de transmissão nas amostras para verificar a existência e a fase das nanopartículas no filme de nitreto de silício. Noções sobre as fases existentes obtidas por microscopia eletrônica de transmissão também podem ser úteis na escolha de um modelo mais adequado nas análises de elipsometria.
- Medidas de RBS para comparar com os resultados de espessura obtidos por elipsometria e determinar a composição do filme. Os filmes menos espessos facilitam a análise por RBS.
- Análise aprofundada das medidas elétricas a fim de determinar os mecanismos de condução no nitreto de silício.

7. Bibliografia

1. **M. Jamal Deen, Prasanta Kumar Basu.** *Silicon Photonics - Fundamentals and Devices.* s.l. : Wiley, 2012.
2. **Cullis A. G., Canham L. T.** Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. *Nature.* Setembro de 1991, pp. 335-338.
3. **Canham, L. T.** Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters.* Setembro de 1990, pp. 1046-1048.
4. **H. Luz, Lockwood D. J., Baribeau J. M.** Quantum Confinement and light emission in SiO₂/Si superlattices. *Nature.* Novembro de 1995, pp. 258-260.
5. **Sombrio, Guilherme.** *Fotoluminescência e Eletroluminescência de SiNx Depositado por Sputtering Reativo.* s.l. : Qualificação de doutorado da PGMICRO, 2014.
6. **Zhao, Zhou Fang e Ce Zhou.** Recent Progress in Silicon Photonics: A Review. *ISRN Optics.* 2012, Vol. 2012.
7. **Reinhard KA, Kern W.** *Silicon wafer cleaning technology.* s.l. : William Andrew Inc, 2008.
8. **GY., Sung.** Physics and Device Structures of Highly Efficient Silicon Quantum Dots Based Silicon Nitride Light-Emitting Diodes. *IEEE J Sel Top Quantum Electron.* 2006.
9. **Sombrio G, Franzen PL, Maltez RL, Matos LG, Pereira MB, Boudinov H.** Photoluminescence from SiN x O y films deposited by reactive sputtering. *J Phys D Appl Phys.* 2013.
10. **Matsunami N, Ninad S, Tazawa M, Shimura T, Sataka M, Chimi Y.** Composition and optical properties of silicon nitride films grown on SiO₂-glass and R-Al₂O₃ substrates by reactive RF magnetron sputtering. *Vacuum.* 2008.
11. **Zambom S, Domingues R, Paula A.** Low-temperature deposition of silicon oxide and silicon nitride by reactive magnetron sputtering. *Methods.* 2009.
12. **Vila M, Prieto C, Garc J.** Influence of the target and working gas on the composition of silicon nitride thin films prepared by reactive RF-sputtering. 2003.

13. **J.C. Alonso, F.A. Pulgarín, B.M. Monroy, A. Benami, M. Bizarro, A. Ortiz.** Visible electroluminescence from silicon nanoclusters. *Thin Solid Films*. 2010, Vol. 518.
14. **B. L. Yang, P. T. Lai, H. Wong.** Conduction mechanisms in MOS gate dielectric films. *Microelectronics Reliability*. 2004, Vol. 44.
15. **Robertson J, Powell MJ.** Gap states in silicon nitride. *Applied Physics Letters*. 1984.
16. **HIRSCHMAN, K. D., et al.** Silicon-based light emitting devices integrated into microelectronic circuits. *Nature*. Noviembre de 1996, pp. 338-340.
17. **WILSON, W. L., SZAJOWSKI, P. F. e BRUS, L. E.** Quantum confinement in size-selected surface oxidized silicon nanocrystals. *Science*. Noviembre de 1993, pp. 1242-1244.