

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Nanoestruturas Luminescentes de Ge e Sn em
Camadas de SiO₂ Implantadas[†]

João Marcelo Jordão Lopes

Tese elaborada sob orientação dos
Profs. Drs. Fernando C. Zawislak e
Paulo F. P. Fichtner, apresentada ao
Instituto de Física da UFRGS como
requisito final à obtenção do grau de
Doutor em Física.

PORTO ALEGRE –2005

[†] Trabalho parcialmente financiado por CNPQ, CAPES e FINEP (PRONEX).

*A Deus, porque dele e por ele e para
ele são todas as coisas*

*À minha amada esposa Ariadne, o maior
presente dele para mim*

Agradecimentos

Ao Prof. Fernando C. Zawislak, pela orientação, inúmeras e valiosas discussões e sugestões, e por toda a palavra de sabedoria dada nos momentos decisivos deste trabalho. Agradeço ainda o Prof. Fernando pelo auxílio prestado durante minha chegada em Porto Alegre.

Ao Prof. Paulo P. F. Fichtner pela orientação, estímulo e trabalho conjunto, e pela incansável dedicação à pesquisa científica. Além disso, devo ao Prof. Paulo a oportunidade de ter aprendido a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, fundamental para o desenvolvimento desta tese.

Aos Profs. Moni Behar, Ricardo Papaléo, Marcos Vasconcelos, Henri Boudinov e Livio Amaral, pelo apoio.

Ao Eng. Agostinho e aos técnicos Paulo Borba, Miro, Manuel, Péco e Ivo Bello (*in memoriam*), do Laboratório de Implantação Iônica, pela eficiência, ajuda, e os agradáveis momentos em torno do café.

À Aline e Marinês, do centro de microscopia eletrônica (CME), pelo auxílio com as amostras de microscopia.

À Wanda, Luiza, e ao Waldomiro e Joaquim, pela gentileza com que sempre me auxiliaram.

Aos colegas de laboratório (alunos de iniciação científica, mestrado e doutorado) e das salas M201 e M215, pela agradável convivência.

Aos Drs. Wolfgang Skorupa e Lars Rebohle, do Forschungszentrum Rossendorf, pela realização de medidas de fotoluminescência.

Aos Profs. Eliermes Meneses, Fernando Iikawa e Fernando Cerdeira, do grupo de propriedades ópticas do IF-UNICAMP, pela ajuda com as medidas de espectroscopia Raman.

Aos Drs. Francisco Lovey, Adriana Condó e Alfredo Tolley, do centro atômico Bariloche, pelas análises de microscopia eletrônica realizadas.

Finalmente, agradeço de maneira especial aos meus pais João e Ivone, por me ensinarem valores que nunca esquecerei. A eles o meu amor.

Sumário

Lista de Símbolos e Abreviaturas	vi
Resumo	viii
Abstract	ix
Introdução	1
1 Formação de nanopartículas em materiais implantados	4
1.1 Introdução.....	4
1.2 Processo de nucleação	6
1.3 Processo de crescimento.....	8
2 Emissão de luz em materiais baseados em Si	11
2.1 Introdução.....	11
2.2 Modelos para luminescência	13
2.2.1 Efeitos de confinamento quântico	15
2.2.2 Centros deficientes em oxigênio (ODCs).....	18
3 Métodos experimentais	21
3.1 Técnicas de preparação.....	21
3.1.1 Crescimento térmico de camadas finas de SiO ₂ sobre Si.....	21
3.1.1.1 Conceitos gerais.....	22
3.1.2 Implantação e irradiação iônica.....	23
3.1.2.1 Interação de íons com a matéria.....	26
3.1.2.2 Perfil de concentração dos íons implantados	30
3.1.3 Tratamentos térmicos	31
3.2 Técnicas de análise	34
3.2.1 Retroespalhamento Rutherford (RBS)	34
3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	38
3.2.2.1 Funcionamento de um microscópio TEM.....	38
3.2.2.2 Conceitos gerais.....	40
3.2.2.3 Amostras para TEM	43

3.2.3 Fotoluminescência (PL) e excitação de PL	44
3.2.3.1 Montagem experimental	44
3.2.3.2 Conceitos gerais	46
3.2.4 Espectroscopia Raman	47
4 Nanoestruturas de Ge em camadas de SiO₂	50
4.1 Resultados	50
4.1.1 Camadas de SiO ₂ implantadas com íons de Ge	50
4.1.1.1 Propriedades de luminescência	50
4.1.1.2 Propriedades estruturais	54
4.1.2 Camadas de SiO ₂ implantadas com íons de Ge e pré-irradiadas com diferentes íons	62
4.1.2.1 Propriedades de luminescência e estruturais	63
4.2 Discussão dos Resultados	67
4.2.1 Efeitos de confinamento quântico	67
4.2.2 Centros deficientes em oxigênio (ODCs)	68
4.2.3 Formação de nanopartículas de Ge e centros NOV	70
4.3 Conclusões	73
5 Nanoestruturas de Sn em camadas de SiO₂	76
5.1 Resultados	76
5.1.1 Propriedades de luminescência	76
5.1.2 Propriedades estruturais	78
5.1.2.1 Ilhas epitaxiais de Sn formadas na interface SiO ₂ /Si (100)	85
5.2 Discussão dos Resultados	91
5.2.1 Luminescência: comparação com o caso do Ge implantado	91
5.2.2 Efeitos do ambiente de tratamento térmico nas propriedades luminescentes e estruturais	93
5.2.3 Formação de ilhas epitaxiais de β-Sn na interface SiO ₂ /Si(100)	96
5.3 Conclusões	100
6 Conclusões gerais e perspectivas	102
Referências	106
Anexo – Lista de publicações referentes à tese	116

Lista de Símbolos e Abreviaturas

RBS Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford backscattering spectrometry*)

TEM Microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission electron microscopy*)

PL Fotoluminescência (*Photoluminescence*)

C-MOS Estrutura metal-óxido-semicondutor (*Complementary metal oxide semiconductor*)

ODCs Centros deficientes em oxigênio (*oxygen deficiency centers*)

Centro E' Centro paramagnético (*E' center*)

Centro NOV Centro diamagnético radiativo (*Neutral oxygen vacancy*)

EPR Ressonância paramagnética eletrônica (*Electron paramagnetic resonance*)

CQ Confinamento quântico

λ Comprimento de onda

$\rho(E)$ Densidade de estados

I_c Parâmetro de rede

d Diâmetro

a_B Raio de Bohr do éxciton

I Intensidade de pico da banda de PL

CVD Deposição química a partir da fase vapor (*Chemical vapor deposition*)

S_e Poder de freamento eletrônico (*Electronic stopping power*)

S_n Poder de freamento nuclear (*Nuclear stopping power*)

ϕ Dose de implantação

$\phi (S_e + S_n)$ Densidade total de energia depositada

SAD Padrão de difração de área selecionada (*Selected area diffraction*)

FWHM Largura a meia altura (*full width half maximum*)

$\langle\phi\rangle$ Diâmetro médio para o sistema de nanopartículas

σ Desvio padrão

TA Temperatura ambiente

Resumo

Neste trabalho estudam-se as propriedades de nanoestruturas de Ge e Sn formadas em amostras de SiO₂/Si(100) através dos processos de implantação iônica e tratamento térmico. A formação de nanocristais de Ge foi investigada em função de tratamentos térmicos em ambiente de N₂. Os resultados obtidos foram correlacionados com as propriedades de luminescência das amostras, sendo feita uma discussão sobre os mecanismos atômicos envolvidos no processo de crescimento dos nanocristais de Ge, bem como seus efeitos na criação de centros luminescentes no interior da camada de SiO₂, que são responsáveis por intensas bandas de fotoluminescência (PL) nas regiões espectrais do azul-violeta ($\approx 3,2$ eV) e ultravioleta ($\approx 4,2$ eV). Além disso, experimentos de irradiação com diferentes íons (He⁺, Si⁺, Kr⁺⁺, Au⁺) foram realizados antes da implantação do Ge com o objetivo de estudar o efeito de memória que os danos criados pela irradiação apresentam sobre as propriedades estruturais e luminescentes das amostras de SiO₂/Si(100).

No estudo das amostras de SiO₂/Si(100) implantadas com Sn, a síntese de nanopartículas de Sn foi estudada em função da temperatura e do ambiente de tratamento térmico (N₂ e vácuo). De maneira pioneira mostrou-se que através da manipulação desses parâmetros é possível formar desde grandes nanocristais bi-fásicos de Sn (≈ 12 a 25 nm) em estruturas concêntricas com núcleo de β -Sn e camada externa de SnO_x, até pequenas nanopartículas de Sn com diâmetros de ≈ 2 nm e uniformemente distribuídas ao longo da camada de SiO₂. Além disso, observou-se que a evolução estrutural do sistema de nanopartículas de Sn influencia diretamente as características das emissões de PL azul-violeta e UV. Por fim, um outro aspecto das nanoestruturas de Sn foi estudado: a formação de um denso arranjo de ilhas epitaxiais de β -Sn na região de interface SiO₂/Si. Este sistema de nano-ilhas, que cresce epitaxialmente, é uniformemente distribuído sobre a superfície do Si, apresentando uma pequena dispersão em tamanho e tendência a se auto-organizar. A criação desse sistema de nano-ilhas epitaxiais através da utilização da implantação iônica é um processo inédito, sendo discutida aqui com base nas propriedades de equilíbrio do sistema Sn-Si.

Abstract

In this work the properties of Ge and Sn nanostructures formed in SiO₂/Si(100) samples via ion implantation and annealing processes are studied. The formation of Ge nanocrystals was investigated as a function of the annealing temperature in N₂ ambient. The obtained results were correlated with the luminescence properties of the samples, and discussed in terms of possible atomic mechanisms involved in the growth process of the nanocrystals, as well as its effects on the creation of luminescence centers within the SiO₂ layers, which are responsible for the intense photoluminescence (PL) bands in the blue-violet ($\approx 3,2$ eV) and ultraviolet ($\approx 4,2$ eV) spectral regions. In addition, pre-irradiation experiments with different ions (He⁺, Si⁺, Kr⁺⁺, Au⁺) were carried out before the Ge implantation in order to study the memory effect of the ion irradiation damage on the structural and luminescence properties of the SiO₂/Si(100) samples.

In the study of the Sn-implanted SiO₂/Si samples, the synthesis of Sn nanoparticles was studied as a function of the temperature and the annealing atmosphere (N₂ and vacuum). For the first time we show that by manipulating these parameters it is possible to form from large two-phase Sn nanocrystals (≈ 12 to 25 nm) with a concentric structure having a β -Sn core and a SnO_x shell to small Sn nanoparticles with diameters of ≈ 2 nm and homogeneously distributed along the SiO₂ layer. Furthermore, we observe that the structural evolution of the nanoparticle system influences the characteristics of the blue-violet and ultraviolet PL emissions. Finally, another aspect of the Sn nanostructures was studied: the formation of a dense array of epitaxial β -Sn islands at the SiO₂/Si interface region. This nano-island system is homogeneously distributed on the Si surface, presents a small size dispersion and tend to self-assembling. The creation of epitaxial nano-islands by ion implantation is a novel process, and is discussed here in terms of the Sn-Si equilibrium properties.

Introdução

Desde o início da década de 60, o material dominante em microeletrônica é o semicondutor Si, devido às suas excelentes propriedades elétricas, químicas e mecânicas. Entretanto, o avanço desta tecnologia levou ao aumento da miniaturização dos dispositivos, aproximando-se portanto cada vez mais dos limites físicos impostos pelas propriedades deste material. Além destes problemas, o desenvolvimento atual da tecnologia de comunicação tem gerado uma alta demanda por dispositivos optoeletrônicos para geração, modulação e processamento de sinais ópticos. Infelizmente, o Si cristalino apresenta um intervalo de banda indireto de 1,1 eV, e com isso o processo de recombinação de portadores entre as bandas de condução e valência, que leva à geração de fótons, possui uma baixa probabilidade de ocorrência. Esta propriedade torna este material um ineficiente emissor de luz, não apresentando desta forma um alto potencial de aplicação neste tipo de dispositivo.

Atualmente já existe uma variedade de soluções para o processamento de sinais ópticos. Contudo, até o momento ainda não existe nenhum conceito satisfatório para a conversão de sinais elétricos em sinais ópticos dentro de circuitos integrados. Dispositivos discretos de emissão de luz são produzidos através do uso de semicondutores, formados por elementos dos grupos III-V da tabela periódica (ex.: GaAs, InGaP); entretanto, tais materiais são de difícil adequação em circuitos integrados baseados em Si, não somente do ponto de vista técnico (dificuldade de crescimento de semicondutores compostos sobre Si), mas também devido ao fato de que estes materiais são de alto custo e seu uso implicaria na construção de linhas de produção especiais na indústria.

Portanto, o desejo de desenvolver dispositivos optoeletrônicos que se adequem à tecnologia de microeletrônica, tem motivado um extenso estudo de materiais baseados em Si que apresentem alta eficiência como emissores de luz, possibilitando assim a fácil integração de propriedades ópticas excelentes com as propriedades do Si já exploradas positivamente [1,2]. Materiais alternativos que possam ser usados para a

geração de sinais ópticos devem possuir, além da integrabilidade com a tecnologia do Si, algumas características básicas: alta eficiência de sinal, tempo de decaimento rápido, alta vida-média do dispositivo e estabilidade de sinal.

A formação de nanopartículas no interior de camadas de SiO_2/Si , através da utilização da técnica de implantação iônica e posterior tratamento térmico, é uma alternativa bastante promissora para a produção de materiais luminescentes baseados em silício, devido ao alto controle sobre o processo de fabricação e à compatibilidade da implantação iônica com a tecnologia de microeletrônica. Vários trabalhos encontrados na literatura utilizaram a implantação de elementos do grupo IV (Si, Ge e Sn) em SiO_2 e tratamento térmico, para a formação de nanopartículas que apresentam luminescência em diferentes regiões espectrais (infravermelho, visível e ultravioleta). No caso da luminescência na região que vai do azul ao ultravioleta, os principais resultados da literatura afirmam que a origem da emissão está na relaxação de centros emissores de luz, os quais são possivelmente criados na região de interface entre os nanocristais e a matriz de SiO_2 . Entretanto, uma investigação sistemática da evolução estrutural do sistema de nanopartículas formados no interior do SiO_2 , e sua correlação com esses centros luminescentes, ainda não foi realizada.

Dessa forma, o objetivo do presente trabalho é produzir e caracterizar sistematicamente nanoestruturas luminescentes baseadas em Si, sintetizadas através da utilização da técnica de implantação iônica. Para isto, camadas finas de óxido de silício (SiO_2), crescidas sobre substrato de Si cristalino, foram implantadas com íons de elementos do grupo IV (Ge, Sn). Subseqüentes tratamentos térmicos foram realizados em diferentes condições de temperatura e atmosfera, permitindo a nucleação e crescimento de nanopartículas do material implantado. Logo, com estes experimentos foi possível correlacionar os efeitos de diferentes parâmetros de implantação e tratamento térmico com a formação de nanopartículas de Ge e Sn em camadas de SiO_2 , bem como sua relação com a criação de centros luminescentes. Também foram realizados experimentos de pré-irradiação (anterior às implantações de Ge) com outros íons (He, Si, Kr e Au), onde a geração de danos estruturais devido à transferência de energia, e seus efeitos sobre a evolução estrutural do sistema de nanopartículas e centros emissores, foram investigadas.

A caracterização estrutural das amostras produzidas foi realizada através do uso das seguintes técnicas: espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia Raman. Juntamente com essas análises, medidas de fotoluminescência (PL) e excitação de PL foram utilizadas para o estudo das propriedades de luminescência do material.

A tese está organizada da seguinte maneira: no Capítulo 1 são discutidos os aspectos fundamentais da formação de nanopartículas em materiais implantados com íons; no Cap. 2 é feita uma breve revisão bibliográfica sobre a emissão de luz em materiais baseados em Si, onde o foco está nas propriedades de luminescência do SiO₂ implantado com elementos do grupo IV; no Cap. 3 as técnicas experimentais de preparação das amostras e de análise são apresentadas; no Cap. 4 está o trabalho relativo às camadas de SiO₂ implantadas com íons de Ge bem como pré-irradiadas com diferentes íons; e, no Cap. 5 aquele relativo às camadas de SiO₂ implantadas com íons de Sn. Em cada um dos Caps. 4 e 5, a apresentação dos resultados vem seguida da discussão e conclusão dos mesmos. A tese é finalizada no Cap. 6, onde são feitas as conclusões gerais e as perspectivas de continuidade do trabalho.

Capítulo 1

Formação de nanopartículas em materiais implantados

Como já foi mencionado na introdução, o presente trabalho procura correlacionar o comportamento das propriedades de luminescência com a evolução estrutural de amostras de SiO₂/Si implantadas com íons de Ge e Sn. Trata-se da formação de um sistema de nanopartículas de Ge ou Sn através de reações de precipitação induzidas por tratamentos térmicos. Neste sentido, por completitude do texto e conforto do leitor, os principais conceitos sobre os processos de nucleação e crescimento de nanopartículas em materiais implantados serão apresentados neste capítulo.

1.1 Introdução

Os fenômenos envolvendo a formação de precipitados de uma segunda fase dispersas em uma matriz sólida são de alto interesse tecnológico em vários aspectos. A criação de nanoestruturas em uma dada matriz pode levar ao surgimento de novas propriedades, as quais são completamente distintas daquelas apresentadas pelo mesmo material em sua forma *bulk*. Em especial, nanocristais de Si, Ge e Sn em matrizes de SiO₂, atuando como pontos quânticos, ou influenciando a formação de centros luminescentes, são de especial interesse para a produção dos futuros dispositivos optoeletrônicos baseados em Si. Neste sentido, conhecer como um sistema de nanopartículas se forma, e como se dá sua evolução em função da temperatura, é de fundamental importância para o melhor controle dos mecanismos de síntese, o que acarretará em um aprimoramento das propriedades físico-químicas do material.

O surgimento de um sistema de nanopartículas ocorre tipicamente através da nucleação seguido do crescimento, onde as nanopartículas crescem pela absorção do

soluto contido em solução supersaturada. Em uma última etapa, os precipitados podem crescer através de um processo competitivo denominado *Ostwald ripening*, onde interações difusivas entre as partículas dependerão das características do campo de soluto dissolvido na matriz. A figura 1.1 ilustra de maneira pictórica a nucleação e o crescimento de nanopartículas, onde a criação de uma solução supersaturada foi obtida através do processo de implantação iônica.

A cinética de crescimento de nanopartículas de Si e Ge em matrizes de SiO₂ foi estudada tanto experimentalmente como através de métodos teóricos e de simulação [4-6]. Em todos os casos, os resultados são apresentados e discutidos com base na nucleação e crescimento competitivo (*Ostwald ripening*). Dessa forma, embora o objetivo da presente tese não seja o de investigar de maneira exclusiva e detalhada esses processos em nanopartículas de Ge e Sn em SiO₂, saber como um sistema de nanopartículas se forma no interior de uma matriz sólida, nos ajudará a entender a influência de sua evolução estrutural na criação de centros emissores de luz. Portanto, as próximas seções serão voltadas a uma breve revisão dos conceitos gerais sobre nucleação e crescimento de partículas, pois alguns deles servirão de base para a discussão dos resultados apresentados nos Caps. 4 e 5.

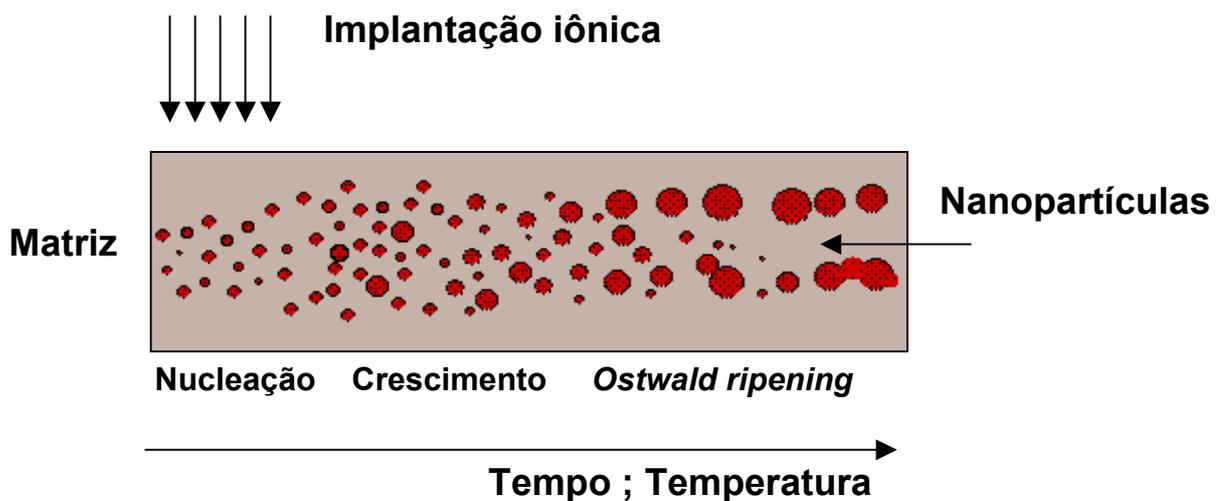


Figura 1.1. Ilustração esquemática dos processos de nucleação e crescimento de nanopartículas em uma matriz implantada. (Adaptado de [3]).

1.2 Processo de nucleação

Para a descrição dos processos de nucleação, existem duas aproximações teóricas denominadas *clássica e não-clássica*. A teoria de nucleação clássica trata as flutuações da concentração de soluto, tal como a formação de partículas de uma fase β dispersas em uma matriz α . Neste modelo a interface partícula/matriz é suposta como sendo bem definida. Já na teoria de nucleação não-clássica, os precipitados criados são tratados como uma concentração de soluto com interfaces difusas. Esse modelo leva em conta não somente o tamanho do núcleo formado, mas também a variação de sua composição no espaço.

Considerando o regime de nucleação clássica, a criação de núcleos de uma segunda fase a partir de uma solução sólida supersaturada (que pode ser formada através da implantação iônica de um determinado elemento em uma matriz [7]), tem como força motriz a redução da energia livre de Gibbs por unidade de volume ($\Delta G_v < 0$). Entretanto, para que ocorra a nucleação das partículas, os átomos devem se deslocar através da matriz para formar um pequeno volume, o que resultará também na criação de uma nova interface partícula/matriz, levando a um acréscimo na energia livre do sistema. Além disso, diferenças entre as estruturas cristalinas do precipitado e da matriz também poderão causar um acréscimo da energia livre, devido à formação de campos elásticos [8]. Sendo assim, a variação de energia livre durante o processo de nucleação possui três contribuições características:

- redução na energia livre devido à formação de um núcleo, constituído de um fase denominada β e com volume V , sendo dado por $V\Delta G_v^\beta$;
- aumento na energia livre devido à existência de uma interface partícula/matriz, dado por $A\gamma$ (onde A é a área da superfície da partícula e γ é a energia livre por unidade de área de interface);
- aumento da energia livre pela criação de campo de tensão elástico, devido ao desajuste (*misfit*) entre as estruturas do precipitado e da matriz, sendo dado por $V\Delta G_v^{el}$.

A soma destas contribuições fornece a alteração da energia livre total, podendo ser escrita como:

$$\Delta G = -V\Delta G_V^\beta + A\gamma + V\Delta G_V^{el} \quad (1.1).$$

O termo $A\gamma$ representa a simplificação de um caso mais geral onde devemos considerar que diferentes planos atômicos fornecem diferentes energias de interface, de forma que a energia total é dada pela soma $\Sigma A_i \gamma_i$. Com essa simplificação, e supondo que os núcleos formados são esféricos e apresentam um raio R , podemos rescrever a equação (1.1) como:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi R^3 (\Delta G_V^\beta - \Delta G_V^{el}) + 4\pi R^2 \gamma \quad (1.2).$$

As contribuições individuais dos termos da equação acima estão representadas no gráfico da figura 1.2. Neste gráfico vemos que a variação da energia livre de um precipitado é determinada pela competição entre os termos de área (proporcional a R^2) e volume (proporcional a R^3). O termo de volume favorece a criação do núcleo e o termo areal favorece a sua dissolução, sendo que a contribuição positiva da energia de superfície domina para pequenos valores de R , enquanto que a energia livre de volume domina para R grande. O valor de R onde a soma das contribuições atinge um máximo é o *raio crítico de nucleação* R^* . Se um núcleo formado possui raio menor que o raio crítico, o mesmo tende a reduzir sua energia através da redução de seu raio, terminando por se dissolver na matriz. Por outro lado, se o núcleo formado possui raio maior que R^* , a redução da energia ocorre através da absorção de soluto da matriz, o que levará ao aumento de seu raio, isto é, ao seu crescimento. O ponto máximo da curva nos fornece o raio crítico R^* e o valor da barreira para a nucleação ΔG^* :

$$R^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_V^\beta - \Delta G_V^{el})} \quad (1.3) \quad ; \quad \Delta G^* = \frac{16\pi(\gamma)^3}{3(\Delta G_V^\beta - \Delta G_V^{el})^2} \quad (1.4).$$

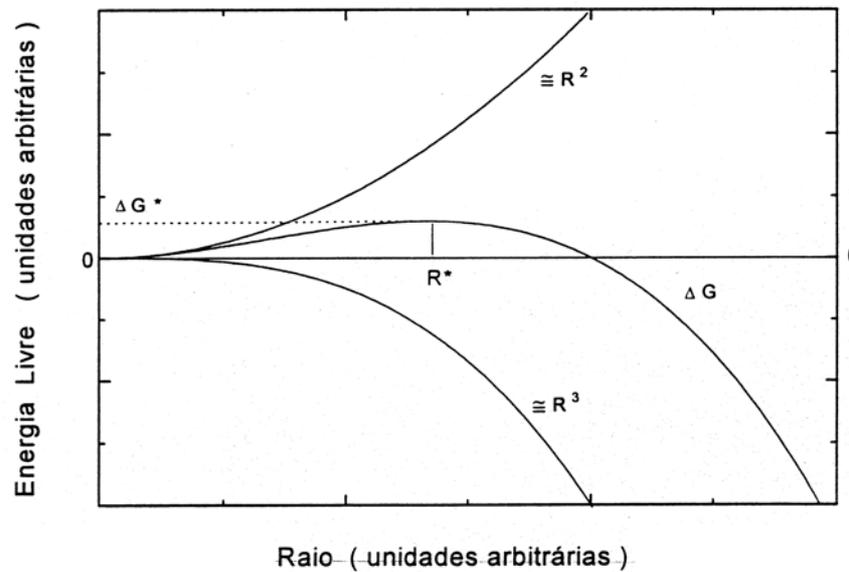


Figura 1.2. Variação da energia livre de um núcleo em função do raio R , de acordo com a equação 1.2. (Extraído de [9]).

1.3 Processo de crescimento

No estágio inicial de nucleação, o volume total dos núcleos é tão pequeno que a formação e crescimento destes não tem grande influência sobre a supersaturação da matriz. Assim, o raio crítico para a nucleação, que depende do grau de supersaturação, pode ser considerado constante. Neste estágio, cada núcleo se forma individualmente, a partir do soluto dissolvido na matriz. Contudo, com o processo de criação e crescimento, ocorre a absorção do soluto dissolvido na matriz e a supersaturação decresce. Esta diminuição na supersaturação é suficiente para suprimir o surgimento de novos centros de nucleação, enquanto os núcleos se transformam em precipitados que continuam a crescer sustentados pelo campo de soluto. Entretanto, quando este campo se reduz ainda mais, as partículas iniciam uma competição pelo soluto, através de um processo conhecido como *Ostwald ripening*, o qual ocorre via interações difusivas entre as nanopartículas, que dependem fundamentalmente das características do campo de soluto dissolvido na matriz.

Para entendermos de maneira simplificada o processo de *Ostwald ripening*, consideremos um sistema formado por duas partículas esféricas com raios R_1 e R_2 , embebidas em uma matriz. O sistema tentará evoluir para um estado de menor energia livre através da redução da energia de superfície, o que significa reduzir sua área total de interface. Neste sentido, a evolução mais favorável será a do crescimento da partícula maior às custas da dissolução da menor. Sendo assim, durante o processo de *Ostwald ripening* haverá partículas crescendo pela absorção de soluto da matriz e partículas se dissolvendo e, com isso, liberando soluto para a matriz. Se a difusão dos átomos do soluto entre as duas partículas através da matriz for mais lenta que a troca de soluto na interface partícula/matriz, o processo é controlado por difusão. Por outro lado, se o contrário ocorrer, teremos um processo controlado por reação na interface.

A figura 1.3 ilustra esquematicamente o perfil de distribuição de soluto para os processos controlados por difusão e reação. Para um processo controlado por reação, ou seja, controlado pela interface, a difusividade é suficientemente alta de modo que o campo de soluto pode ser considerado homogêneo em toda a matriz, conforme ilustra a curva (a) na Fig. 1.3. Já para um processo controlado por difusão, onde a taxa de troca na interface partícula/matriz é alta, haverá um gradiente de concentração de soluto entre as regiões próximas da partícula e as regiões mais afastadas [curva (b)]. Para esse caso, a concentração de soluto próxima à partícula pode ser estimada através do uso da equação de Gibbs-Thomson, onde a estimativa da concentração de soluto é feita nas proximidades do precipitado em função do raio de curvatura de sua interface. Já a concentração de soluto em regiões mais afastadas da partícula pode ser descrita por uma função de campo homogêneo [10, 11].

Finalmente, se o sistema apresenta uma alta densidade de partículas, não devemos esperar a formação de um campo homogêneo, mas apenas um gradiente de concentração dependente de características locais [(curva (c)], tais como a separação entre as partículas e os seus tamanhos. O surgimento de campos homogêneos ocorre apenas para casos onde a formação de partículas ocorre de forma bastante dispersa na matriz. Na maioria dos casos, entretanto, a fração de volume da fase precipitada é suficientemente alta para que interações difusivas ocorram entre uma partícula e seus primeiros vizinhos.

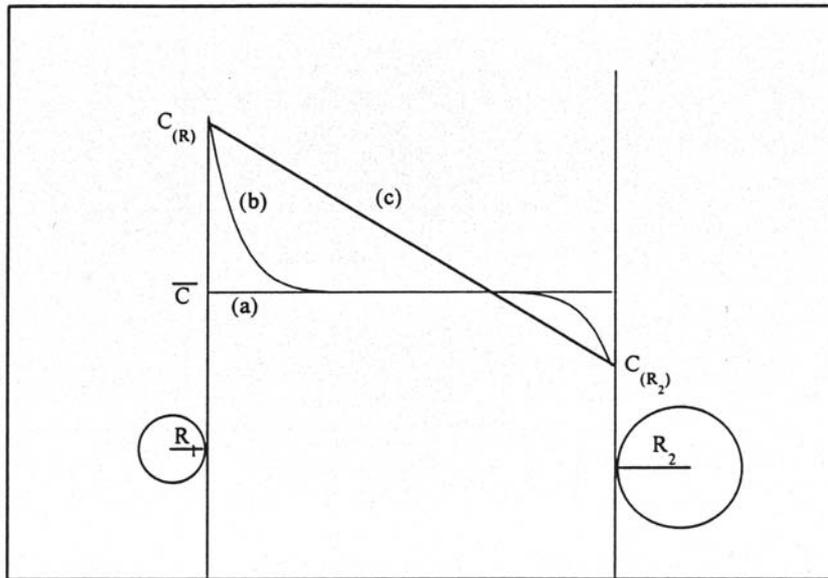


Figura 1.3. Perfis de concentração para processos controlados por reação [curva (a)] e difusão [curva (b)]. A curva (c) refere-se a um processo controlado por difusão, para um sistema com alta densidade de partículas. (Extraído de [9]).

A teoria clássica para o crescimento competitivo de precipitados através de processos de difusão foi desenvolvida em 1961 por Lifshitz, Slyozov e Wagner, e é denominada teoria LSW. Entretanto, outros trabalhos têm adicionado novos conceitos à teoria clássica para explicação de resultados experimentais. Mais detalhes sobre este extenso assunto podem ser encontrados nas Refs. [10-14].

Capítulo 2

Emissão de luz em materiais baseados em Si

Visto que um dos objetivos do presente trabalho é o de estudar as propriedades de luminescência de nanopartículas de Ge e Sn formadas em camadas de SiO_2 crescidas sobre Si, este capítulo será voltado a uma revisão sobre este assunto. As características de alguns materiais luminescentes baseados em Si serão descritas rapidamente, contudo a ênfase será dada às propriedades de luminescência do sistema SiO_2/Si implantado com elementos do grupo IV.

2.1 Introdução

Desde a descoberta de intensa emissão de luz visível em Si poroso [15], este material é o mais investigado entre todos os chamados materiais luminescentes baseados em Si. Vários estudos mostram que o Si poroso, produzido através de diferentes métodos, pode emitir luz em diversas regiões do espectro [16]. No entanto, o uso de ataque eletroquímico em solução de ácido fluorídrico (HF) para a produção do Si poroso é incompatível com os procedimentos básicos de fabricação em microeletrônica, e além disso a formação de poros leva à deterioração das propriedades mecânicas do Si e à rápida degradação durante a operação em dispositivos eletroluminescentes. Esforços vêm sendo empregados para a solução destes problemas [17].

Atualmente, vários materiais luminescentes relacionados ao Si, produzidos por diferentes técnicas, estão sendo estudados. Dentre as técnicas de produção, destacam-se os diversos métodos de deposição de camadas [18-22] e a implantação iônica. No caso da implantação iônica, a incorporação de elementos terras raras (Er, Tm, Tb, Gd) em Si (cristalino ou amorfo) e em SiO_2 , são alternativas para a geração de luminescência [23-25]. Dentre esses materiais, o Si dopado com Er, que apresenta

emissão de luz em torno de 1,54 μm , mostra-se eficiente na produção de dispositivos optoeletrônicos para a comunicação de dados à longa distância, pois a perda de sinal em fibras ópticas é mínima neste comprimento de onda. Entretanto, as propriedades de eletroluminescência deste material são limitadas pela forte diminuição da intensidade de luminescência quando a temperatura passa de 77 K para temperatura ambiente (TA). Com o objetivo de minimizar este problema, algumas técnicas, tal como a co-implantação de O [23], podem trazer um aumento da concentração de centros luminescente ativos e com isso um aumento da eficiência óptica do material.

Em relação às camadas de SiO_2 crescidas sobre Si e implantadas com elementos do grupo IV, suas vantagens não estão relacionadas somente ao processo de implantação iônica, mas também às boas propriedades físicas e químicas da estrutura SiO_2/Si , principalmente aquelas de sua interface. Além disso, essa estrutura permite produzir dispositivos eletroluminescentes utilizando a tecnologia convencional C-MOS (*complementary metal-oxide-semiconductor*), de tal modo que propriedades ópticas e elétricas possam ser exploradas num único dispositivo.

A emissão de luminescência a partir deste material levou à publicação de um grande número de trabalhos, onde emissão de luz em diferentes regiões do espectro eletromagnético (do infravermelho ao ultravioleta) foi mostrada. As primeiras observações de fotoluminescência (PL) em camadas de SiO_2 implantadas com íons de Si e tratadas termicamente foram na região espectral do vermelho, através do uso de energias de excitação de cerca de 2,5 eV. Outros estudos confirmam esse resultado e também mostram emissão na região do infravermelho (entre 1,3 eV e 1,9 eV) [29-32]. A origem das emissões nestas regiões do espectro foi atribuída a efeitos de confinamento quântico (CQ) de portadores no interior dos nanocristais de Si, os quais são formados no óxido após os processos de implantação e tratamento térmico em altas temperaturas (≥ 1000 °C).

Através da excitação com laser de Argônio (energia de 2,5 a 2,7 eV), emissões de PL entre as regiões do infravermelho próximo e amarelo-laranja também foram observadas para camadas de SiO_2 implantadas com íons de Ge, onde nanopartículas desse elemento formam-se no interior do óxido após o processo de tratamento térmico [33-36]. De maneira similar ao caso dos nanocristais de Si, em alguns desses trabalhos

[33,34] as propriedades de PL foram associadas a efeitos de CQ existentes nos nanocristais de Ge. Em outros estudos porém, emissões a partir de camadas de SiO₂ implantadas com Si, Ge e Sn foram observadas não somente na região espectral do infravermelho e visível, mas, a partir de excitações que variaram de 3,5 a 5,1 eV, bandas com emissão entre as regiões do azul e do ultravioleta também foram medidas [26,27,37,38]. Para essas bandas de emissão, os autores excluíram a existência de CQ e associaram a luminescência à relaxação de centros luminescentes. Na tentativa de entender como ocorre a criação destes centros no interior do óxido, Rebohle et al. e Gao et al. [27,37] mostraram, através de experimentos de implantação iônica de gases nobres em filmes de SiO₂, que a formação de danos estruturais durante o processo de implantação leva a uma fraca emissão de PL nas regiões do visível e ultravioleta, a qual é totalmente eliminada após tratamento térmico em temperaturas de 400 °C. Em contraste a isto, para filmes de SiO₂ implantados com íons de Si, Ge ou Sn (e tratados a temperaturas ≥ 500 °C), a intensidade de PL é até 3 ordens de grandeza maior. Esses resultados levaram os autores a duas conclusões: a simples existência de danos estruturais causados durante a implantação não pode gerar intensa emissão de PL, e os centros luminescentes responsáveis pela intensa emissão de luz são constituídos de átomos do material implantado, sendo formados não somente pela implantação de íons, mas também pelo processo de tratamento térmico.

Visando entender melhor os resultados comentados até aqui, a próxima seção será voltada a uma breve revisão sobre as origens da emissão de luz em camadas de SiO₂ implantadas com Si, Ge e Sn, tratando especificamente dos efeitos de CQ em nanocristais e da emissão de luz devido a centros luminescentes.

2.2 Modelos para a luminescência

Os principais modelos e teorias apresentados na literatura para explicar as propriedades de luminescência estão relacionados com a estrutura formada após a implantação iônica e o tratamento térmico. Utilizando os processos de implantação

iônica e tratamento térmico, a criação de centros luminescentes, tais como centros deficientes em oxigênio (ODCs – *oxygen deficiency centers*), e o crescimento de nanocristais, ocorrem devido à existência de átomos implantados na matriz e ao efeito da temperatura na redistribuição dos mesmos. No caso das amostras de SiO₂ implantadas com íons de Si, Ge ou Sn, emissões na região de comprimentos de onda (λ) curtos têm sido atribuídas a ODCs criados no interior do óxido, enquanto que efeitos de confinamento quântico (CQ) em nanopartículas podem ser responsáveis por emissões na região de λ longo. Aqui, o termo λ curto refere-se à região que vai do azul ao ultravioleta, ou seja, de $\lambda \approx 490$ a 240 nm ($E \approx 2,5$ a 5 eV), enquanto que λ longo à região que vai do infravermelho (IR – *infrared*) próximo ($\lambda \approx 1250$ nm; $E \approx 1$ eV) ao verde ($\lambda \approx 500$ nm; $E = 2,4$ eV). A figura 2.1 ilustra as regiões espectrais onde camadas de SiO₂ implantadas e outros materiais relacionados ao Si apresentam luminescência.

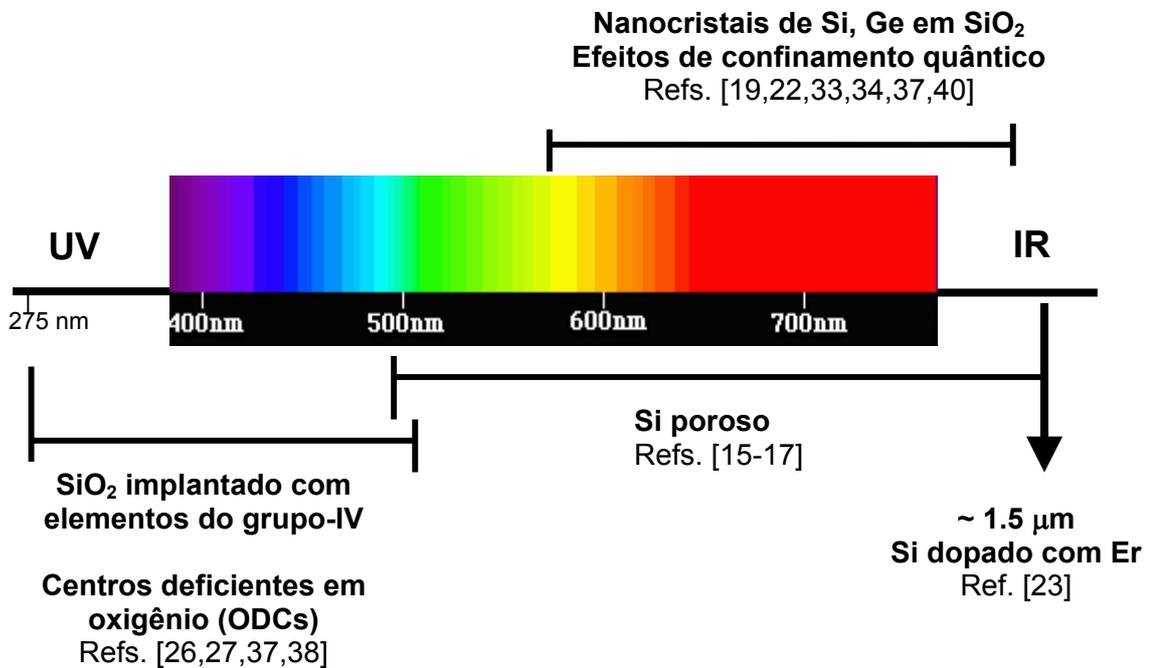


Figura 2.1. Regiões do espectro eletromagnético onde alguns dos materiais relacionados ao Si apresentam luminescência.

2.2.1 Efeitos de confinamento quântico

Conforme vimos no Cap. 1, o tratamento térmico após a implantação de íons dá início à nucleação e ao crescimento de nanopartículas do material implantado, devido à necessidade de minimização da energia livre do novo sistema precipitado-matriz. Com o aumento da temperatura, o tamanho médio do sistema de nanopartículas evolui através de um processo de crescimento competitivo denominado *Ostwald ripening*. Logo, uma vez ocorrido esse processo, a presença de nanocristais no interior do óxido poderá levar ao surgimento de efeitos de confinamento quântico (CQ) durante a excitação do material com uma fonte luminosa.

Os efeitos de CQ estão relacionados com a modificação da estrutura de bandas de um material em função de seu tamanho. Quando os átomos são arranjados de maneira organizada para formar um cristal, seus níveis de energia se somam para formar bandas de energia. No caso de um semicondutor *bulk* (3-D), a densidade de estados $\rho(E)$ que os elétrons podem ocupar varia de modo contínuo. Entretanto, quando barreiras de potencial são criadas, limitando o movimento dos elétrons em uma das direções, em dimensões da ordem de raios de Bohr dos portadores no material, ocorrerá uma mudança na densidade de estados de energia permitidos [40-42]. Limitando um dos lados do cubo tridimensional, os elétrons ficam aprisionados em duas dimensões e $\rho(E)$ se torna quantizada. Neste caso, teremos os chamados poços quânticos (2-D). Se as dimensões continuarem a serem limitadas, teremos os fios quânticos (1-D) e os pontos quânticos (0-D), conforme ilustrado na figura 2.2.

Além de alterar a densidade de estados de energia, a redução em tamanho que o material sofre nas três dimensões, passando de *bulk* a nanocristal (ponto quântico) e fazendo com que os portadores de carga sofram confinamento quântico, também leva a um aumento da energia dos níveis discretos, sendo $\Delta E \propto d^{-2}$, onde d é o diâmetro do nanocristal [43]. Considerando um nanocristal semicondutor, o mesmo será considerado um ponto quântico e terá efeito de CQ forte se:

$$I_c \ll d \leq a_B \quad (2.1)$$

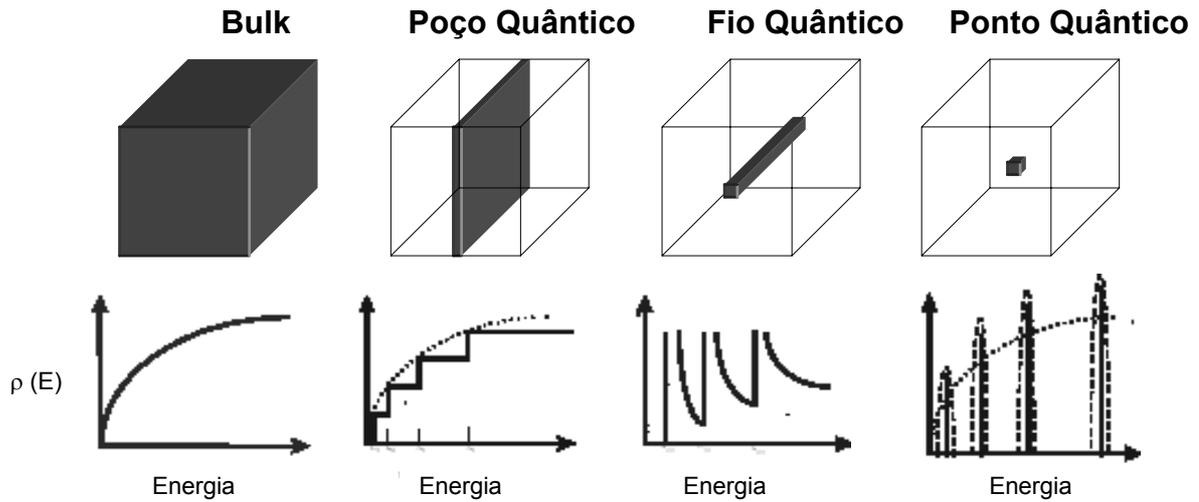


Figura 2.2. Representação da mudança da densidade de estados em função do confinamento quântico. (Adaptado de [45]).

onde I_c é o parâmetro de rede do semiconductor e a_B é o raio de Bohr. Ou seja, em comparação com uma célula unitária, um ponto quântico tem um tamanho macroscópico, porém em qualquer outra escala é considerado pequeno. Confinamento quântico fraco ocorrerá para nanocristais com diâmetros maiores que o raio de Bohr dos portadores no material [44,45].

Se um elétron é excitado da banda de valência para a de condução, deixando um buraco na banda de valência, estes dois portadores podem criar um estado ligado por interações Coulomb. Esse estado ligado, conhecido como éxciton, ocorre devido à recombinação dos portadores, levando à emissão de um fóton. O raio de Bohr do éxciton é dado pela seguinte equação:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty\hbar^2}{m_0e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*} \right) \quad (2.2)$$

onde ϵ_∞ é a constante dielétrica relativa do meio, m_e^* é a massa efetiva do elétron e m_b^* é a massa efetiva do buraco, e m_0 é a massa do elétron em repouso. O raio de

Bohr resultante para os éxcitons em semicondutores é muito maior do que o de um átomo de Hidrogênio, uma vez que as massas efetivas dos portadores são consideravelmente menores que a massa de um elétron em repouso, e ϵ_∞ é consideravelmente maior do que 1 para um semicondutor. Valores do raio de Bohr a_B para a maior parte dos semicondutores estão no intervalo de 1 a 15 nm, sendo que, para Si e Ge, por exemplo, Xia [44] e Yoffe [45] estimaram um valor de $a_B = 4,3$ e 11 nm, respectivamente. Com isso, de acordo com a equação 2.1, efeitos de confinamento quântico forte em pontos quânticos de Si e Ge deverão ocorrer somente para nanocristais com $d \leq 4,3$ e 11 nm, respectivamente.

Logo, se a luminescência em nanocristais de Si e Ge tem como origem a recombinação de portadores dentro dos mesmos, a energia do fóton emitido está relacionada com os níveis discretos do ponto quântico, os quais por sua vez estão relacionados com a dimensão do nanocristal. Entretanto, embora os resultados obtidos na literatura para luminescência em λ 's longos mostrem que a energia aumenta com o decréscimo do tamanho do nanocristal (conforme previsto pela teoria de CQ), os valores experimentais dessa energia diferem dos resultados obtidos por previsões teóricas que levam em conta apenas a recombinação de portadores no interior dos nanocristais. Devido a isso, vários modelos foram sugeridos para a explicação desta discrepância. Shimizu-Iwayama et al. [40] apresentaram um modelo para o qual os fótons de excitação são absorvidos pela nanopartículas de Si. Porém, segundo os autores, a emissão não ocorreria simplesmente devido à recombinação elétron-buraco no interior das nanopartículas, mas estaria relacionada a defeitos localizados na interface entre as partículas e o SiO₂, os quais poderiam ter seus estados de energia afetados por possíveis interações entre os nanocristais de Si formados no interior do óxido. Em outro trabalho, Fernandez et al. [32] mostraram uma correlação entre a energia de emissão de PL, o tamanho médio e densidade de nanocristais de Si em SiO₂, sugerindo que o mecanismo de emissão é uma transição fundamental localizada na interface Si-SiO₂, com o auxílio de uma vibração local em uma ligação Si-O. Outros estudos onde, ao invés de implantação iônica, técnicas de deposição tal como PECVD (*Plasma enhanced chemical vapor deposition*) foram utilizadas para a

formação de nanopartículas de Si e Ge embebidas em SiO₂, modelos semelhantes aos comentados acima, os quais levam em conta a presença de estados de interface na região nanocristal/matriz, tem sido propostos para a explicação dos resultados experimentais, bem como as suas diferenças com o modelo geral de CQ [22,33-35,46].

2.2.2 Centros deficientes em oxigênio (ODCs)

A correlação entre a PL observada na região de λ 's curtos e a formação de ODCs no interior das camadas de SiO₂ é apresentada em vários trabalhos encontrados na literatura [26,27,37-39]. A figura 2.3 mostra de maneira resumida como a criação e evolução de alguns defeitos podem ocorrer no SiO₂.

Durante o processo de implantação, a quebra de ligação entre um átomo de O e um de Si destrói a rede local do SiO₂ [fig. 2.3(a)], levando à formação de um defeito chamado centro paramagnético E' [Fig. 2.3(b)], o qual não apresenta propriedade radiativa. Este centro por sua vez, durante a própria implantação iônica, porém principalmente durante o processo de tratamento térmico, pode ser recombinado a outro centro E', levando ao surgimento de um centro deficiente em oxigênio (ODC), o qual apresenta uma vacância de oxigênio entre dois átomos de Si. Este tipo de defeito ODC é denominado centro NOV (NOV- *neutral oxygen vacancy*) [Fig. 2.3(c)], o qual é diamagnético e apresenta característica radiativa. Além disso, o processo de implantação poderá levar à quebra de duas ligações entre Si e O, levando à formação de um defeito ODC denominado *twofold-coordinated Si atom* (Si_2^0) [Fig. 2.3 (d)], o qual também possui característica radiativa. Para os casos onde a implantação iônica de Ge ou Sn é realizada, os átomos implantados poderão substituir átomos de Si na rede, criando os mesmos tipos de defeitos.

As propriedades de luminescência destes defeitos em quartzo e SiO₂ vítreo foram amplamente estudadas [47,48]. Emissões na mesma região espectral ($\approx 2,7$ eV para Si e $\approx 3,2$ eV para Ge e Sn) são associadas tanto a centros NOV quanto a centros Si_2^0

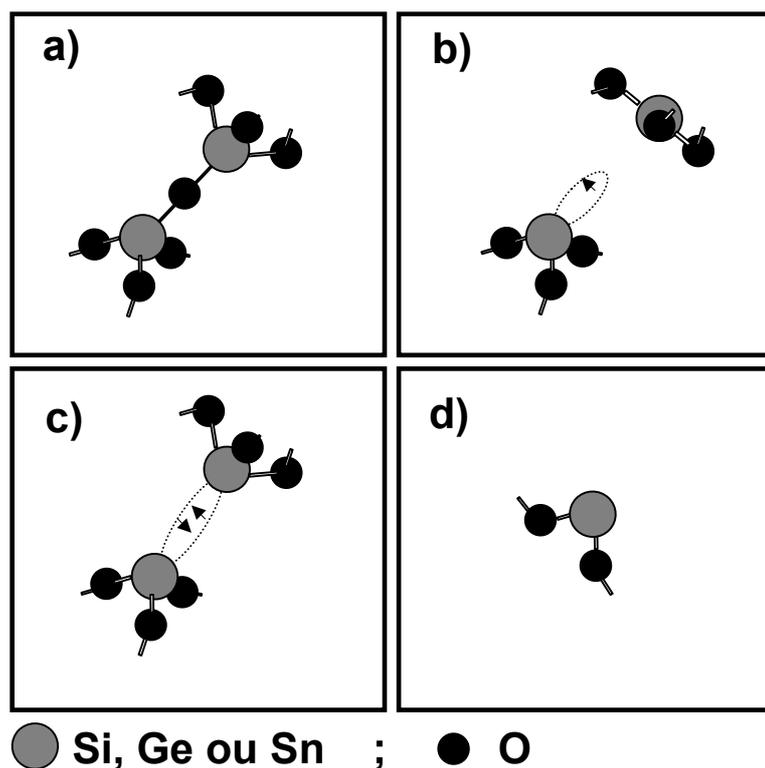
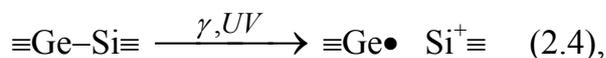


Figura 2.3. (a) Fragmento de uma rede perfeita do SiO₂; (b) centro paramagnético E'; (c) centro NOV (*neutral oxygen vacancy*); (d) centro *twofold-coordinated Si atom* (Si₂⁰), ou Ge₂⁰, ou Sn₂⁰.

(ou Ge₂⁰ e Sn₂⁰). Entretanto, vários resultados na literatura reforçam a atribuição das emissões a centros NOV. Tohmon et al. [49] mostraram, através de cálculos de orbital molecular *ab-initio*, que um centro NOV na forma ≡Si–Si≡ apresenta emissão em 2,7 eV, devido a um “movimento de mola” deste centro luminescente. Resultados experimentais também favorecem a existência de centros NOV [50-52], pois através de experimentos de irradiação de SiO₂ com raios γ e radiação UV, confirmaram as seguintes reações:



as quais mostram a existência de uma anticorrelação entre a criação de centros E' ($\equiv\text{Si}\bullet$ e $\equiv\text{Ge}\bullet$) e a intensidade de PL. Ou seja, antes da irradiação, o SiO_2 apresentava luminescência devido a centros NOV, os quais, após o processo de irradiação, foram destruídos e transformados em centros não radiativos E', levando à redução do sinal de PL. A existência de centros E' no interior da matriz do óxido é verificada por medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) devido ao caráter paramagnético do defeito. Outros trabalhos na literatura mostram resultados semelhantes ao comentados acima [53,54].

A existência de centros NOV também foi observada em camadas de SiO_2 implantadas com elementos do grupo IV e tratadas termicamente. Conforme discutimos anteriormente, a formação de nanocristais no óxido resulta na emissão de luz devido a efeitos de CQ. Entretanto, para essas mesmas amostras, intensa PL na região de λ 's curtos também é observada, sendo certas propriedades, tais como energia de emissão e excitação, independentes do tamanho das nanopartículas formadas no interior do óxido [27,37,38]. Por outro lado, a intensidade de PL mostrou-se dependente do tamanho médio dos nanocristais. Devido a isso, os autores excluíram efeitos de CQ e atribuíram a origem da PL a transições radiativas de centros NOV.

Rebohle et al. [27] sugeriram qualitativamente que a criação de centros luminescentes NOV se dá na região de interface entre as nanopartículas e a matriz, sendo possivelmente formados pelos átomos localizados na superfície dos nanocristais. Entretanto, resultados de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) destes mesmos autores mostram que, em amostras de SiO_2 onde a concentração de átomos implantados de Ge e Sn é muito baixa e a existência de nanopartículas não foi observada, PL na região do azul-violeta também foi medida [55,56].

Portanto, a partir dos resultados encontrados na literatura, pode-se concluir que ainda não há um concreto entendimento das propriedades estruturais envolvendo a formação de nanopartículas e centros NOV. Logo, a investigação dos mecanismos atômicos relacionados com o surgimento de nanoestruturas (criação de nanopartículas e centros luminescentes) no sistema Ge- SiO_2 ou Sn- SiO_2 poderá levar à elucidação de importantes aspectos, trazendo dessa forma uma importante contribuição para a compreensão da origem da luminescência deste material.

Capítulo 3

Métodos experimentais

Nosso trabalho experimental consistiu essencialmente em preparar e caracterizar camadas de SiO₂/Si implantadas com íons de Ge e Sn e submetidas a tratamento térmico. Nesse capítulo, apresentaremos as técnicas experimentais de preparação e caracterização por nós utilizadas, descrevendo de maneira simplificada os princípios básicos envolvidos em cada uma delas.

3.1 Técnicas de preparação

A preparação das amostras investigadas neste trabalho consistiu de três etapas: oxidação de camadas de SiO₂ sobre substrato de Si(100), implantação/irradiação iônica das amostras SiO₂/Si (100) e tratamentos térmicos pós-implantação. A seguir, descreveremos cada um desses processos.

3.1.1 Crescimento térmico de camadas finas de SiO₂ sobre Si

O crescimento de camadas de SiO₂ através da oxidação térmica de Si é bastante utilizado nos processos de fabricação em microeletrônica. A principal vantagem em produzir estas camadas reside no fato de que as mesmas são relativamente livres de contaminação, além de o processo de oxidação ser extremamente simples. Para futuras aplicações em optoeletrônica, o uso do sistema SiO₂/Si formado por oxidação é bastante promissor, uma vez que dispositivos eletroluminescentes podem ser fabricados através da tecnologia C-MOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*), a qual é altamente utilizada em microeletrônica e faz uso do processo

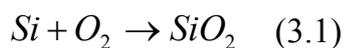
de oxidação térmica do Si para a formação de camadas finas de SiO₂ [1,24,26-28,57-60].

Para o presente trabalho, substratos de Si(100) tipo-*n* foram submetidos à oxidação térmica a uma temperatura de 1000 °C em processos de oxidação seco e úmido. As camadas de SiO₂ apresentaram espessuras de ≈ 180 nm, de acordo com medidas de elipsometria realizadas em diferentes regiões do substrato oxidado. Essa espessura também foi confirmada por medidas de retroespalhamento Rutherford (técnica discutida na seção 3.2.1). As camadas de SiO₂ foram crescidas em colaboração com a equipe do Dr. W. Skorupa, do Forschungszentrum Rossendorf (Dresden, Alemanha).

3.1.1.1 Conceitos gerais

A formação de óxido nativo sobre Si ocorre em temperatura ambiente, devido à exposição direta do material ao ar, podendo chegar a espessuras de até 40 Å. Entretanto, para o crescimento acelerado de camadas com maiores espessuras, o substrato de Si deve ser mantido em elevadas temperaturas (900 – 1200 °C) em um ambiente oxidante, geralmente em atmosfera de O₂ seco (processo seco de oxidação) ou vapor de H₂O (processo úmido).

Os mecanismos de formação do SiO₂ são baseados no fato de que a espécie oxidante deve se mover durante o crescimento da camada de modo a atingir a superfície do Si. No processo de oxidação com O₂ seco, as espécies químicas que difundem durante o crescimento da camada de óxido são íons de oxigênio. Dessa forma, a reação química que ocorrerá na superfície do substrato de Si será:



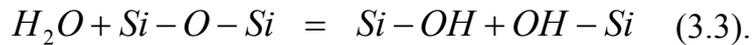
onde uma molécula de oxigênio (O₂) resultará em uma molécula de óxido de silício (SiO₂).

No processo úmido de oxidação, um gás inerte (N₂ ou argônio) ou o próprio oxigênio é borbulhado através de água aquecida a 95 °C, correspondendo a uma pressão de vapor de H₂O de 640 Torr (0.842 atm). Com isso, moléculas de H₂O formarão um ambiente úmido de oxidação, sendo a reação de oxidação dada por:



Neste processo, duas moléculas de água são usadas para formar uma molécula de SiO₂. O hidrogênio envolvido na reação difunde rapidamente durante o crescimento do óxido, deixando o sistema na superfície livre.

O processo úmido de oxidação é mais rápido do que o processo seco, devido ao vapor d'água apresentar maior solubilidade sólida no SiO₂ que o O₂ seco (3x10¹⁹ moléculas/cm³ para o vapor de H₂O e 5.2x10¹⁶ moléculas/cm³ para O₂). Entretanto, além do processo de oxidação, a atmosfera de vapor de H₂O também pode levar à formação de grupos hidroxílicos (Si-OH) no interior da camada de SiO₂, através da reação:



A presença desses grupos leva ao aumento da porosidade do óxido, enfraquecendo desta forma a rede amorfa do SiO₂. Tal característica faz com que óxidos crescidos em ambiente úmido apresentem uma densidade menor do que aqueles crescidos em ambiente seco (2.15 g/cm³ para ambiente úmido e 2.25 g/cm³ em ambiente seco). Maiores detalhes sobre os aspectos fundamentais dos processos de oxidação podem ser encontrados nas Refs. [57-60].

3.1.2 Implantação e Irradiação iônica

A implantação iônica é uma técnica que permite introduzir qualquer elemento químico em uma dada matriz, levando à alteração da estequiometria original da

amostra, o que poderá modificar suas propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas ou ópticas. As principais vantagens da técnica são a alta controlabilidade e reprodutibilidade de parâmetros como a concentração absoluta de átomos implantados e a uniformidade de distribuição desses através da amostra. Na implantação, as energias e doses dos íons são escolhidas de maneira que os átomos se concentrem no interior do material após o processo. Por outro lado, quando o objetivo é somente transferir energia para o material, produzindo danos, utiliza-se o processo de irradiação iônica, onde as energias e doses são escolhidas de tal forma que os íons acelerados atravessem o material que se deseja modificar (ex.: filme fino depositado sobre substrato), transferindo energia através de processos eletrônicos ou nucleares, o que levará a modificações físico-químicas bem como à criação de novas fases ou novos materiais. Os tipos de dano e suas conseqüências nas propriedades do material dependerão do regime de transferência de energia presente na irradiação.

No presente trabalho, os filmes de SiO₂ crescidos termicamente sobre Si(100) foram submetidos a diferentes processos de implantação e/ou irradiação iônica. Primeiramente, conforme ilustrado na figura 3.1(a), amostras de SiO₂ foram implantadas em temperatura ambiente (TA) com íons de Ge⁺ ou Sn⁺, em energias e doses (ver tabela 3.1) escolhidas de tal forma que um perfil gaussiano do elemento implantado se formasse no interior do óxido, apresentando um pico de concentração de ≈ 3 at.% a 90 nm da superfície, isto é, no centro da camada de SiO₂. Além disso, em um segundo experimento [Fig. 3.1 (b)], anteriormente às implantações com íons de Ge⁺, algumas amostras foram irradiadas em TA com íons de He⁺, Si⁺, Kr⁺⁺ e Au⁺. Para isso, as energias e doses foram escolhidas de tal maneira que os íons atravessem o filme de SiO₂ transferindo energia para este, depositando-se por último no substrato de Si. Conforme veremos nas próximas seções, a transferência de energia ocorre através de processos eletrônicos (S_e) e processos nucleares (S_n). Para os experimentos realizados no presente trabalho, a irradiação com He⁺ transfere energia devido a processos eletrônicos, enquanto que para o caso do Au⁺ o processo é predominantemente nuclear. Na tabela 3.1 estão mostrados os parâmetros de implantação e irradiação por nós utilizados.

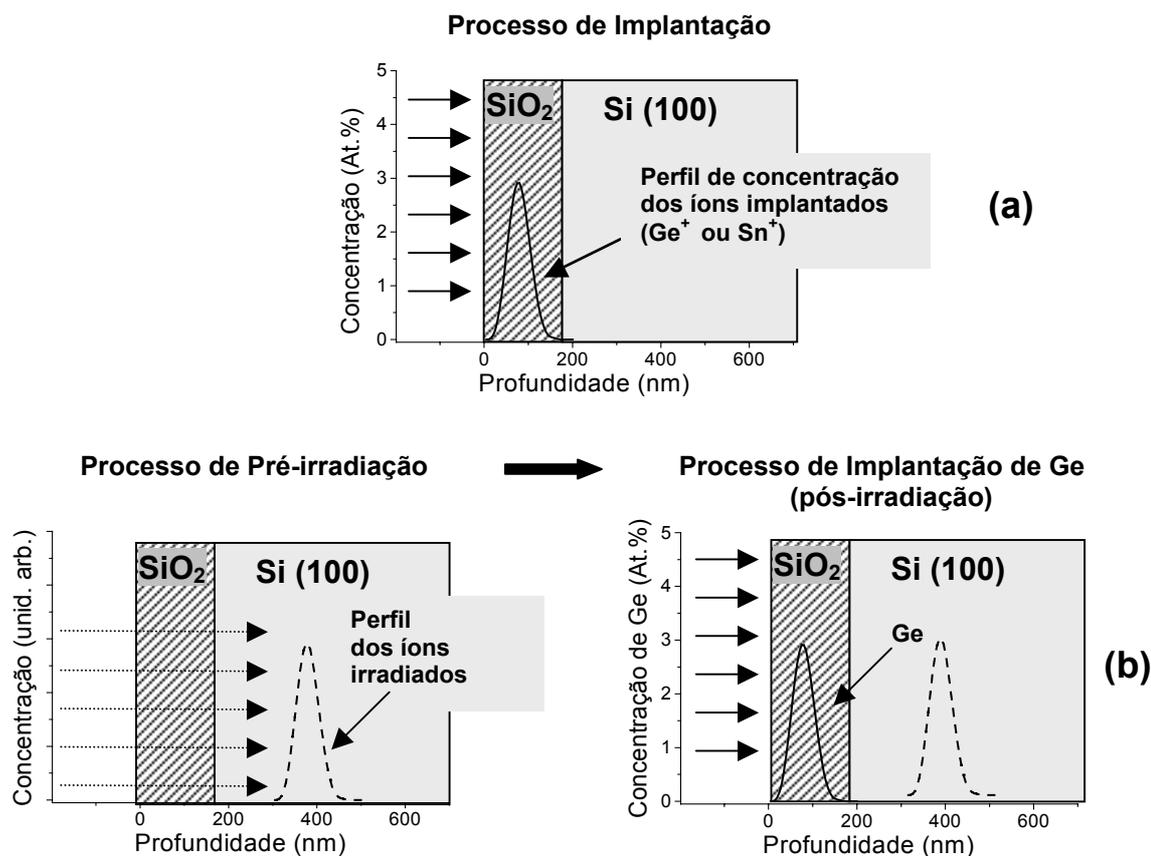


Figura 3.1. Esquemas do processo de implantação iônica de íons de Ge^+ ou Sn^+ (a) e do processo de pré-irradiação com diferentes íons seguido da implantação de Ge^+ (b).

Íon	Energia (MeV)	Dose - ϕ (ion/cm ²)	S_e (eV/Å)	S_n (eV/Å)	$\phi (S_e + S_n)$ (eV/ Å ³)
* Ge^+	0,12	$1,2 \times 10^{16}$	34,3	126,2	192,6
* Sn^+	0,2	2×10^{16}	22,1	210	464,2
† Si^+	1,0	2×10^{15}	92,5	8,25	20,15
† He^+	0,4	1×10^{16}	34	0,09	35
† Kr^{++}	0,8	4×10^{15}	87	88	70
† Au^+	1,5	6×10^{15}	149	281	258

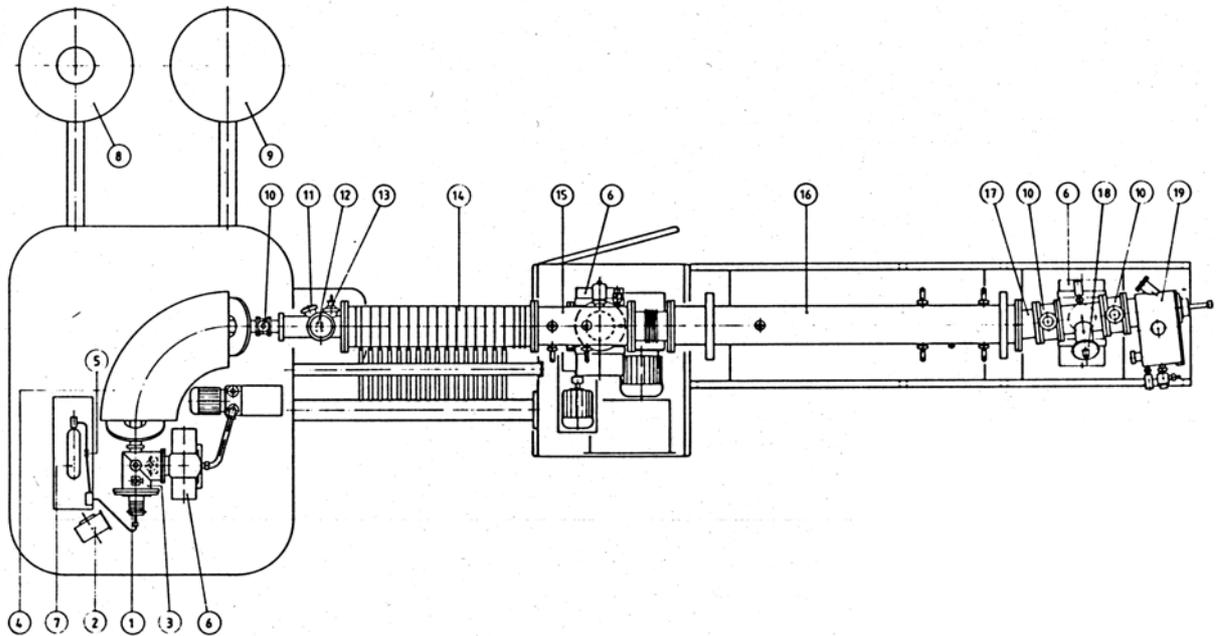
Tabela 3.1. Parâmetros de implantação* e irradiação†. Os poderes de freamento eletrônico (S_e) e nuclear (S_n) foram calculados pelo programa SRIM-2003 [61,62]. A densidade total de energia depositada pelo feixe de íons é dada por $\phi (S_e + S_n)$.

As implantações e as irradiações iônicas foram realizadas utilizando os aceleradores HVEE500 (500 kV) e Tandetron (3 MV) do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Um esquema do implantador de íons de 500 kV é mostrado na figura 3.2. O processo de implantação pode ser separado esquematicamente nas seguintes etapas: geração de íons, pré-aceleração, seleção de isótopos desejados e aceleração destes. A geração de íons consiste, essencialmente, em vaporizar uma amostra contendo os isótopos a serem implantados e na sua posterior ionização, a qual, geralmente é feita bombardeando-se a região de vapor com elétrons. Numa segunda etapa, os íons gerados são pré-acelerados eletrostaticamente e a seleção do isótopo é feita por meio da relação carga/massa dos íons em um separador magnético. Finalmente, o feixe de íons é acelerado até sua energia final, que varia tipicamente de poucos keV até centenas de keV. O perfil do feixe de íons é controlado por meio de vários conjuntos de lentes eletromagnéticas que permitem dirigi-lo para o alvo, o qual se encontra em uma câmara de alto vácuo ($p \leq 10^{-6}$ Torr).

O funcionamento do acelerador Tandetron de 3 MV é praticamente idêntico ao implantador de 500 kV, exceto por algumas diferenças. Os íons são gerados na fonte e carregados negativamente ao passarem por um canal de Li. Após a seleção carga/massa que ocorre no magnetron de injeção, os íons são acelerados através de um fluxo contendo nitrogênio gasoso, onde perdem elétrons trocando a carga. Uma nova aceleração dos íons agora positivos direciona o feixe para a linha desejada, onde a implantação ou irradiação iônica será realizada.

3.1.2.1 Interação de íons com a matéria

Quando o íon avança em sua trajetória através do alvo, ele é freado e, conseqüentemente, sua energia decresce. A quantidade de energia perdida por unidade de comprimento, a qual é denominado poder de freamento, depende das características do íon, da velocidade deste e da composição do alvo. O experimento



- 1- Fonte de íons
- 2- Ventilador da fonte de íons
- 3- Câmara de lentes
- 4- Analisador Magnético
- 5- Fenda termo-mecânica
- 6- Bomba turbo-molecular
- 7- Garrafa de gás
- 8- Motor gerador
- 9- Fonte de alta voltagem
- 10- Válvula de barreira
- 11- Visor
- 12- Monitor do perfil de feixe
- 13- Fendas ajustáveis
- 14- Tubo acelerador
- 15- Lentes triplas
- 16- Varredura de feixe
- 17- Armadilha para os íons neutralizados
- 18- Monitor de perfil de feixe
- 19- Câmara de alvos

Figura 3.2. Esquema do implantador de íons HVEE500 do IF-UFRGS.

conceitualmente mais simples para determinar o poder de freamento de um certo tipo de íon em um dado material, é o de medir a perda de energia ΔE que ocorre, quando um feixe de íons monoenergético atravessa um alvo de espessura Δx e composição conhecida. De uma forma geral, o poder de freamento é definido por:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \frac{dE}{dx}(E) \quad (3.4).$$

A perda de energia ocorre através de processos eletrônicos e nucleares. Com isso, em uma boa aproximação para a maioria dos casos [61], pode-se considerar os tipos de perda de forma descorrelacionada, escrevendo:

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{eletrônico}} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{nuclear}} \quad (3.5).$$

A figura 3.3 mostra esquematicamente como essas duas contribuições dependem da energia do projétil. No caso de íons pesados e/ou com baixas energias, predominam os processos de transferência de energia através de colisões elásticas, freamento nuclear (S_n). O evento que ocorre neste regime é a colisão dos íons incidentes com os núcleos blindados do material alvo. Neste evento, parte da energia cinética do íon é transferida diretamente ao átomo alvo. Se essa energia for maior que a energia necessária para deslocar o átomo alvo de sua posição de equilíbrio, então a colisão resultará no deslocamento espacial deste átomo. Este, por sua vez, poderá colidir com outros átomos do alvo, fazendo com que vários deslocamentos ocorram. Isso levará à formação de regiões no material com alto número de deslocamentos atômicos, conseqüência das sucessivas colisões elásticas. Esse processo resulta na formação de defeitos, tal como a formação de vacâncias.

No regime de freamento eletrônico (S_e), predominante para o caso de íons leves e/ou com altas energias, os eventos que ocorrem são colisões inelásticas entre os íons e a coroa eletrônica dos átomos que compõem o alvo. Os danos gerados por esses

eventos são basicamente a excitação e ionização atômica, os quais levam à quebra de ligações químicas entre átomos do alvo.

Para as implantações de Ge e Sn realizadas no presente trabalho, onde a transferência de energia devido a processos nucleares é maior (ver tabela 3.1), o número de vacâncias produzidas por íon implantado, obtido por simulação com o programa SRIM [62] é: Ge (120 keV) \rightarrow \approx 1430 vac./íon; Sn (200 keV) \rightarrow \approx 2360 vac./íon.

Nos experimentos de pré-irradiação iônica, a escolhas dos parâmetros foram feitas de tal forma que os dois regimes de transferência de energia fossem obtidos, e seus efeitos pudessem ser investigados nas propriedades de nanopartículas de Ge formadas nos filmes de SiO₂. Conforme mostrado na tabela 3.1, para que o regime de freamento nuclear fosse predominante, irradiações com feixe de íons de Au⁺ foram utilizadas. Já o uso de íons leves tal como o He⁺ faz com que processos de perda de energia puramente eletrônicos ocorram no interior do óxido.

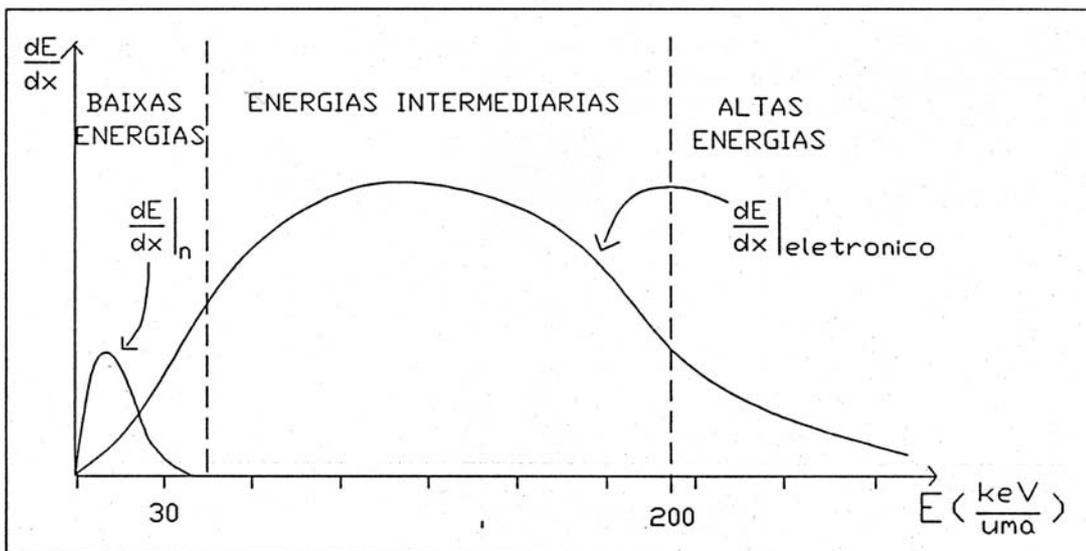


Figura 3.3. Perda de energia Eletrônica e Nuclear como função da energia do íon.

3.1.2.2 Perfil de concentração dos íons implantados

O perfil de concentração em função da profundidade ($c(x)$) dos íons implantados é tipicamente gaussiano, podendo ser caracterizado por um alcance projetado (R_p) e um desvio padrão (ΔR_p), conforme descrito na equação 3.6:

$$c(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi\Delta R_p}} \exp\left[-\left(\frac{x - R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}}\right)^2\right] \quad (3.6)$$

onde Φ é a fluência ou dose de átomos implantados por unidade de área.

O alcance projetado R_p é dependente dos processos físicos de transferência de energia que ocorrem quando os íons incidentes colidem com os átomos da amostra. Durante a implantação, os íons incidentes perdem energia cinética até a completa interrupção de sua trajetória no interior do material. Os eventos colisionais durante a trajetória são sucessivos e ocorrem de maneira estatística. Com isso, ao incidir um feixe de íons com a mesma energia cinética, devido à natureza estatística do processo, diferentes trajetórias serão percorridas pelos projéteis, sendo que alguns serão freados antes que R_p enquanto outros penetrarão mais profundamente na amostra. Logo, de acordo com a equação 3.6, a implantação produzirá um perfil de concentração de átomos centrado em R_p com uma largura de distribuição ΔR_p .

A interação dos íons com a matéria pode ser obtida através de métodos de simulação Monte-Carlo. Um dos programas que utiliza este método é chamado TRIM (*Transport of Ions in Matter*) [61]. A figura 3.4 ilustra a simulação do perfil de implantação dos íons de Ge (120 keV) no interior das amostras SiO₂/Si, obtido através deste programa, na versão SRIM-2003 [62].

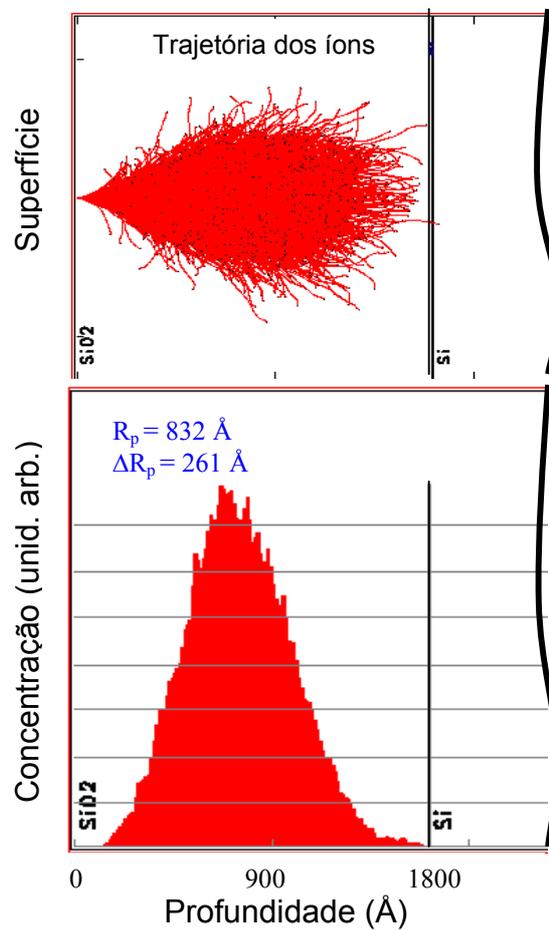


Figura 3.4. Simulação do perfil de implantação do Ge utilizando o programa SRIM [62].

3.1.3 Tratamentos térmicos

Com o objetivo de formar nanopartículas de Ge e Sn no interior dos filmes de SiO₂, após o processo de implantação iônica as amostras foram submetidas a tratamento térmico através da utilização de um forno convencional do tipo mufla, no qual foi introduzido um tubo de quartzo contendo as amostras. Esse tipo de forno possui um sistema de aquecimento formado por um conjunto de resistências, as quais

ficam isoladas da região onde se localiza o tubo de quartzo através de uma parede de tijolos refratários. A temperatura dentro do forno é medida através de um termopar do tipo Cromel-Alumel, o qual está ligado a um controlador de temperatura. Com o objetivo de investigar a evolução estrutural do sistema de nanopartículas, as temperaturas de tratamento térmico variaram de 400 a 1100 °C e os recozimentos foram realizados em atmosfera inerte e em vácuo.

Para os tratamentos realizados em atmosfera inerte, um fluxo de N₂ ultrapuro (99,998 % de pureza) de ≈ 0,5 litros/minuto foi utilizado durante todo o tratamento, sendo iniciado 15 minutos antes da introdução do tubo no forno pré-aquecido, e desligado somente 15 minutos após a retirada do tubo do forno. Esse procedimento foi adotado de modo a evitar a exposição direta das amostras ao ar em temperaturas superiores à ambiente (TA), embora o período de resfriamento das amostras até a TA não tenha ultrapassado 5 minutos. Para os tratamentos térmicos em vácuo, a pressão mantida dentro do tubo foi $p \leq 2 \times 10^{-7}$ mbar, através do uso de um sistema de vácuo com bomba mecânica e turbo-molecular, e uma armadilha de nitrogênio líquido.

Todos os recozimentos (fluxo de N₂ ou vácuo) foram feitos durante um período de 30 minutos, o qual corresponde ao tempo em que o tubo de quartzo contendo as amostras permaneceu dentro do forno (pré-aquecido na temperatura desejada). A queda de temperatura dentro do forno no momento da introdução do tubo foi de ≈ 10 °C. Após essa queda de temperatura, o tempo de subida da temperatura do forno até atingir a temperatura original foi de cerca de 3 minutos. A figura 3.5 ilustra o processo de tratamento térmico em fluxo de N₂ e em vácuo.

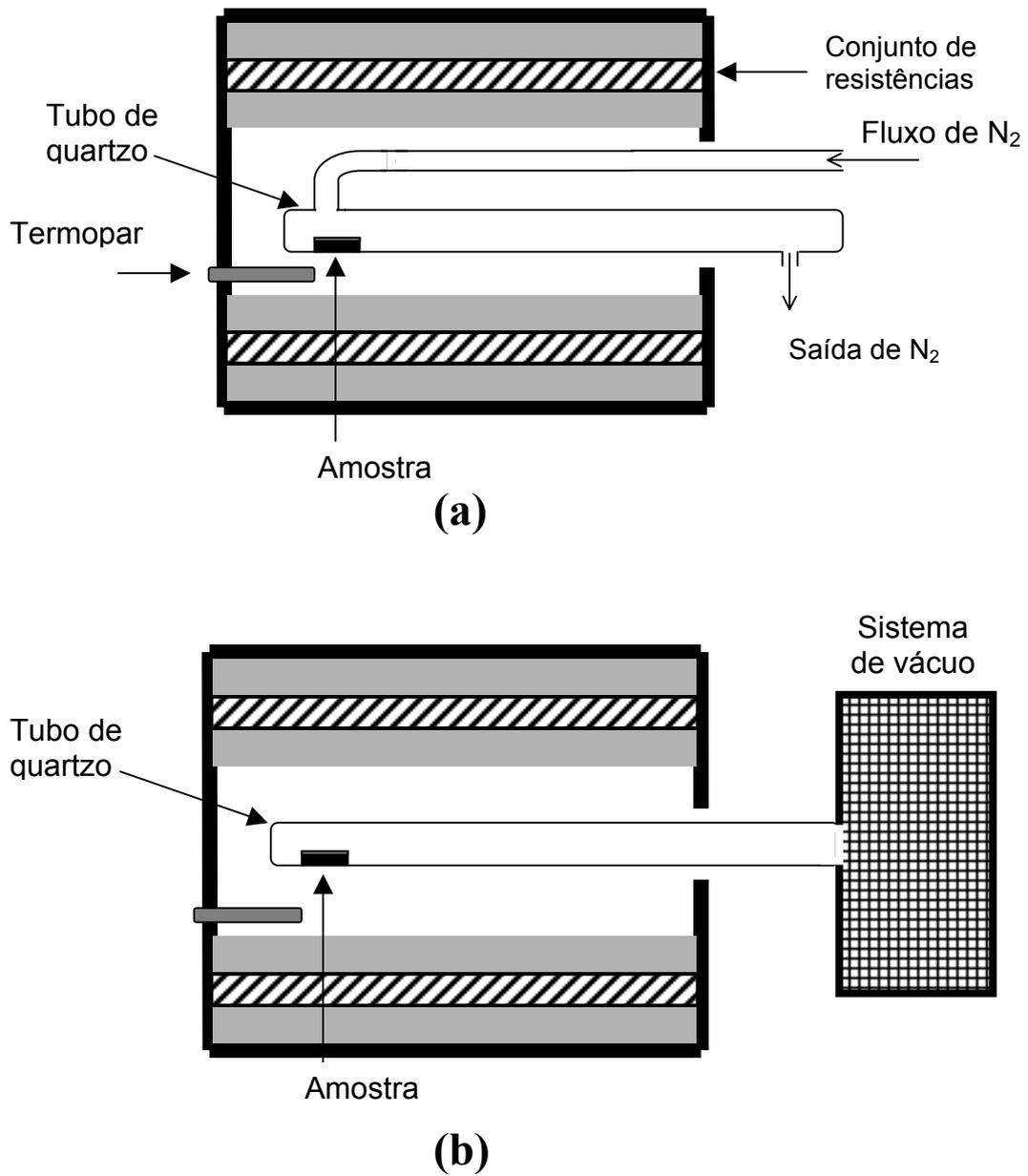


Figura 3.5. Ilustração do sistema de tratamento térmico convencional em fluxo de N₂ (a) e em vácuo (b).

3.2 Técnicas de análise

3.2.1 Retroespalhamento Rutherford (RBS)

As medidas de retroespalhamento Rutherford (RBS, “*Rutherford Backscattering Spectrometry*”) foram realizadas com o objetivo de determinar o perfil de concentração dos átomos de Ge e Sn implantados, em função da profundidade, para diferentes temperaturas de tratamento térmico. Além disso, a espessura das camadas de SiO₂ também foram obtidas. Combinando os resultados de RBS e TEM (conforme veremos no Capítulo 4), conseguimos estimar a fração de átomos implantados presentes em nanopartículas de Ge crescidas no interior do SiO₂. Os espectros de RBS foram adquiridos utilizando um feixe de He⁺ de 900 keV em ângulo rasante de 45°, o que permitiu melhorar a resolução em profundidade da medida, conforme será discutido mais adiante. Foram utilizados dois detectores de barreira de Si com 13 keV de resolução, posicionados a 135° em relação ao feixe de íons, devido ao uso de ângulo rasante na entrada dos íons. A pressão da câmara foi mantida em vácuo de 1x10⁻⁶ Torr. Os espectros obtidos foram normalizados a partir do sinal de íons retroespalhados por uma hélice fina de ferro puro. A hélice gira em velocidade angular constante e atravessa o caminho do feixe periodicamente. Os íons retroespalhados pela hélice são detectados por um sistema independente e contados integralmente dentro de uma janela de energia adequada. Esta contagem é proporcional à corrente do feixe de íons e portanto serve para a normalização de todas as medidas. A figura 3.6 mostra a geometria típica de um experimento de RBS.

A idéia conceitual da técnica é bastante simples. Um feixe monoenergético de íons leves é acelerado contra a amostra a energias relativamente altas (≈ 1 MeV). As partículas podem colidir frontalmente com os átomos que compõem o alvo, porém esses eventos são de baixa probabilidade devido à reduzida dimensão dos núcleos atômicos. As poucas partículas do feixe que colidem quase frontalmente com os átomos do alvo sofrem grandes mudanças em energia e direção, deixando novamente a amostra e eventualmente sendo coletadas em um detector posicionado a um

determinado ângulo em relação ao feixe incidente. A energia com que atingem o detector está relacionada com o tipo de átomo que sofreu a colisão, e com a profundidade que a mesma ocorreu na amostra.

A conversão de um espectro de RBS para distribuições em profundidade na amostra é feita considerando princípios físicos simples. Supondo um feixe de íons com energia E_0 incidindo sobre uma amostra, teremos algumas partículas que sofrerão colisões e serão retroespalhadas devido à interação coulombiana com os átomos do alvo. A razão entre as energias após e antes da colisão define o fator cinemático K :

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0} \quad (3.7)$$

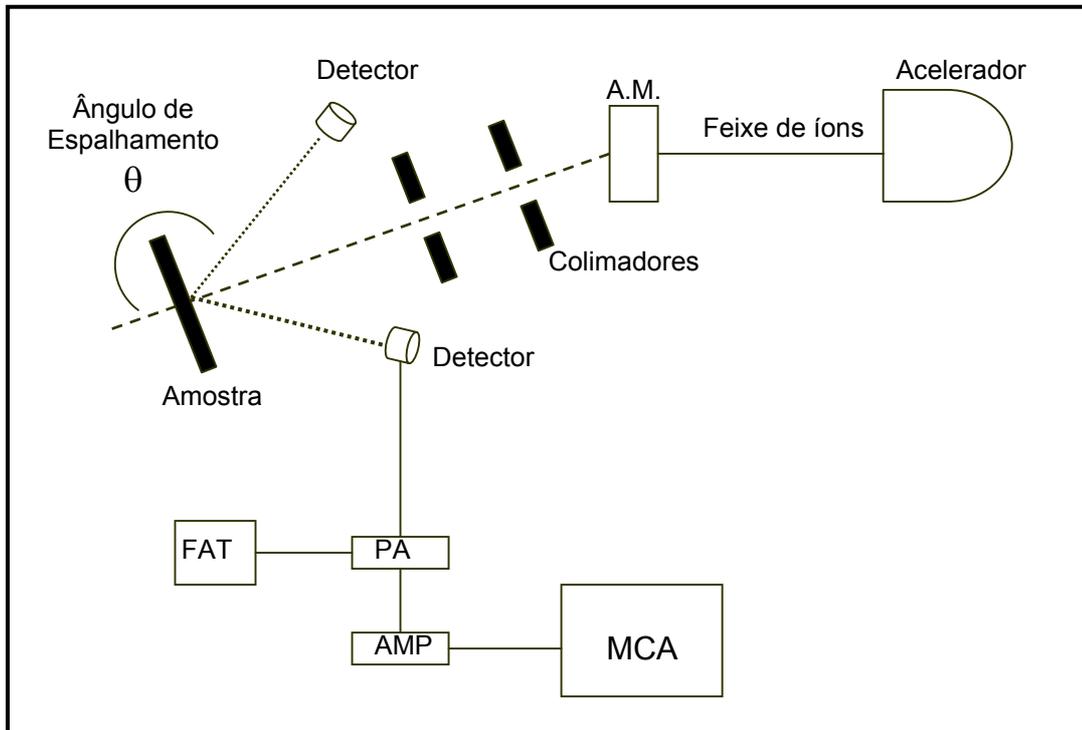


Figura 3.6. Representação esquemática de um experimento de RBS, onde A.M. é o analisador magnético, PA é o pré-amplificador, FAT é a fonte de alta tensão, AMP é o amplificador e MCA é o analisador multicanal (adaptado de [63]).

Supondo-se ainda que as colisões são elásticas, podemos utilizar o princípio da conservação de energia e momentum para definir o fator K como:

$$K(M_1, M_2, \theta) = \left\{ \frac{[1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta]^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right\}^2 \quad (3.8)$$

onde M_1 é a massa atômica do projétil, M_2 a massa atômica do alvo e θ é o ângulo de espalhamento, ou seja, o ângulo entre as direções inicial e final do projétil. A Figura 3.7 ilustra o princípio da técnica RBS, bem como um espectro típico correspondente, para uma amostra de composição $A_m B_n$.

Atualmente existem tabelas que apresentam os valores do fator cinemático K para diversas configurações experimentais, de onde se obtém diretamente a espécie química relacionada com um determinado sinal no espectro de RBS [63, 64]. A frequência

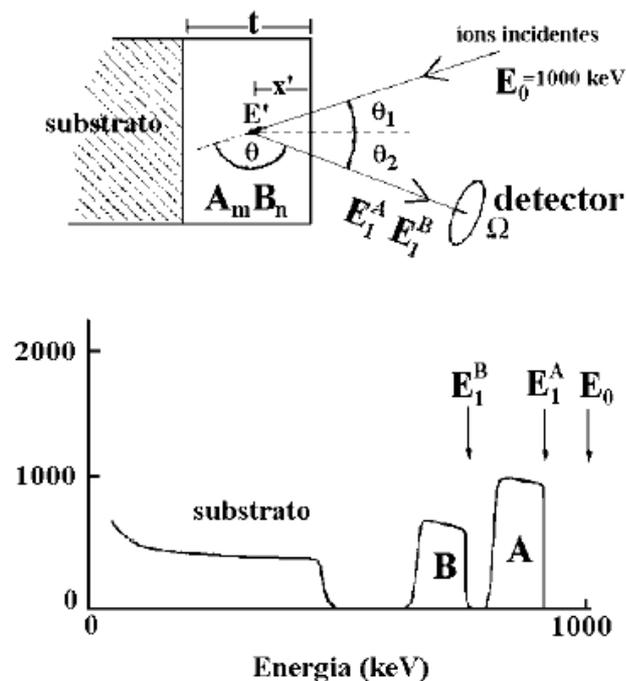


Figura 3.7. Representação esquemática de um experimento de RBS e o espectro típico correspondente, para uma camada de composição $A_m B_n$ sobre um substrato (Adaptado de [64]).

de ocorrência de uma colisão com um átomo da amostra analisada está diretamente relacionada à concentração relativa deste elemento no alvo e com a seção de choque de espalhamento. Logo, o número de contagens obtido durante a aquisição de um espectro fornece informação de natureza quantitativa sobre a composição da amostra. A concentração de uma impureza presente a certa profundidade em uma dada matriz pode ser estimada a partir da altura (em número de contagens) do sinal dessa impureza em relação à altura do sinal da matriz.

A resolução em profundidade da técnica RBS é consequência da perda de energia dos íons incidentes quando os mesmos penetram no alvo. Podemos determinar a profundidade x na amostra a partir do conceito de perda de energia [63], obtendo:

$$\Delta E = KE_0 - E_1 = [S]x \quad (3.9)$$

onde $[S]$ é o fator de perda de energia, que na aproximação de superfície¹ é dado por:

$$[S] = \frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \quad (3.10)$$

Os ângulos θ_1 e θ_2 estão ilustrados na figura 3.7. Em profundidades maiores, onde a distância percorrida pelos íons dentro da amostra é maior, a perda de energia passa a ser considerável e a aproximação de superfície não deve ser utilizada. Em casos assim, pode-se usar a aproximação de energia média [63]. No presente trabalho, como investigamos filmes finos de SiO₂ com espessuras em torno de 200 nm, e os átomos implantados se concentraram dentro do óxido, a aproximação de superfície fornece resultados satisfatórios.

Uma vez que a energia está diretamente relacionada com a profundidade, a resolução em profundidade também está relacionada com a resolução em energia, a qual depende de fatores físicos (flutuações estatísticas na perda de energia-*straggling*)

¹ Para regiões próximas à superfície, a variação relativa da energia ao longo da trajetória de entrada é pequena e, portanto, $(dE/dx)_{entrada}$ é avaliada a E_0 e $(dE/dx)_{saida}$ a KE_0 .

e fatores eletrônicos. Em geral a resolução em profundidade pode ser melhorada através da manipulação dos parâmetros experimentais, tais como energia do feixe e ângulo de incidência dos íons (ver equações 3.9 e 3.10). Nas condições utilizadas no presente estudo, a resolução em profundidade é de cerca de 13 keV.

3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi uma importante ferramenta de caracterização utilizada nesta tese. Através de sua utilização, foi possível obter várias informações sobre as propriedades estruturais dos nanocristais de Ge e Sn formados no interior das camadas de SiO₂. As análises foram realizadas no microscópio JEOL-2010 de 200 kV do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. Parte dos resultados referentes à formação de ilhas de β-Sn na interface SiO₂/Si(100) (ver Capítulo 5), foram obtidos no microscópio de 300 kV do Centro Atômico Bariloche-Argentina, em trabalho de colaboração com pesquisadores daquele centro.

3.2.2.1 Funcionamento de um microscópio TEM

Em um microscópio TEM uma amostra fina é iluminada com um feixe de elétrons de densidade de corrente uniforme, a fim de se obter imagens de estrutura microscópica, ou da própria estrutura cristalina, a partir do feixe transmitido [65]. Quanto à formação de imagem de uma rede cristalina, resultados ótimos são obtidos com um TEM operando na faixa de energia de 200 a 300 kV. Um esquema básico do funcionamento de um microscópio TEM está ilustrado na Figura 3.8.

Um feixe de elétrons é emitido de um canhão eletrônico por emissão termiônica ou por emissão de campo, e acelerado no tubo de alta tensão (200 kV no microscópio JEOL-2010). Após isso, um conjunto de lentes eletromagnéticas e uma abertura

(ambas denominadas condensadoras) permite o controle da área de iluminação pelo feixe na amostra, bem como do ângulo de convergência do feixe sobre a mesma.

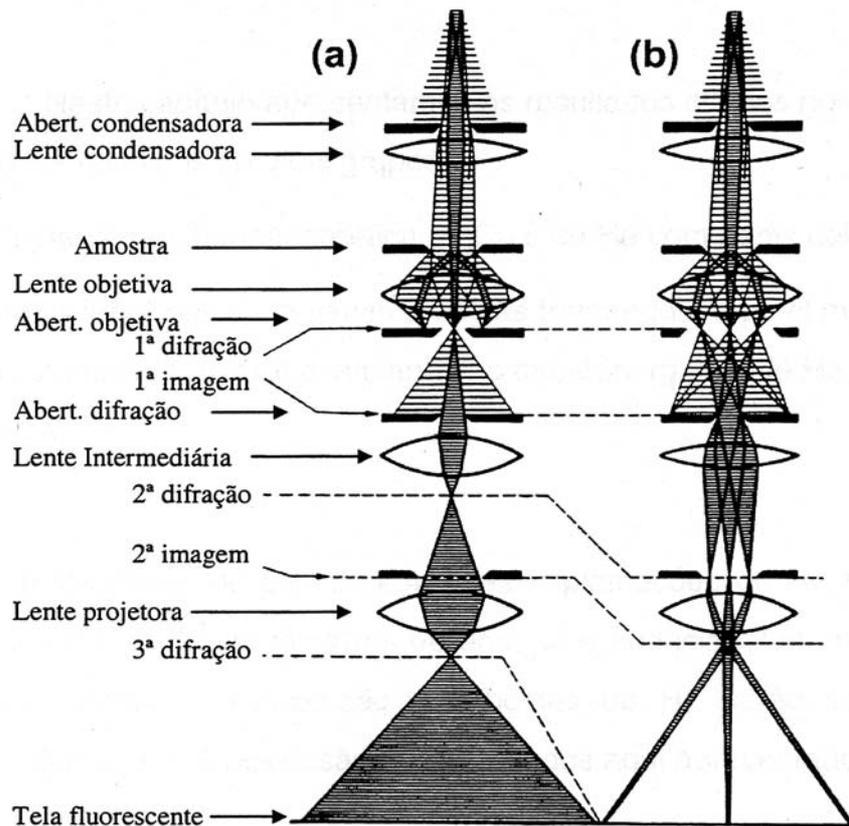


Figura 3.8. Representação esquemática da formação de imagem (a) e difração (b) em um microscópio TEM. (Adaptado de [65]).

Abaixo da amostra está localizada a lente objetiva, cuja função principal é a formação da primeira imagem intermediária. Um padrão de difração (1ª difração) é criado no plano focal posterior (BFP – *back focal plane*) da lente objetiva. Para obtenção do modo imagem, a abertura da objetiva é inserida de modo que somente um feixe de interesse seja transmitido, levando ao aumento de contraste. No modo difração, a abertura da objetiva é retirada e introduz-se a abertura para difração (SAD

– *selected area diffraction*) no plano da primeira imagem. Com essa abertura, pode-se selecionar os feixes provenientes da região de interesse na amostra para a formação do padrão de difração. A imagem é formada por lentes denominada intermediária e projetora, que reproduzem e magnificam a distribuição de intensidade do feixe de elétrons após a sua transmissão pela amostra sobre uma tela fluorescente. Esta imagem pode ainda ser gravada por exposição direta de uma emulsão fotográfica a esse feixe, ou digitalizada por câmera CCD.

3.2.2.2 Conceitos gerais

O microscópio TEM pode fornecer uma alta resolução em imagem, uma vez que os elétrons apresentam comprimentos de onda extremamente pequenos em comparação com outras formas de radiação (luz, raio-x, neutrons, etc...). O comprimento de onda (λ) dos elétrons por sua vez dependerá da tensão de operação do equipamento, sendo que, para um microscópio operando em 200 kV, teremos $\lambda = 0,0251 \text{ \AA}$. A resolução de ponto em um microscópio moderno está entre 1 e 2 \AA .

As informações obtidas sobre as propriedades estruturais dos materiais resultam dos processos de espalhamento que ocorrem quando os elétrons atravessam a amostras. Duas formas de espalhamento podem ocorrer: elástico e inelástico. Os espalhamentos elásticos, que são resultantes da interação dos elétrons com o potencial coulombiano efetivo dos núcleos dos átomos que compõem a amostra, não envolvem perda de energia, podendo ser coerentes ou incoerentes. Já durante os espalhamentos inelásticos, ocorre perda de energia, que se dá devido à interação do feixe de elétrons com os elétrons da amostras. A figura 3.9 ilustra os processos de espalhamento que ocorrem quando os elétrons passam pela amostra.

Os espalhamentos elásticos são os responsáveis pelo padrão de difração obtido por microscopia TEM. Portanto, se os centros de espalhamento na amostra estiverem arranjados de uma maneira ordenada, como em um cristal, o espalhamento será coerente e o padrão de difração apresentará pontos luminosos (“*spots*” de difração) ordenados. As características deste padrão de difração permitirão obter informações

cristalográficas sobre o material, como por exemplo o parâmetro de rede. Se a amostra for constituída de um material amorfo, ou seja, sem ordem cristalina de longo alcance, o padrão de difração apresenta uma estrutura de anéis.

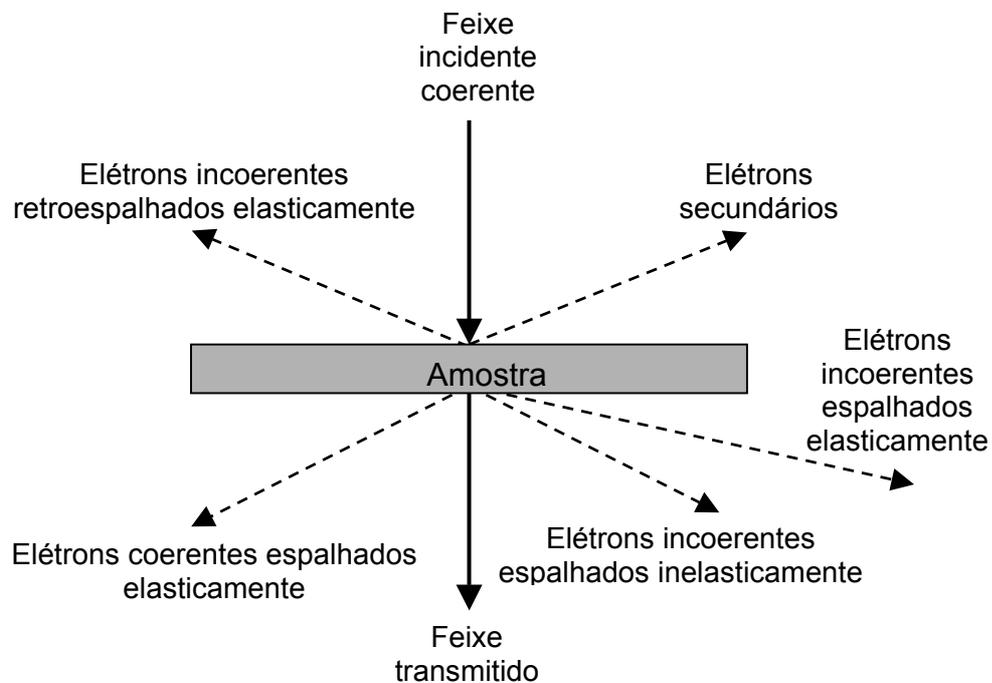


Figura 3.9. Ilustração dos processos de espalhamento de elétrons que ocorrem quando o feixe de elétrons de um microscópio atravessa uma amostra fina.

A imagem também está relacionada aos espalhamentos elásticos, sendo formada a partir do contraste (diferença de intensidade) resultante da interação entre os feixes transmitido e espalhado. Quando a imagem é formada majoritariamente pelo feixe transmitido, denomina-se imagem de campo claro (*BF-bright field*). Por outro lado, se a formação de imagem se dá através da escolha de um feixe difratado em especial, tem-se uma imagem de campo escuro (*DF-dark field*).

A utilização de cada tipo de imagem e contraste dependerá da informação que se deseja obter do material. A formação de imagens a partir do chamado *contraste de difração* é resultante de espalhamentos mais ou menos intensos que ocorrem devido às características da amostra. Regiões mais espessas, por exemplo, espalham mais o feixe do que regiões mais finas, e elementos com maior número atômico espalham mais do

que elementos com número atômico menor. Com isso, neste tipo de contraste, se os feixes espalhados são barrados pela abertura da objetiva, a região da amostra que espalha mais o feixe, e que por isso apresenta uma componente transmitida menos intensa, aparece como uma região mais escura na imagem final formada.

Quando somente a componente do feixe de elétrons espalhada a grandes ângulos é bloqueada pela abertura, temos o *contraste de fase*. Neste tipo de contraste, a fração do feixe espalhado que passa pela abertura pode se recombinar com a componente transmitida, porém apresentando uma diferença de fase de $\pi/2$ em relação ao feixe transmitido. Uma mudança adicional de fase, através da mudança do foco da imagem, produz uma diferença de fase positiva (*overfocus*) ou negativa (*underfocus*), dependendo da soma vetorial entre as amplitudes das ondas transmitida e espalhada, conforme ilustrado na figura 3.10.

No presente trabalho as imagens das nanopartículas de Ge e Sn foram obtidas por contraste de difração, somada à condição de *underfocus*. Isto foi possível devido à diferença de número atômico entre os átomos de Ge e Sn e os átomos que compõem a matriz (Si e O), e também devido à diferença de estrutura cristalina entre os nanocristais e a matriz de SiO₂ (amorfa). Além disso, para as imagens em alta resolução utilizou-se o contraste de fase em condição de *underfocus*, tornando possível à observação dos planos de rede dos nanocristais de Ge e Sn. Maiores detalhes sobre a técnica de TEM podem ser encontradas nas Refs. [65-68].

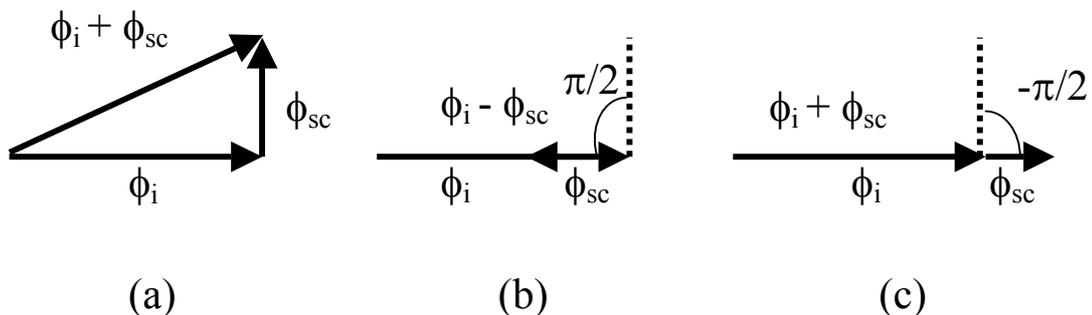


Figura 3.10. (a) Adição vetorial da amplitude da onda incidente ϕ_i com a onda espalhada ϕ_{sc} defasada de $\pi/2$; (b) Contraste de fase positivo (*overfocus*) produzido por uma defasagem adicional de $\pi/2$ em ϕ_{sc} ; (c) Contraste de fase negativo (*underfocus*) produzido por uma defasagem adicional de $-\pi/2$ em ϕ_{sc} .

3.2.2.3 Amostras para TEM

Conforme vimos anteriormente, a formação de imagem no microscópio TEM se dá através dos processos de espalhamento que ocorrem quando os elétrons atravessam a amostra. Dessa forma, a amostra deve ser muito fina, tipicamente da ordem de alguns micrômetros. Por isso técnicas especiais de preparação de amostras são indispensáveis.

As amostras utilizadas para as análises de TEM podem ser preparadas basicamente em duas geometrias: seção planar e seção transversal. Na geometria em seção planar, a incidência do feixe de elétrons é perpendicular à superfície da amostra, enquanto para a geometria em seção transversal o feixe é paralelo a superfície, de tal maneira que a região de análise seja exatamente a seção transversal da amostra.

Vários processos mecânicos, os quais não discutiremos aqui, envolvem a preparação destas amostras, de tal forma que, no final de todos os procedimentos, a amostra seja um disco de 3 mm de diâmetro com a parte central tendo uma espessura típica de 5 a 10 μm . Finalmente, a amostra é então perfurada no centro através de um sistema de afinamento iônico (*ion-milling*), por meio de duas fontes de íons de Ar que bombardeiam o alvo, até a produção de um furo diminuto. As regiões de interesse na amostra serão as bordas do furo, as quais são tão finas que permitem que os elétrons sejam transmitidos.

Além do método convencional de preparação, outro procedimento também foi utilizado para a preparação de amostras de geometria em seção planar. Neste tipo de amostra, ao invés de utilizarmos o afinamento iônico, a camada de SiO_2 (180 nm) implantada foi mantida intacta na região central, enquanto que o substrato de Si foi completamente removido nesta região através do uso de uma solução de KOH. A amostra foi mantida nesta solução por 2 horas em uma temperatura de 60 °C, sendo que a superfície do SiO_2 foi colada em um suporte de vidro para evitar que parte do óxido também fosse removida, embora em uma taxa menor que o Si [69]. A figura 3.11 ilustra a geometria das amostras utilizadas no presente trabalho.

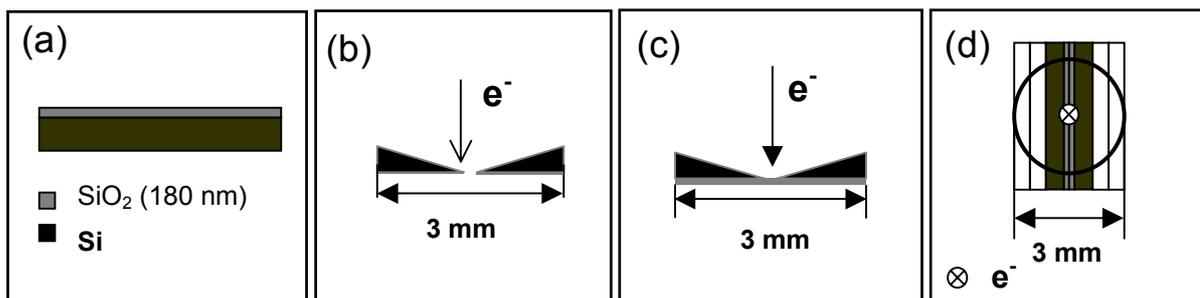


Figura 3.11. (a) Amostra de SiO₂/Si; (b) Vista lateral de uma amostra convencional de geometria de seção planar, (c) Amostra em seção planar preparada com solução de KOH; (d) Vista superior de uma amostra em geometria de seção transversal, onde as camadas centrais são as amostras de SiO₂/Si implantadas.

3.2.3 Fotoluminescência (PL) e excitação de PL

3.2.3.1 Montagem experimental

As medidas de PL e excitação de PL (PLE) foram realizadas em temperatura ambiente usando um sistema convencional de medida, onde a excitação foi feita com lâmpada de Xe. A representação esquemática do equipamento é dada na figura 3.12.

Para os experimentos de PL, a luz proveniente da lâmpada incide no monocromador-1, onde o comprimento de onda de excitação desejado é selecionado. Após isso, o feixe de luz monocromática deixa o monocromador, incidindo diretamente sobre a amostra. Com isso, a amostra sofre excitação e emite o sinal de PL que é captado pelo monocromador-2, o qual faz uma varredura em uma região espectral pré-determinada. O sinal é detectado por uma fotomultiplicadora que envia um sinal para um controlador, que por sua vez está conectado a um computador, onde a aquisição de dados é feita.

Para o caso dos experimentos de PLE, o monocromador-2 é fixo no comprimento de onda de pico do sinal de emissão PL, enquanto o monocromador-1 realiza uma varredura em comprimento de onda de excitação, obtendo assim um espectro que fornece as bandas de excitação da PL. Portanto, medidas de PL e PLE permitem obter

informações sobre as propriedades dos níveis de energia do material que compõe a amostra.

No presente estudo, o comprimento de onda de excitação utilizado foi de 240 nm (5,17 eV). Todos os espectros foram corrigidos com relação ao espectro da lâmpada de Xe, sensibilidade da fotomultiplicadora e efeitos de interferência. Parte dos resultados de PL para as amostras pré-irradiadas com diferentes íons e implantadas com íons de Ge foram obtidos no Forschungszentrum Rossendorf eV.- Dresden. Já os resultados de PL para o sistema Sn-SiO₂, foram obtidos no equipamento de luminescência recentemente implementado no Lab. de implantação Iônica da UFRGS.

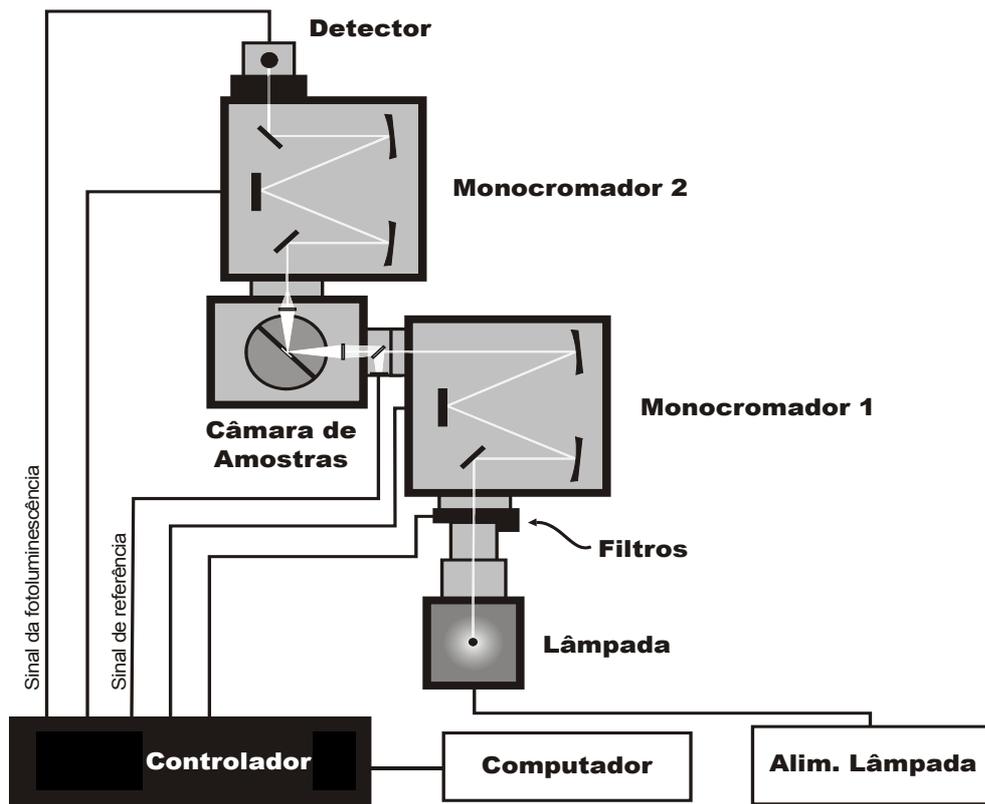


Figura 3.12. Esquema básico do equipamento utilizado nas medidas de PL.²

² Figura desenvolvida por R. Palmieri (Lab. μ Eletrônica, IF-UFRGS)

3.2.3.2 Conceitos gerais

A medida de PL consiste na absorção de energia pela matéria e sua re-emissão como radiação. No caso de óxidos como o SiO_2 , a radiação pode ser emitida pela relaxação de centros luminescentes excitados, geralmente formados por defeitos isolados formados na matriz. Já em materiais semicondutores, o processo ocorre através da criação de um éxciton (par elétron-buraco) entre as bandas de condução e valência. A seguir, faremos uma breve descrição do fenômeno de luminescência, focando nos processos de emissão de luz presentes nos dois tipos de materiais comentados acima.

Conforme apresentado no Cap. 2, centros deficientes em oxigênio (ODCs) formados no interior do óxido de silício são defeitos opticamente ativos que atuam como “moléculas” luminescentes isoladas. A origem da luminescência nestes centros é devido à processos de transição eletrônica iniciados pela absorção de fótons, conforme ilustrado na figura 3.13.

Vários processos de excitação e de-excitação ocorrem entre estados singletos (S_0, S_1, \dots) e tripletos (T_1, T_2, \dots). Porém, de acordo com a regra de Kasha para espectroscopia do estado tripleto [70], o nível emissor para uma dada multiplicidade de spin (singlete ou tripleto) será o menor nível excitado daquela multiplicidade. Logo, transições para estados de mesma multiplicidade de spin mas de energias diferentes, como a transição $S_2 \rightarrow S_1$ por exemplo, ocorrem devido à relaxação via processos vibracionais, não apresentando característica radiativa. Por outro lado, processos de relaxação do tipo $S_1 \rightarrow S_0$ e $T_1 \rightarrow S_0$ apresentam propriedade radiativa, levando à geração de luminescência. As características específicas de cada transição eletrônica, bem como a natureza do processo de absorção e decaimento (radiativo ou não-radiativo), não serão discutidas em detalhe aqui. Para uma leitura mais detalhada sugerimos as Refs. [27,47,48,70].

Já em um material semicondutor, através de excitação com uma fonte de luz, elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução, criando pares elétron-buraco (éxcitons). No caso de pontos quânticos de elementos semicondutores, estes pares são excitados diretamente em níveis discretos, ou acima dos níveis

discretos. A recombinação do par elétron-buraco confinado levará à emissão de fótons. A figura 3.14 ilustra de forma simplificada este processo. Mais detalhes estão podem ser encontrados em [71-74].

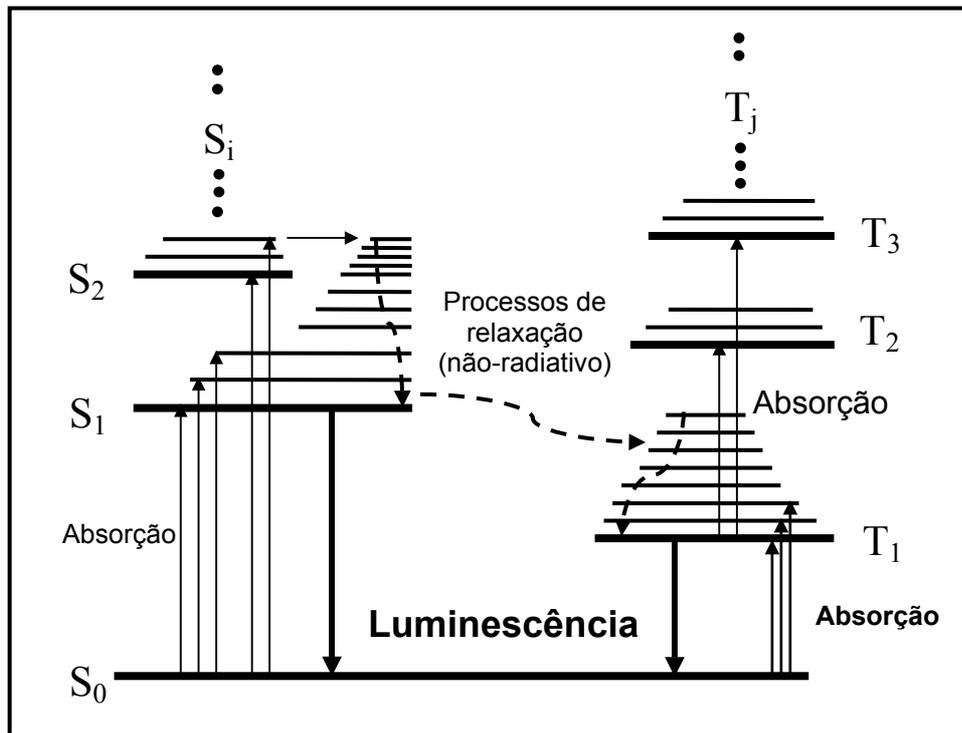


Figura 3.13. Diagrama geral de energia de um defeito opticamente ativo, mostrando os possíveis processos de transição eletrônica iniciada pela absorção de fótons. Adaptado de [70].

3.2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma ferramenta de grande utilidade na investigação da estrutura de materiais em escala nanométrica. A partir das características de um espectro Raman, informações tais como tensionamento de rede em sistemas $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, e estrutura e tamanho de pontos quânticos semicondutores, podem ser obtidas [75,76].

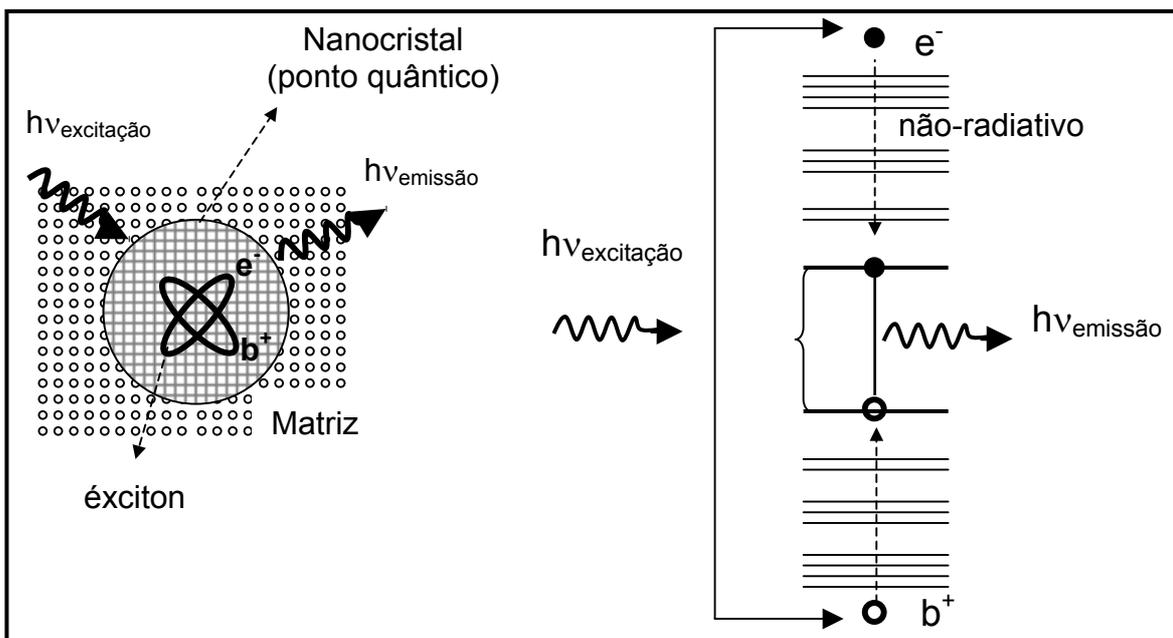


Figura 3.14. Ilustração do processo de recombinação elétron (e^-)–buraco (b^+) nos níveis de energia de um nanocristal, levando à emissão de PL. Adaptado de [73,74].

Na presente tese, medidas de Raman ressonante na configuração de retroespalhamento (*backscattering*), foram realizadas nas amostras de SiO_2/Si (100) implantadas com Ge. Os experimentos foram feitos no laboratório do grupo de propriedades ópticas (GPO) do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP, utilizando um laser de Argônio ajustado em uma potência de 17 mW e em comprimento de onda de excitação de 514 nm (verde). Para a focalização da luz incidente e espalhada, utiliza-se a lente de um microscópio, fazendo com que o feixe incidente tenha cerca de 10 μm de diâmetro. A principal vantagem desta focalização é o ganho obtido na relação sinal/ruído. A luz espalhada é então coletada e conduzida a um monocromador. A detecção é feita através de um sistema bidimensional de detectores refrigerados a N_2 líquido, o que possibilita a aquisição de uma grande região espectral de uma só vez. O espectro adquirido abrangeu a região de número de onda de 100 a 750 cm^{-1} .

O sinal de espalhamento Raman proveniente do substrato de Si apresenta um pico intenso localizado em 521 cm^{-1} , proveniente do modo óptico Si–Si, e outro em torno de 300 cm^{-1} . Este último, que é devido à contribuição de fônons dobrados (*two-phonon*

peak) ao espectro, reflete a combinação da densidade de estados para os fônons [75,76], e está localizado na mesma região onde se observa o pico do modo óptico Ge–Ge (301 cm^{-1}), que por sua vez está relacionado à formação de nanoestruturas de Ge no interior do SiO_2 [77,78].

No caso das amostras estudadas no presente trabalho, a concentração de Ge implantada no SiO_2 é baixa (3 at.%), fazendo com que o sinal Raman proveniente do Ge não seja intenso. Dessa forma, para minimizar a sobreposição do sinal do Si localizado em torno de 300 cm^{-1} ao pico Ge–Ge, e com isso eliminar a possibilidade de interpretação errada dos espectros, duas soluções foram empregadas. A primeira delas foi medir os espectros em condição de ressonância, uma vez a dependência com a energia do fóton de excitação é diferente para o Ge e o Si. No caso do Ge, existe uma ressonância na seção de choque Raman do modo óptico Ge–Ge em $\approx 2,4\text{ eV}$. Logo, o comprimento de onda de 514 nm ($E = 2,4\text{ eV}$), utilizado nas medidas, corresponde à energia dessa ressonância, o que garantiu uma maximização na intensidade do pico proveniente do Ge. A segunda solução adotada foi fazer uso da dependência que o pico de fônons dobrados do Si apresenta com a polarização. Fazendo com que o feixe de laser passasse por um polarizador antes de incidir sobre a lente do microscópio que o focaliza sobre a amostra, foi possível escolher uma polarização, em relação à orientação cristalográfica do Si, que levou ao cancelamento do sinal do Si localizado em torno de 300 cm^{-1} .

Características específicas sobre a espectroscopia Raman e seu uso no estudo de propriedades óticas e estruturais de nanocristais semicondutores não serão discutidos aqui. Para uma revisão mais detalhada sobre este assunto sugerimos ao leitor as Refs. [75-78] bem como aquelas contidas em cada uma.

Capítulo 4

Nanoestruturas de Ge em camadas de SiO₂

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais das amostras de SiO₂/Si(100) implantadas com íons de Ge. A formação de nanocristais de Ge foi estudada em função de tratamentos térmicos em ambiente de N₂. Os resultados obtidos foram correlacionados com as propriedades de luminescência das amostras, sendo feita uma discussão sobre os mecanismos atômicos envolvidos no processo de crescimento dos nanocristais de Ge, e seus efeitos na criação de centros luminescentes no interior do óxido, os quais são responsáveis pela emissão de luz nas regiões espectrais do azul-violeta e ultravioleta. Também serão apresentados aqui os resultados referentes às amostras irradiadas com íons de He, Si, Kr e Au, antes da implantação do Ge. Esses íons foram escolhidos de tal forma que a transferência de energia (que se dá durante a passagem dos íons pelo filme de SiO₂) ocorra através de processos predominantemente eletrônicos (He, Si), nucleares (Au), ou de caráter balanceado (Kr). O objetivo dos experimentos de pré-irradiação foi investigar o efeito de memória que os danos criados pela irradiação apresentam sobre as propriedades estruturais e luminescentes das amostras de SiO₂/Si(100) implantadas com íons de Ge, uma vez que o próprio Ge também cria danos durante o processo de implantação.

4.1 Resultados

4.1.1 Camadas de SiO₂ implantadas com íons de Ge

4.1.1.1 Propriedades de Luminescência

A figura 4.1 apresenta os espectros de fotoluminescência (PL) das camadas de SiO₂ implantadas com Ge e tratadas termicamente em ambiente de N₂ a diferentes temperaturas. Esses espectros foram obtidos com fótons de excitação em energia de

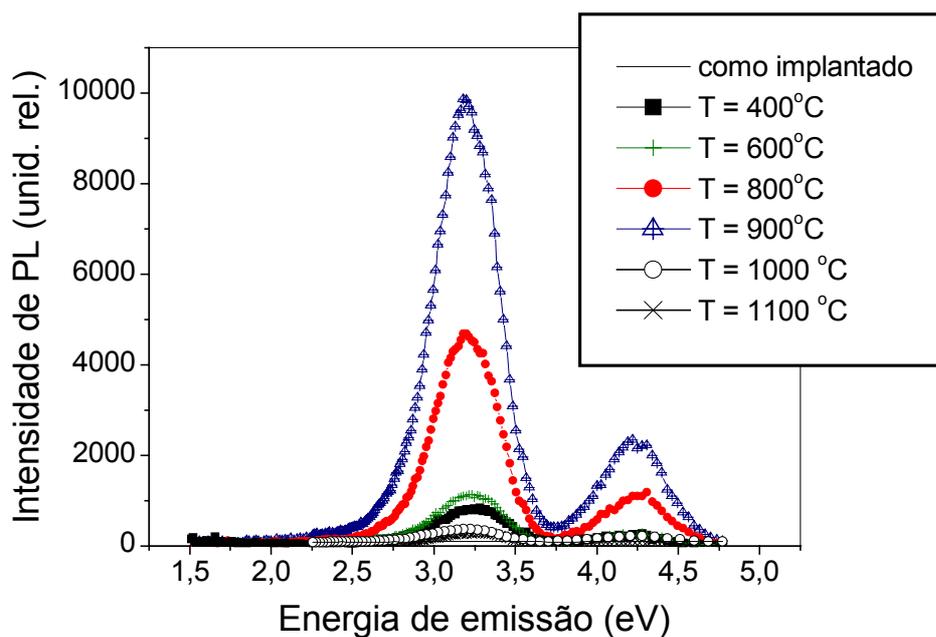


Figura 4.1. Espectros de PL das camadas de SiO₂ implantadas com Ge e sem tratamento térmico (*como implantado*), e tratadas em atmosfera de N₂ a diferentes temperaturas durante 30 minutos.

5,17 eV ($\lambda = 240$ nm), provenientes de uma lâmpada de Xe. A região espectral varrida pelo monocromador que detecta o sinal de PL variou de 1,5 eV ($\lambda = 830$ nm) a aproximadamente 4,7 eV ($\lambda = 260$ nm). A amostra implantada com Ge e que não foi submetida a tratamento térmico não apresentou emissão de PL. No entanto, para aquelas tratadas termicamente a partir de 400 °C, bandas de emissão de PL são observadas na região do azul-violeta e do UV, com energias de pico em torno de 3,2 e 4,2 eV, respectivamente. A intensidade de PL de ambas as bandas aumenta com a temperatura de tratamento térmico. Para a banda de PL no azul-violeta, que é mais intensa do que aquela localizada no UV, a máxima intensidade de emissão ocorre para a temperatura de tratamento térmico de 900 °C, sendo essa intensidade aproximadamente 12 vezes maior do que para a amostra tratada a 400 °C. Para $T > 900$ °C, um forte decréscimo na intensidade de PL é observado para as duas bandas de emissão. Por outro lado, as energias de emissão das duas bandas bem como a largura a meia altura (FWHM), que é cerca de 0,4 eV para cada uma delas, não sofrem alterações significativas com a variação da temperatura de tratamento térmico.

Os espectros de excitação de PL estão mostrados na figura 4.2. Conforme vimos no capítulo anterior, a aquisição destes espectros foi realizada através da varredura em comprimento de onda de excitação, enquanto o monocromador de saída, onde o sinal de PL é detectado, é mantido no comprimento de onda de pico das bandas de emissão no azul-violeta (3,2 eV) e no UV (4,2 eV). Logo, de acordo com o gráfico, podemos ver que ambas emissões apresentam picos de excitação em torno de 5,1 eV, sendo que a emissão de PL no azul-violeta apresenta uma segunda região de excitação em $\approx 3,7$ eV, a qual é cerca de 300 vezes menos intensa do que a banda de excitação localizada em 5,1 eV.

De maneira similar à emissão, a intensidade das bandas de excitação aumenta com a temperatura de tratamento térmico até 900 °C, sofrendo no entanto um intenso decréscimo (cerca de um fator 30) para as temperaturas superiores a essa. Além disso, as energias de excitação também permanecem inalteradas para diferentes temperaturas de tratamento térmico. A tabela 4.1 sumariza as características da emissão de PL

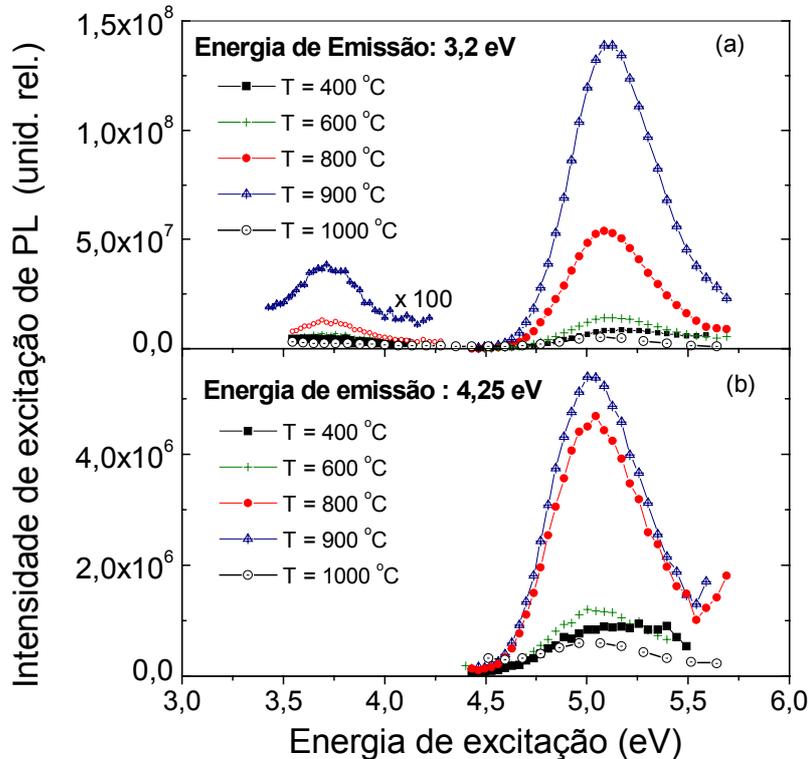


Figura 4.2. Espectros de excitação de PL das camadas de SiO₂ implantadas com Ge, e tratadas em atmosfera de N₂ a diferentes temperaturas, para a emissão no azul-violeta (a) e no UV (b).

na região espectral do azul-violeta, em função das diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Valores para a emissão de PL no azul-violeta					
Temperatura (°C)	Intensidade de pico I (unid. rel.)	$I/I_{400^\circ C}$	Pico de emissão (eV)	FWHM da emissão (eV)	Pico de excitação (eV)
400	812	1,0	3,22	0,48	$\approx 5,16$; $\approx 3,71$
600	1130	1,4	3,21	0,45	$\approx 5,12$; $\approx 3,74$
800	4660	5,7	3,19	0,45	5,10 ; 3,72
900	9760	12,0	3,19	0,44	5,11 ; 3,73
1000	362	0,44	3,19	0,49	$\approx 5,12$; $\approx 3,76$
1100	294	0,36	3,22	0,47	$\approx 5,13$; $\approx 3,74$

Tabela 4.1. Resultados experimentais para a banda de emissão de PL no azul-violeta. Os valores foram obtidos a partir dos espectros de emissão e excitação apresentados nas Figs. 4.1 e 4.2 (a).

Os resultados experimentais mostram que a variação da temperatura de tratamento térmico apresenta forte influência sobre as propriedades de luminescência das camadas de SiO₂ implantadas com Ge. Em especial, observou-se que para a emissão de PL no azul-violeta, a intensidade de emissão aumentou de um fator 12 de 400 para 900 °C, decrescendo drasticamente para as temperaturas de 1000 e 1100 °C. Por outro lado, a variação da temperatura não altera de maneira significativa o valor das energias de emissão e excitação das bandas de PL. Portanto, com o objetivo de entender esse comportamento, a investigação da evolução estrutural do sistema Ge–SiO₂/Si em função da temperatura foi realizada. Os resultados, que serão apresentados na próxima seção, ajudarão a entender como o crescimento das nanoestruturas de Ge está

vinculado à formação de centros emissores de luz no interior do óxido e, conseqüentemente, com as propriedades de luminescência do material.

4.1.1.2 Propriedades estruturais

A figura 4.3 mostra micrografias em geometria de seção transversal onde se pode observar o filme de SiO₂ contendo nanopartículas de Ge, bem como a superfície e a interface com o substrato de Si. Espectros de RBS descrevendo a concentração de Ge em função da profundidade foram superpostos às micrografias. Estas figuras mostram claramente que, com o aumento da temperatura, ocorre um crescimento do tamanho das nanopartículas. Para as amostras tratadas termicamente a 400 °C [Fig. 4.3(a)], por exemplo, o diâmetro médio da distribuição de nanopartículas é $\langle\phi\rangle = 2,2$ nm com um desvio padrão $\sigma = 0,5$ nm. Contrastando com outros resultados da literatura [4,5,55], onde a formação de nanopartículas cristalinas foi observada somente em temperaturas ≥ 800 °C, nanopartículas em fase cristalina já são visíveis após tratamento a 400 °C, conforme ilustra o detalhe da Fig. 4.3(a). Para a amostra tratada termicamente a 900 °C [Fig. 4.3 (b)], o diâmetro médio é $\langle\phi\rangle = 5,6$ nm com $\sigma = 1,7$ nm, e para 1100 °C [Fig. 4.3 (c)], $\langle\phi\rangle = 7,6$ nm com $\sigma = 1,5$ nm. Todos estes valores foram obtidos considerando uma população de ≈ 300 nanopartículas.

Juntamente com o seu crescimento, o aumento da temperatura leva a um estreitamento da distribuição de nanopartículas, pois se observa que as nanopartículas inicialmente distribuídas mais próximas da superfície e da interface desaparecem, à medida que aquelas localizadas no centro do filme de SiO₂ aumentam em tamanho. O perfil de concentração de Ge, obtido por RBS, também se torna mais estreito, apresentando seu pico na região onde a distribuição de nanopartículas se forma. Além disso, os resultados de RBS mostram que a concentração total de Ge implantado se conserva para todas as temperaturas, isto é, átomos de Ge não deixam a amostra durante o processo de tratamento térmico. Entretanto, para temperaturas ≥ 900 °C, parte dos átomos de Ge migra para a região da interface SiO₂/Si. Em 900 °C, uma

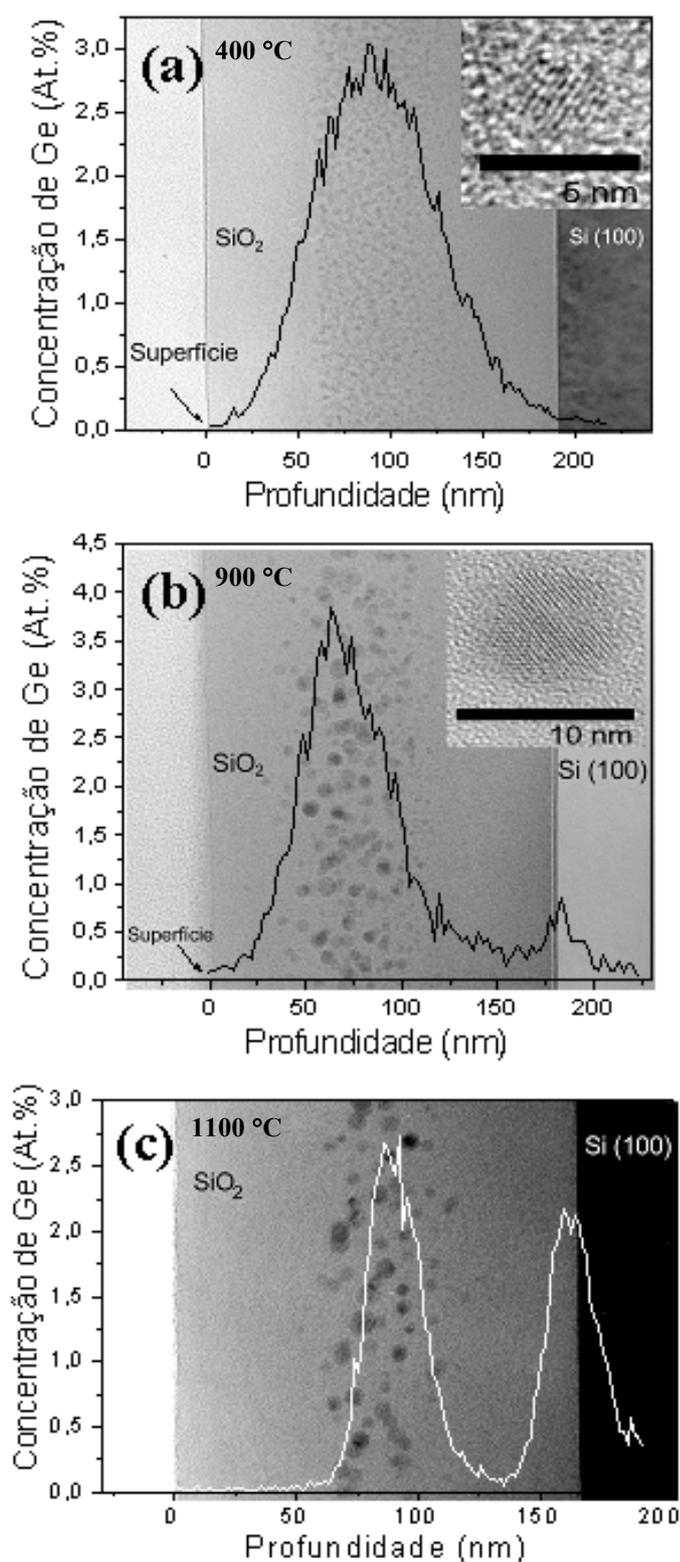


Figura 4.3. Imagens em seção transversal de nanopartículas de Ge em SiO₂, formadas após tratamento térmico em atmosfera de N₂ durante 30 minutos, nas temperaturas de 400 °C **(a)**, 900 °C **(b)**, e 1100 °C **(c)**. Os detalhes mostram imagens de nanopartículas cristalinas, obtidas em condições de alta resolução. As linhas sólidas mostram os perfis de concentração-profundidade dos átomos de Ge, obtidos por análises de RBS.

pequena fração se concentra nesta região ($\approx 3\%$ da dose total implantada), conforme mostra a Fig. 4.3(b). Já para as temperaturas de 1000, e 1100 °C [Fig. 4.3(c)], essa fração corresponde a 40 e 45 % da dose total implantada, respectivamente. Observações de TEM na interface não detectaram a formação de nanopartículas nesta região.

De acordo com a discussão apresentada no Cap. 1, durante o crescimento dos nanocristais em função da temperatura, espera-se uma redução na concentração de Ge em solução. Com o objetivo de testar este conceito, uma estimativa da concentração de átomos de Ge presentes em nanopartículas observáveis por TEM ($\phi > 0,8$ nm) foi feita. Para isso, observações de TEM em geometria de seção planar foram realizadas, o que permitiu obter a concentração de nanopartículas por unidade de área. A fig. 4.4 mostra uma imagem deste tipo para as amostras tratadas termicamente a 900 °C. Aqui deve ser ressaltado que as imagens foram obtidas para as amostras preparadas com solução de KOH [ver seção 3.2.2.3 do Cap. 3], onde a camada de SiO₂, e conseqüentemente os nanocristais de Ge, não são removidos, garantindo que a densidade areal de nanopartículas seja obtida com a totalidade de nanopartículas formadas na camada de óxido.

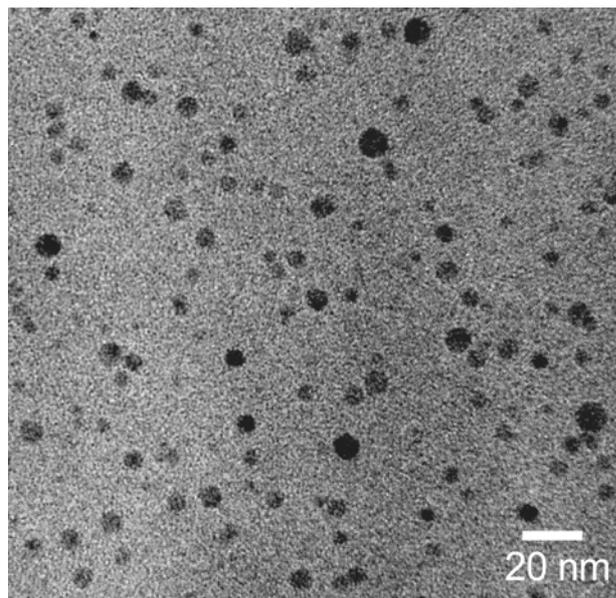


Figura 4.4. Imagem em seção planar das nanopartículas de Ge formadas no SiO₂ após tratamento térmico em atmosfera de N₂ a 900 °C.

Além da densidade areal, as imagens em seção planar também permitiram determinar o tamanho médio das nanopartículas, sendo os resultados similares aos obtidos por imagens feitas em geometria de seção transversal. Logo, conhecendo o diâmetro médio $\langle\phi\rangle$ das nanopartículas, podemos calcular um volume médio $\langle V\rangle$, o qual, multiplicado diretamente pela densidade ρ do Ge na forma *bulk* ($4,43 \times 10^{22}$ átomos/cm³), fornecerá o número de átomos contidos em um nanocristal com determinado tamanho médio. Esse resultado, multiplicado pela concentração de nanopartículas de Ge por unidade de área, fornecerá o número total de átomos de Ge localizados em nanocristais. Finalmente, comparando esse valor com a concentração absoluta de Ge implantado obtida por RBS, pode-se saber a fração dos átomos de Ge implantados que está contida em nanocristais após o tratamento térmico.

Porém, antes de apresentar o resultado que fornece a fração de Ge contida em nanocristais, deve ser ressaltado que a concentração absoluta de Ge obtida por RBS e utilizada no cálculo, foi a fração do Ge implantado que se encontra, em profundidade, na mesma região onde a distribuição de nanopartículas se forma, ou seja, a parte do Ge implantado que migra para a interface SiO₂/Si não é levada em conta. De modo a tornar isto mais claro, na Fig. 4.5(a) é apresentado um gráfico que mostra a fração de Ge (em %) considerada no cálculo para as diferentes temperaturas de tratamento térmico. Enquanto que para os casos de 400, 600 e 800 °C todo o Ge implantado permanece no centro do filme de SiO₂, na mesma região onde as nanopartículas se formam, para $T \geq 900$ °C esta fração diminui devido à difusão de parte do Ge para a interface, sendo que, para 1100 °C, somente 55 % do Ge implantado se localiza no centro do óxido [conforme foi observado na Fig. 4.3(c)].

Com isso, a fração de Ge contida em nanocristais foi estimada e o resultado obtido é mostrado no gráfico da Fig. 4.5(b) em função da temperatura de tratamento térmico. Com o aumento da temperatura, observa-se o crescimento da fração de Ge incorporada a nanopartículas (com $\phi > 0,8$ nm), atingindo cerca de 90 % da fração total para $T = 1100$ °C. Para 400 °C, o valor da fração de Ge não foi calculado devido à alta densidade de nanopartículas, que leva à superposição da imagem de nanopartículas menores, não permitindo assim obter valores para a densidade areal e diâmetro.

Portanto, os resultados mostram que mesmo após tratamento térmico em altas temperaturas ($\geq 900^\circ\text{C}$), parte dos átomos de Ge localizados na região onde as nanopartículas se formam ainda se encontra em solução, ou formando nanopartículas com diâmetro $\phi < 0,8$ nm. Conforme veremos durante a discussão dos resultados, a presença destes átomos de Ge, formando um campo de soluto na região onde as nanopartículas crescem, é de fundamental importância para a criação dos centros luminescentes responsáveis pela emissão de PL no azul-violeta e ultravioleta.

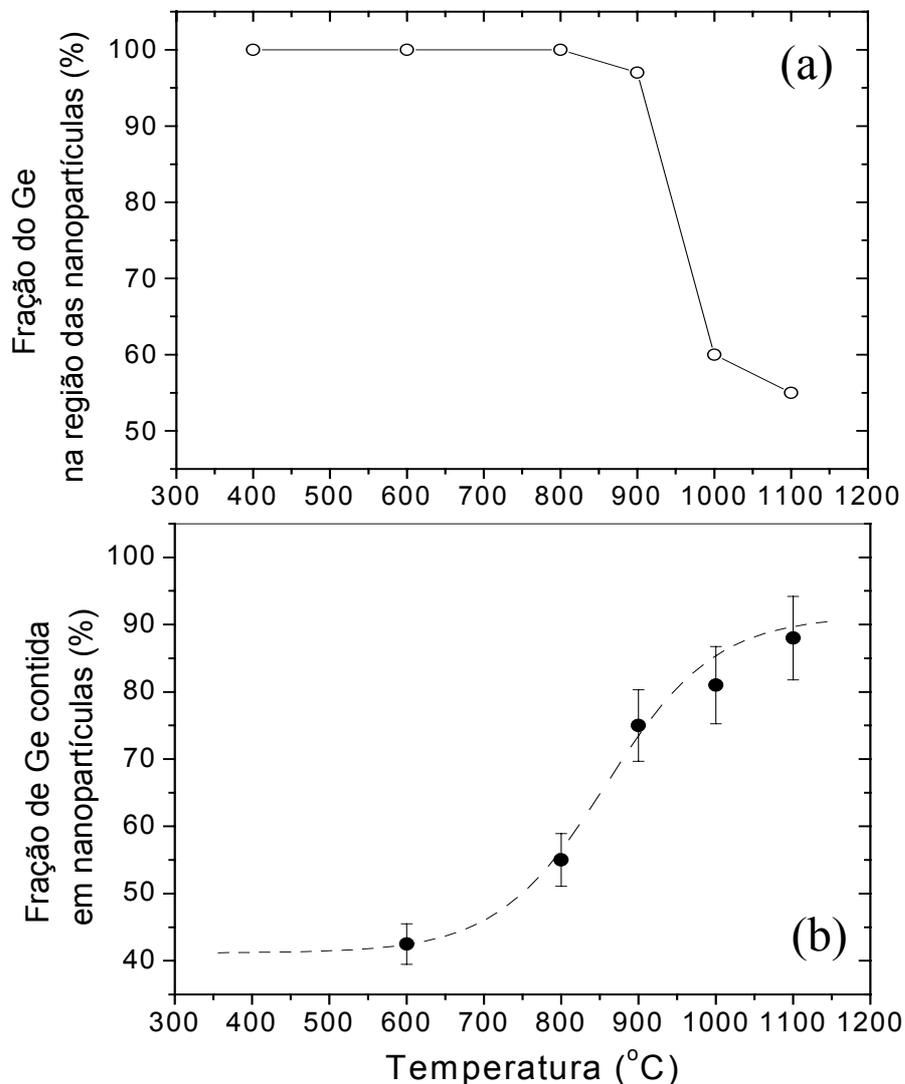


Figura 4.5. (a) Fração de Ge que está localizada na região onde as nanopartículas se formam, para as diferentes temperaturas de tratamento térmico. (b) Fração de Ge contida em nanopartículas (observáveis por TEM: $\phi > 0,8$ nm) em função da temperatura de tratamento térmico. As linhas foram desenhadas apenas para guiar os olhos, e as barras de erro em (b) correspondem aos erros inerentes às medidas de RBS e TEM.

Finalmente, o crescimento dos nanocristais e a redução da concentração de soluto devem ser acompanhados pela diminuição da área total de interface do sistema nanopartícula-matriz. A diminuição da área de interface também significa uma redução do número de átomos localizados na superfície dos nanocristais, pois, à medida que as nanopartículas incorporam átomos do campo de soluto e crescem, a fração dos átomos que se localizam na superfície diminui, uma vez que é maior o número de átomos formando o volume da partícula [79]. No presente caso, a determinação da área de interface faz-se necessária no processo de compreender as propriedades de luminescência do sistema, visto que resultados encontrados na literatura [27] sugerem que os centros emissores, responsáveis pela luminescência na região espectral do visível e UV, estariam localizados na região de interface, sendo constituídos de átomos localizados na superfície das nanopartículas.

A evolução da área total de interface nanopartícula-óxido foi estudada em função da temperatura de tratamento térmico. Os valores foram determinados pela correlação feita entre a distribuição em tamanho, obtida para as nanopartículas de Ge através das imagens de TEM em seção transversal, e a concentração de nanopartículas por unidade de área. Através da distribuição em tamanho foi possível calcular a área de interface, a qual multiplicada pela concentração de nanopartículas de Ge por unidade de área, resulta na área total de interface do sistema de nanopartículas. Os resultados são apresentados na tabela 4.2, juntamente com outros obtidos pelas análises de RBS e TEM.

Concomitantemente ao crescimento das nanopartículas e à redução da concentração de Ge em campo de soluto, o aumento da temperatura de tratamento térmico também leva a uma redução da área total de interface do sistema. A princípio, este resultado contraria as sugestões existentes na literatura, pois a redução da área de interface significa diminuir o número de átomos de Ge na superfície das nanopartículas, o que por sua vez implicaria em reduzir o número de sítios disponíveis para a formação de centros emissores, e conseqüentemente o sinal de luminescência. Entretanto, observa-se que de 400 para 900 °C a intensidade da emissão azul-violeta aumenta de um fator 12 (ver tabela 4.1). Dessa forma, os resultados mostram que não

existe uma relação direta entre a área total da interface nanopartícula-óxido e a emissão de luminescência na região do azul-violeta e UV.

	Distribuição de nanopartículas de Ge		Distribuição de átomos de Ge			
	(obtido por TEM)		(obtido por RBS)			
T	Diâmetro médio	Desvio padrão	Profundidade média	Desvio padrão	Fração de Ge em nanopartículas	Área total de interface das nanopartículas
(°C)	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	(at.%)	(cm ² /cm ²)
400	2,2	0,5	92	33	-	0,55 ^a
600	3,6	0,7	84	33	42,5	0,51
800	4,1	1,0	83	25	55	0,49
900	5,6	1,7	71	21	75	0,48
1000	7,3	1,8	90	19	82	0,40
1100	7,6	1,5	87	13	88	0,38

Tabela 4.2. Resultados de TEM e RBS para o sistema de nanopartículas de Ge em SiO₂. A correlação entre esses resultados permitiu estimar a fração do Ge implantado contido em nanopartículas, e a área total de interface do sistema de nanopartícula/SiO₂.

^a Este valor foi obtido supondo uma fração de Ge contida em nanopartículas de 40 %, conforme estimado pela extrapolação da curva mostrada na figura 4.5(b).

De forma complementar às imagens de TEM em alta resolução, espectroscopia Raman também foi utilizada para se obter informação sobre a cristalinidade das nanopartículas de Ge formadas no interior do SiO₂ após tratamento térmico. Conforme apresentado no Cap.3, as medidas foram realizadas utilizando a linha de 514 nm de um laser de Ar, a qual passou por um polarizador antes de incidir sobre a amostra. Estes parâmetros experimentais (λ e polarização) foram escolhidos com o objetivo de otimizar o sinal [76], uma vez que a baixa concentração de Ge implantada nas amostras faz com que o sinal de espalhamento Raman proveniente do Ge apresente uma intensidade fraca.

A Figura 4.6 mostra os espectros Raman para as amostras de SiO₂/Si(100) sem implantação, e implantadas com Ge e tratadas termicamente em diferentes temperaturas em ambiente de N₂. O espectro medido para a amostra SiO₂/Si(100) sem implantação de Ge apresenta apenas o pico localizado em 521 cm⁻¹, o qual se origina do substrato de Si cristalino. Já para as amostras implantadas com Ge e tratadas termicamente, além do pico característico do Si, observa-se o surgimento de um pico em ~ 301 cm⁻¹. Este pico é originado de vibrações Ge-Ge e sua forma aguda caracteriza a existência de uma fase cristalina de Ge [76-78]. Entretanto, o fato deste pico existir somente para as amostras tratadas termicamente em T ≥ 900 °C parece contradizer os resultados obtidos por TEM, onde nanopartículas de Ge em fase cristalina foram observadas já nas amostras tratadas a 400 °C. Uma possível explicação para essa aparente discrepância reside no fato de que nas amostras tratadas em T ≤ 800 °C, existe uma alta fração de Ge que ainda se encontra em solução, isto é, a fração do Ge implantado que se encontra sob a forma de nanopartículas não ultrapassa 55 % para essas temperaturas (ver tabela 4.2). Devido a isso, o sinal localizado em 301 cm⁻¹ seria muito fraco para essas amostras, não sendo de fácil

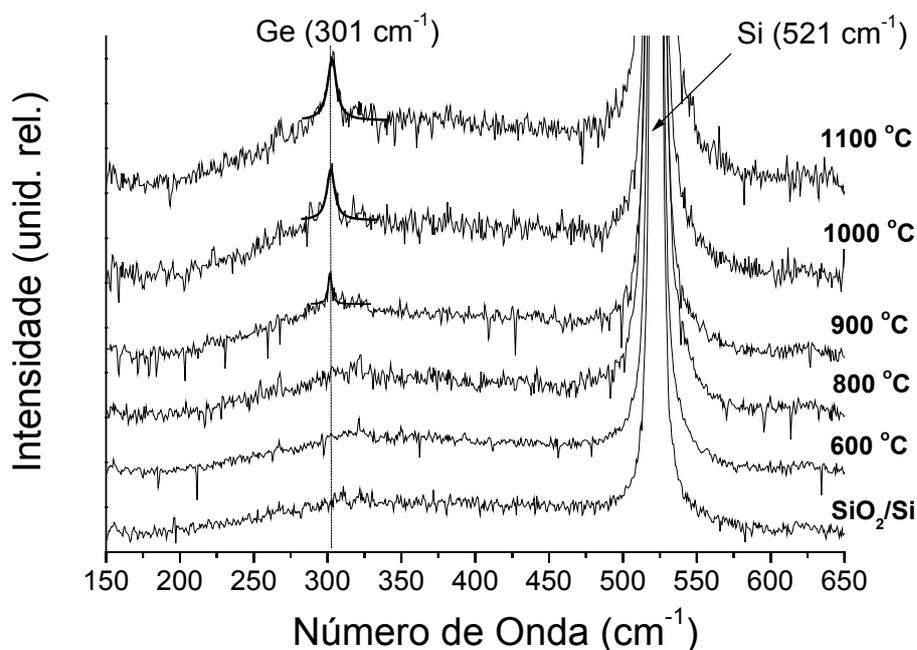


Figura 4.6. Espectro Raman para o sistema SiO₂/Si(100) não implantado, e implantado com Ge e tratado termicamente a diferentes temperaturas em ambiente de N₂.

detecção. Esta suposição é razoável, pois mesmo para a amostra tratada a 1100 °C, onde temos ~ 90 % dos átomos de Ge em nanopartículas, o sinal de Raman é bastante fraco e foi necessário um alto tempo (2 horas) para a aquisição de um espectro com boa estatística. Além disso, caso as nanopartículas de Ge apresentassem estrutura amorfa para tratamentos até 800 °C, o espectro Raman da Fig. 4.6 deveria mostrar uma banda larga, porém de intensidade semelhante ao pico do Ge cristalino, em torno de 301 cm⁻¹, a qual é típica de estruturas amorfas de Ge [78,80]. Alternativamente, embora tratamento térmico a 400 °C seja suficiente para formar nanocristais de Ge, a existência de defeitos e distorções estruturais no interior dessas nanopartículas [34,80,81], os quais são responsáveis pela quebra de periodicidade da rede cristalina, pode ser a razão pela qual o sinal localizado em 301 cm⁻¹ não seja detectado até temperaturas de 800 °C. Sendo assim, no presente sistema Ge-SiO₂/Si, temperaturas superiores a 900 °C são necessárias para o recozimento destes defeitos, pois somente para essas temperaturas o sinal localizado em 301 cm⁻¹ é visível.

4.1.2 Camadas de SiO₂ implantadas com íons de Ge e pré-irradiadas com diferentes íons

Um conjunto de amostras SiO₂/Si foi submetido a experimentos de irradiação iônica antes da implantação de Ge. Ambos os processos foram realizados em temperatura ambiente. Após as seqüências de irradiação e implantação, tratamentos térmicos foram realizados nas temperaturas de 400, 600 e 800 °C em ambiente de N₂ durante 30 minutos, de modo semelhante ao feito nas amostras unicamente implantadas com Ge. A tabela 4.3 mostra os íons e os parâmetros experimentais das pré-irradiações. Para as irradiações feitas com os íons de Si e He, a transferência de energia que ocorre durante a passagem dos íons pelo filme de SiO₂ se dá preferencialmente através de processos eletrônicos, uma vez que o poder de freamento eletrônico (S_e) representa mais de 90 % do poder de freamento total. Já para o caso dos

íons de Au, predomina a transferência via processos nucleares, e, para os íons de Kr, temos um equilíbrio entre o poder de freamento eletrônico (S_e) e o poder de freamento nuclear (S_n). Com isso, foi possível investigar como diferentes processos de pré-irradiação iônica afetam as propriedades luminescentes e estruturais das nanoestruturas de Ge formadas no interior do SiO₂ após tratamento térmico.

Íon	Energia (MeV)	Dose - ϕ (ion/cm ²)	S_e (eV/Å)	S_n (eV/Å)	$\phi (S_e + S_n)$ (eV/ Å ³)
Ge ⁺	0,12	$1,2 \times 10^{16}$	34,3	126,2	192,6
Si ⁺	1,0	2×10^{15}	92,5	8,25	20,15
He ⁺	0,4	1×10^{16}	34	0,09	35
Kr ⁺⁺	0,8	4×10^{15}	87	88	70
Au ⁺	1,5	6×10^{15}	149	281	258

Tabela 4.3. Parâmetros de implantação do Ge e de irradiação com diferentes íons. Os poderes de freamento eletrônico (S_e) e nuclear (S_n) dos íons no SiO₂ foram calculados pelo programa SRIM-2003 [61,62]. A densidade total de energia depositada pelo feixe de íons é dada por $\phi(S_e + S_n)$.

4.1.2.1 Propriedades de Luminescência e Estruturais

A figura 4.7 a seguir mostra os espectros de PL para as camadas de SiO₂ implantadas com Ge nos seguintes casos: sem pré-irradiação e pré-irradiada com os íons de He, Si, Kr e Au. Os espectros mostrados são para as amostras tratadas termicamente a 800 °C, sob uma excitação de 5,17 eV e, assim como já mostrado para o caso somente implantado com Ge, consistem de duas bandas de emissão: UV ($\approx 4,2$ eV) e azul-violeta ($\approx 3,2$ eV).

As energias de emissão e o FWHM ($\approx 0,4$ eV) não apresentam mudanças para diferentes condições de pré-irradiação, sendo que o espectro de excitação de PL

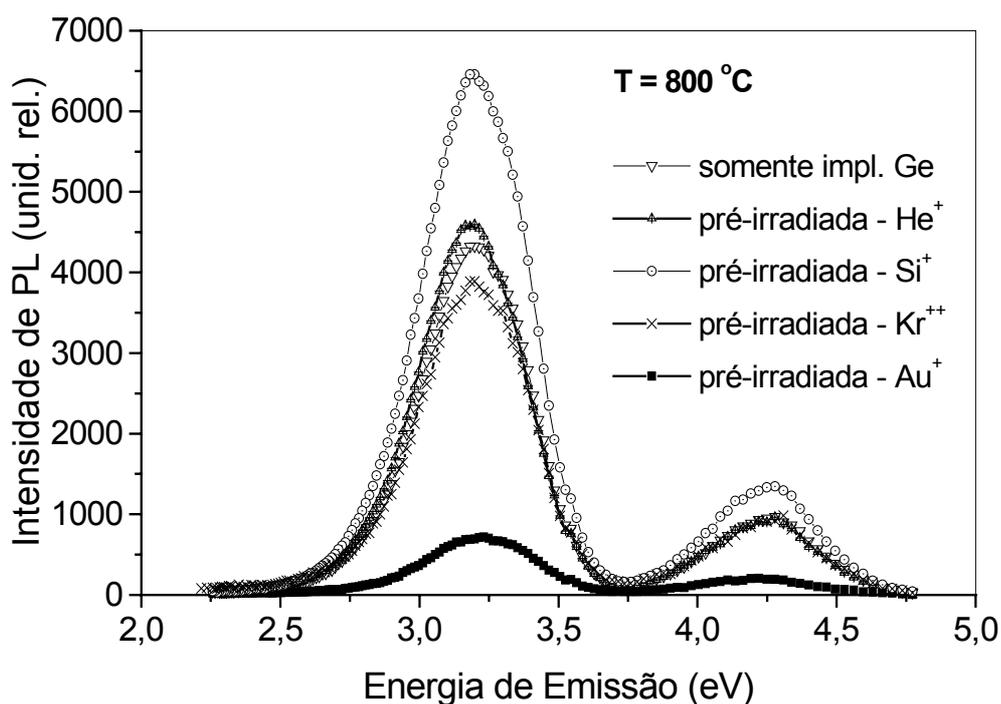


Figura 4.7. Espectro de PL para as amostras de SiO₂ implantadas com Ge: sem pré-irradiação e pré-irradiadas com os íons de He, Si, Kr e Au, com posterior tratamento térmico a 800 °C em ambiente de N₂.

apresenta as mesmas características daquele mostrado na figura 4.2. A comparação das intensidades de PL azul-violeta em todas as condições de pré-irradiação e para todas as temperaturas é mostrada na figura 4.8. Nas temperaturas de 400 e 600 °C, nenhuma mudança significativa foi observada para a intensidade de emissão. Entretanto, em 800 °C, a amostra pré-irradiada com Si apresentou intensidade de PL $\approx 65\%$ maior do que para o caso somente implantado com Ge, enquanto que a pré-irradiação com íons de Au trouxe um decréscimo na intensidade por um fator de ≈ 6 . Para os casos do He e Kr, nenhuma mudança significativa foi observada. Camadas de SiO₂ somente irradiadas (sem implantação de Ge) e submetidas a tratamento térmico não apresentaram emissão de PL azul-violeta ou UV.

Imagens de TEM em seção transversal mostrando as camadas de SiO₂ não pré-irradiadas e pré-irradiadas com Au, ambas com tratamento térmico a 800 °C, são apresentadas nas figuras 4.9(a) e 4.9(b), respectivamente. Nesta temperatura, uma distribuição monomodal de nanopartículas de Ge com um diâmetro médio

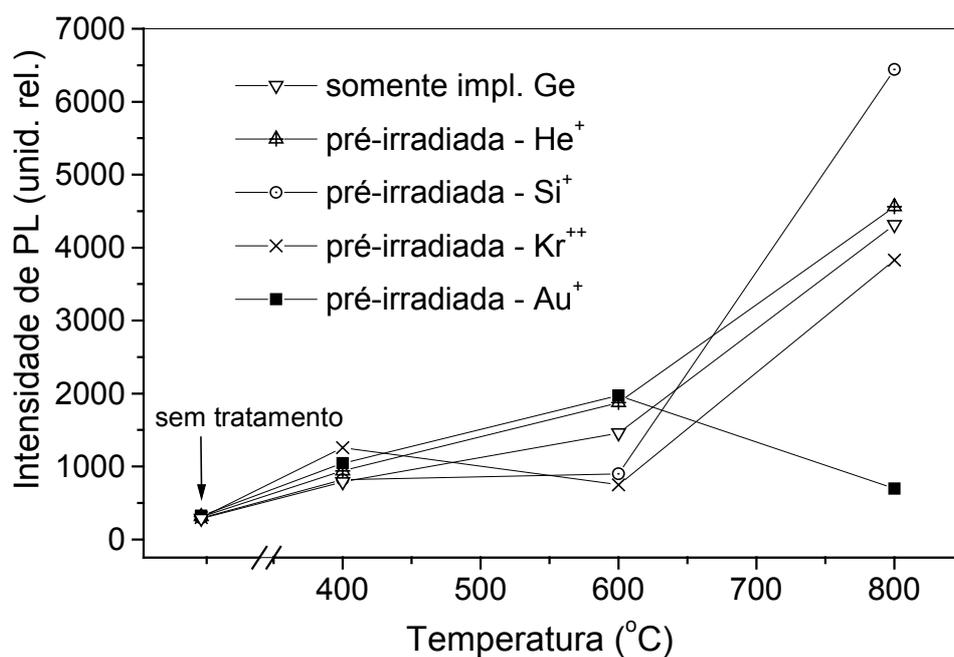


Figura 4.8. Intensidade de pico da emissão de PL azul-violeta, para as amostras sem pré-irradiação e pré-irradiadas com diferentes íons, em função da temperatura de tratamento térmico.

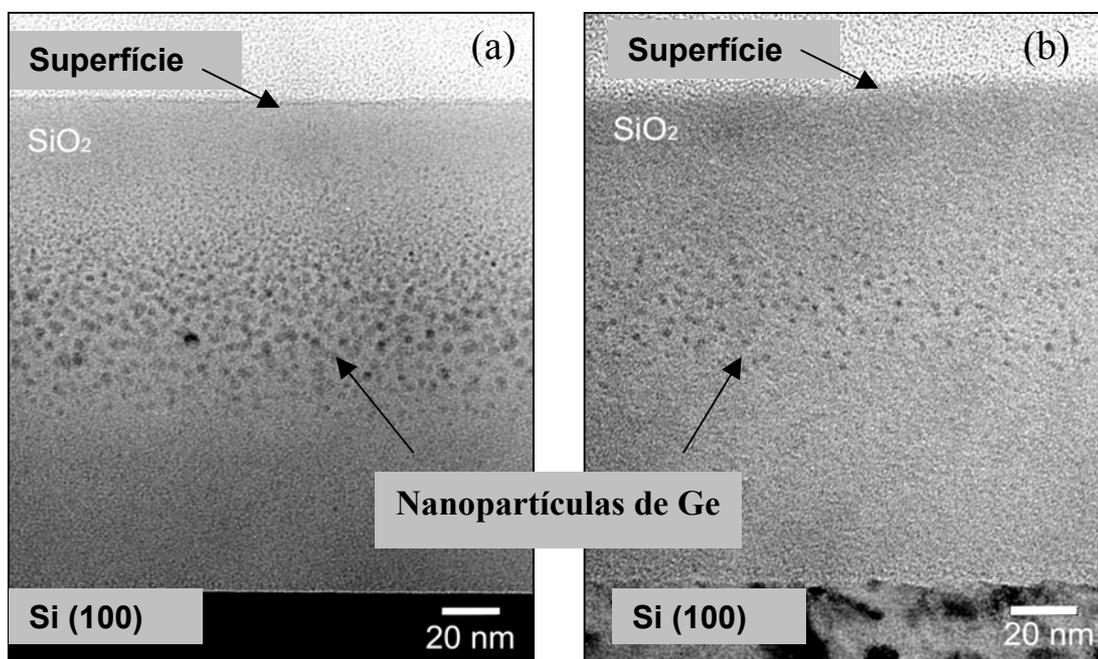


Figura 4.9. Imagens TEM em seção transversal mostrando as camadas de SiO₂: **(a)** implantadas com Ge sem pré-irradiação; **(b)** pré-irradiada com íons de Au, ambas tratadas termicamente a 800 °C em ambiente de N₂.

$\langle\phi\rangle = 4,1 \text{ nm}$ e $\sigma = 1,0 \text{ nm}$ se forma no interior do óxido pré-irradiado, enquanto que para o caso pré-irradiado com Au, a distribuição possui $\langle\phi\rangle = 2,4 \text{ nm}$ com $\sigma = 0,7 \text{ nm}$.

A diferença de contraste observada entre os substratos de Si se dá devido ao efeito que a irradiação com íons de Au provoca também no Si. Durante o processo de irradiação, a região do Si percorrida pelos íons é totalmente amorfizada devido ao alto poder de freamento nuclear dos íons de Au. Após tratamento térmico a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, a recristalização epitaxial do Si ocorre, porém com a formação de uma alta densidade de defeitos próximo à superfície do Si. Além disso, o contraste observado também se deve à presença de policristais de Si e Au no substrato de Si [não visíveis na Fig. 4.9(b)], os quais crescem em diferentes orientações durante o processo de tratamento térmico. De qualquer modo, a formação destes defeitos no substrato de Si não apresenta influencia sobre as propriedades de luminescência. Este fato foi verificado através de medidas de PL para essas amostras, após completa remoção (através do uso de solução de HF) da camada de SiO_2 implantada com Ge. Os resultados mostram a ausência de sinal de luminescência nas regiões do azul-violeta e UV.

Para as amostras pré-irradiadas com os diferentes íons (He, Si, Kr e Au) e tratadas termicamente a 400 e $600 \text{ }^\circ\text{C}$, o processo de crescimento das nanopartículas de Ge ocorre de maneira muito semelhante àquele observado nas amostras somente implantadas com Ge e tratadas nestas mesmas temperaturas (ver tabela 4.2). Os resultados de RBS também mostram, para os casos pré-irradiados, efeitos similares aos apresentados para as amostras somente implantadas com Ge.

Em resumo, a presente investigação mostrou que a pré-irradiação afeta as propriedades de luminescência e estruturais das camadas de SiO_2 implantadas com Ge, sendo que a utilização de íons com diferentes parâmetros de irradiação levou à obtenção de resultados distintos. Para os casos onde o poder de freamento eletrônico é predominante (He e Si), e os danos estruturais gerados (excitação e ionização atômica) levam à quebra de ligações químicas entre átomos do alvo, a pré-irradiação afeta as propriedades de PL, sendo que a intensidade da emissão azul-violeta aumenta cerca de 65 % para a amostra pré-irradiada com Si e tratada a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Já para a pré-irradiação com íons de Au, onde o poder de freamento nuclear é predominante, a intensidade de PL sofreu um forte decréscimo e o crescimento das nanopartículas de Ge foi afetado.

Neste caso, a colisão dos íons incidentes com os núcleos blindados do material leva ao deslocamento espacial dos átomos da amostra, resultando na formação de defeitos, tais como vacâncias de oxigênio da rede do SiO₂.

4.2 Discussão dos Resultados

4.2.2 Efeitos de confinamento quântico

Os resultados das figuras 4.1 e 4.2 (e sumarizados na tabela 4.1 para a PL azul-violeta) revelam que as energias de emissão e excitação das bandas de PL azul-violeta e UV, bem como a largura a meia altura (FWHM) de cada uma delas, apresentam os mesmos valores para as amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas. Por outro lado, para cada temperatura de tratamento, o diâmetro médio das nanopartículas de Ge formadas no interior do SiO₂ possui um determinado valor, sendo por exemplo, 2,2 nm para a amostra tratada a 400 °C, e 7,6 nm para aquela tratada a 1100 °C (ver tabela 4.2). O que se observa então é que a variação do tamanho dos nanocristais de Ge não provoca a alteração das energias e FWHM das bandas de PL localizadas no azul-violeta e UV.

Conforme discutido no Cap. 2, efeitos de confinamento quântico estão relacionados com a modificação da estrutura de bandas de um material em função de seu tamanho [41,42]. Para o caso de um ponto quântico, a imediata consequência da alteração de seu diâmetro será a variação da energia dos níveis discretos. A energia aumentará com a redução do diâmetro do ponto quântico [45,74]. Logo, no presente caso, se cada nanocristal de Ge atuasse como um ponto quântico, seria de se esperar que a variação no diâmetro médio levasse a uma mudança na energia de emissão de PL. Além disso, mesmo se a emissão estivesse relacionada a um nível intermediário, criado devido à existência de um estado de interface ou à presença de impurezas, a contribuição dos efeitos de confinamento quântico ainda assim seria observada através da variação das energias das bandas de luminescência [22,46].

Portanto, os resultados mostram que efeitos de confinamento quântico no interior das nanopartículas de Ge podem ser excluídos como o principal mecanismo para a origem das bandas de PL localizadas na região do azul-violeta ($E \approx 3,2$ eV) e UV ($E \approx 4,2$ eV). Além disso, trabalhos existentes na literatura [33,34,36,37] sugerem que somente emissões de PL na região espectral que vai do infravermelho próximo ao amarelo ($E \approx 1$ a $2,2$ eV) estão relacionadas a efeitos de confinamento quântico nos nanocristais de Ge formados no interior do SiO_2 , pois para esses casos a energia de pico das bandas de emissão se mostrou dependente do tamanho médio dos nanocristais de Ge, que, de maneira semelhante ao obtido para o presente trabalho, variou de 2 a 8 nm para tratamentos térmicos realizados entre 600 e 1200 °C. Dessa forma, conforme discutiremos a seguir, a emissão de PL estudada na presente tese deve estar relacionada a centros luminescentes com energias de emissão e excitação independentes do tamanho das nanopartículas de Ge.

4.2.2 Centros de deficiência em oxigênio (ODCs)

Medidas de PL mostraram que as camadas de SiO_2 somente irradiadas com diferentes íons (He^+ , Si^+ , Kr^{++} e Au^+) não apresentam emissão de PL, o que comprova que a formação de defeitos somente pelo processo de transferência de energia não leva à criação de centros luminescentes ativos. Além disso, estes resultados indicam que a introdução de átomos de Ge no interior do SiO_2 através da implantação iônica, é necessária para que emissão de luz nas regiões do azul-violeta e UV seja obtida, e que portanto os centros luminescentes criados no interior do óxido, e responsáveis por essas emissões, são constituídos por esses átomos.

De acordo com os espectros de emissão e excitação de PL apresentados nas Figs. 4.1 e 4.2, os centros luminescentes possuem energias de emissão e excitação bem definidas e independentes da temperatura de tratamento térmico. Esses resultados concordam com os dados de outros autores [27,37,38] que, por sua vez, baseados em trabalhos prévios da literatura sobre a formação defeitos opticamente ativos em

matrizes de SiO₂ [47-54], atribuíram emissões de luminescência na região espectral que vai do azul ao UV ($\lambda \approx 490$ a 240 nm $\rightarrow E \approx 2,5$ a 5 eV) a centros deficientes em oxigênio (ODCs) na forma de centros NOV (*neutral oxygen vacancy*), conforme discutido no Cap. 2.

Portanto, de maneira semelhante, é absolutamente razoável considerarmos que a origem das emissões de PL observadas para as amostras de SiO₂/Si implantadas com Ge, está relacionada a processos de transição radiativa de centros NOV com estruturas $\equiv\text{Ge}-\text{Ge}\equiv$ ou $\equiv\text{Ge}-\text{Si}\equiv$, os quais atuam como moléculas luminescentes em um sistema de energia com três níveis principais, sendo as emissões azul-violeta ($\approx 3,2$ eV) e UV ($\approx 4,2$ eV) devido às transições tripleto-singlete ($T_1 \rightarrow S_0$) e singlete-singlete ($S_1 \rightarrow S_0$), respectivamente. A figura 4.10 ilustra o esquema de energia de um centro NOV. No caso da excitação de PL (figura 4.2), as bandas de excitação observadas, correspondentes à emissão azul-violeta em $3,2$ eV, são devido às transições $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow T_1$, que correspondem aos picos de $5,1$ e $3,7$ eV, respectivamente. No caso da emissão UV em $4,2$ eV, a única forma de excitação é via excitação $S_0 \rightarrow S_1$. Os nossos resultados também mostram que a intensidade de PL azul-violeta é maior do que a da banda UV. Isto se deve ao fato de que a taxa de transição k_5 é maior do que a taxa de transição radiativa k_1 , fazendo com que o número de centros luminescentes excitados no estado T_1 seja maior do que no estado S_1 [27,70]. Os valores das taxas de transição, larguras dos níveis de energia e outras propriedades espectroscópicas deste sistema estão relacionadas com os efeitos de acoplamento spin-órbita presente nestes centros, os quais não discutiremos aqui. Maiores detalhes podem ser encontrados na literatura [47,48,70].

Embora as energias de emissão e excitação destes centros sejam independentes da temperatura de tratamento térmico, os resultados experimentais mostram que a intensidade das bandas de PL apresenta uma forte variação em função da temperatura de tratamento térmico. Esses resultados indicam que o número de centros NOV criados depende da temperatura, a qual por sua vez está relacionada diretamente com o

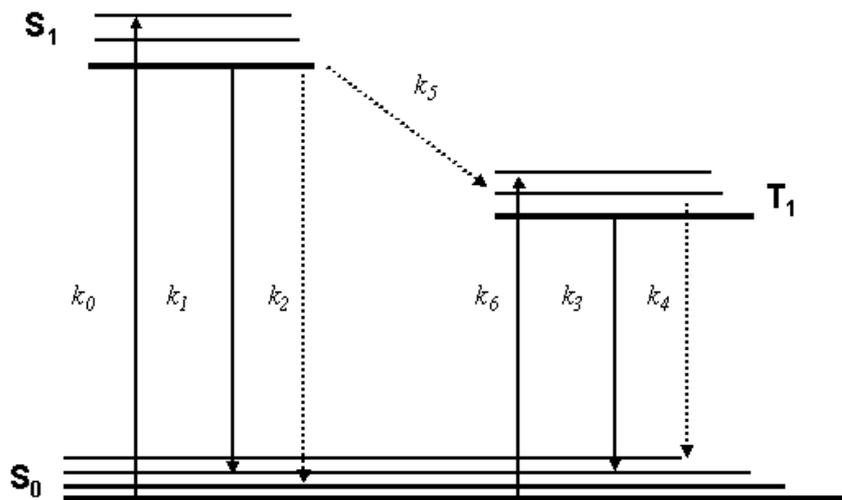


Figura 4.10. Esquema geral de energia de um centro NOV, formado pelos estados S_0 , S_1 e T_1 . As transições radiativas são representadas pelas setas sólidas, e as não-radiativas pelas setas pontilhadas.

crescimento das nanoestruturas de Ge no interior do óxido. Portanto, com o objetivo de entender como esses processos estão correlacionados, a evolução estrutural do sistema Ge-SiO₂ foi investigada.

4.2.3 Formação de nanopartículas de Ge e centros NOV

O comportamento de crescimento das nanopartículas, observado na figura 4.3, é típico de sistemas produzidos pela técnica de implantação iônica [7,8]. Este processo, conhecido como *Ostwald ripening*, é governado pela necessidade de minimização da energia livre de interface do sistema. Este efeito, juntamente com a evolução em tamanho e redução da concentração de soluto, foi observado no presente caso, conforme sumarizado na tabela 4.2. Embora uma redução da área de interface tenha sido observada (o que significa uma redução dos átomos de Ge localizados na superfície das nanopartículas) de 400 para 900 °C, a intensidade de PL apresentou um aumento de um fator 12. Logo, isto significa que não existe uma relação direta entre a área total de interface do sistema nanopartícula-óxido e a formação de centros NOV, e

que, conforme foi comentado anteriormente, a suposição de que estes centros são criados por átomos de Ge localizados na superfície das nanopartículas parece improvável.

Para a temperatura de tratamento térmico de 400 °C, onde a formação de nanopartículas na fase cristalina foi observada (em contraste a diferentes resultados da literatura [4,5,55]), uma fração de $\approx 60\%$ dos átomos de Ge está distribuída no óxido, provavelmente localizado em solução, em nanopartículas com $\phi < 0,8$ nm, ou em centros E' na forma $\equiv\text{Ge}\bullet$ (ver figura 2.3). Uma vez que para esta temperatura a PL é muito fraca, a fração de Ge formando centros NOV parece ser muito pequena.

Com o aumento da temperatura, a figura 4.5 mostra, conforme esperado, uma redução da concentração de soluto. Porém, na temperatura de 900 °C, onde a emissão de PL apresentou máxima intensidade, uma fração de cerca de 25 % ainda se encontra em solução, distribuída na região onde a estreita banda de nanopartículas é formada.

Dessa forma, os presentes resultados indicam que a formação dos centros NOV está diretamente relacionada com o crescimento das nanopartículas de Ge. Para entender os mecanismos responsáveis pela formação dos centros luminescentes, o conhecimento dos processos atômicos que ocorrem durante o crescimento das nanopartículas de Ge se faz necessário. Primeiramente, é conhecido que o processo de crescimento de precipitados se dá via incorporação de átomos individuais presentes no campo de soluto ou via dissolução das partículas menores, segundo o conceito de *Ostwald ripening* [10]. No caso do Ge, o processo de difusão desse elemento em SiO₂ não foi sistematicamente investigado. Entretanto, podemos considerar que o Ge é um difusor rápido no interior do óxido amorfo, uma vez que uma significativa redistribuição deste átomo ocorre na região onde a formação das nanopartículas maiores é observada. Em segundo lugar, é razoável considerarmos que, durante o crescimento das nanopartículas, um processo de quebra nas ligações do SiO₂ levará à difusão dos elementos Si e O, em função da temperatura de tratamento térmico. Baumvol et al. [82] mostraram que moléculas O₂ são difusores rápidos próximos de interfaces SiO₂/Si, enquanto que o Si difunde em uma região limitada (1 a 2 nm). Considerando que um comportamento similar possa ocorrer na região interfacial entre as nanopartículas de Ge e o SiO₂, a cinética de difusão destes elementos pode levar a

um enriquecimento de átomos de Si na região próxima da interface das nanopartículas, ao mesmo tempo em que uma deficiência em átomos de O ocorrerá, não permitindo a recuperação da rede original do SiO₂ ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) nesta região, em função da temperatura. Logo, este processo levará a uma maior probabilidade de que átomos de Ge formem centros NOV nas formas $\equiv\text{Ge}-\text{Si}\equiv$ e $\equiv\text{Ge}-\text{Ge}\equiv$, tanto pela criação de uma região deficiente em oxigênio (e rica em Si), mas também pela recombinação de centros paramagnéticos do tipo $\equiv\text{Ge}\bullet$ formados já durante o processo de implantação. Portanto, a despeito do fato de que a fração de Ge encontrada em solução diminua com a temperatura, a difusão das espécies O₂ torna-se mais pronunciada em altas temperaturas de tratamento, e com isso um maior número de átomos de Ge poderá ser aprisionado em centros NOV, explicando dessa forma o aumento da intensidade de PL até a temperatura de 900 °C. Para os casos de 1000 e 1100 °C, onde menos de 20 % da fração de Ge localizada na região de nanopartículas se encontra em solução, embora a difusão do oxigênio é esperada ser ainda mais pronunciada, a incorporação de átomos de Ge em nanopartículas também se acentua. Então, supondo que em 900 °C a totalidade dos átomos presentes em solução forma centros NOV, para tratamentos térmicos acima desta temperatura será necessário um processo de dissolução destes centros para que a fração de átomos em solução diminua, o que explica o comportamento da intensidade de PL em função da temperatura de tratamento térmico.

A influência da pré-irradiação na intensidade de PL também deve estar relacionada com a formação de centros NOV. Os resultados da figura 4.8 mostram que, mesmo com a alta transferência de energia produzida pela implantação de Ge, um significativo efeito de memória devido à pré-irradiação pode ser observado na intensidade de PL em temperatura de 800 °C. Para a pré-irradiação com Si, onde a PL atingiu a máxima intensidade, a densidade total de energia transferida $\phi(S_e+S_n)$ à camada de SiO₂ durante a irradiação tem seu menor valor (ver tabela 4.3). Por outro lado, para o caso da pré-irradiação com Au, onde $\phi(S_e+S_n)$ é cerca de 12 vezes maior (com contribuição nuclear S_n predominante) do que para o Si, a intensidade de PL sofreu uma forte diminuição.

Juntamente ao efeito visto na intensidade de PL, a pré-irradiação também afetou o crescimento das nanopartículas de Ge, conforme observado nas imagens da figura 4.9. Em 800 °C, a distribuição de nanopartículas para a amostra pré-irradiada com Au possui um diâmetro médio ≈ 2 vezes menor do que para o caso somente implantado com íons de Ge. Por outro lado, é interessante observar que o diâmetro médio das nanopartículas de Ge para a amostra pré-irradiada com Au apresentou valor semelhante (em torno de 2,2 nm) àquele obtido para a amostra somente implantada com Ge, porém com tratamento térmico de 400 °C (ver tabela 4.2). Além disso, conforme apresentado na Fig. 4.8, a intensidade de PL azul-violeta para essas amostras apresenta valores muito semelhantes. Para a pré-irradiação de Si, embora a intensidade de PL tenha apresentado um aumento de $\approx 65\%$ em relação ao caso não pré-irradiado, as características de crescimento das nanopartículas foram similares às observadas para o caso somente implantado.

Portanto, os resultados obtidos mostram um interessante efeito da pré-irradiação sobre as propriedades nanoestruturais e luminescentes das camadas de SiO₂ implantadas com Ge, indicando que o tipo de energia depositada (eletrônica ou nuclear) está relacionado com o crescimento das nanopartículas de Ge, o qual por sua vez, de acordo com o modelo proposto na seção anterior, influencia diretamente a formação de centros luminescentes.

4.3 Conclusões

Utilizando as técnicas de implantação iônica e tratamento térmico, a formação de um sistema de nanopartículas de Ge foi observada no interior do SiO₂, sendo o diâmetro médio deste sistema controlado pela variação da temperatura. Medidas de PL em temperatura ambiente mostraram bandas de emissão na região espectral do azul-violeta e UV, sendo a intensidade o único parâmetro dependente da temperatura. As energias de emissão e excitação de PL, bem como a FWHM, permaneceram inalteradas para os diferentes diâmetros médios das nanopartículas de Ge, obtidos em

função da temperatura. Devido a isso, efeitos de confinamento quântico podem ser excluídos como o principal mecanismo para a origem da PL observada.

Através das técnicas TEM e RBS, demonstrou-se que a formação de centros luminescentes não ocorre somente na região da interface nanopartícula-óxido, conforme sugerido anteriormente em resultados da literatura, pois, embora tenha ocorrido uma redução da área de interface (redução de átomos de Ge na superfície) de 400 a 900 °C, a intensidade de PL sofreu um aumento de um fator 12 no mesmo intervalo de temperatura. Além disso, correlacionando os resultados obtidos por estas técnicas, foi possível desenvolver uma metodologia que permitiu-nos fazer uma estimativa da fração de Ge contida em nanopartículas para as diferentes temperaturas de tratamento térmico, o que foi de fundamental importância para interpretar o comportamento da luminescência. Os resultados mostram que, mesmo em alta temperatura de tratamento (≥ 900 °C), cerca de 20 % dos átomos de Ge ainda se encontram fora das nanopartículas formadas, distribuídos em solução ou em nanopartículas com $\phi < 0,8$ nm.

A dissolução das moléculas de SiO₂, que ocorre durante o crescimento das nanopartículas, bem como as propriedades de difusão das espécies Si e O₂ no interior do óxido são invocadas para propor um modelo. Neste modelo, supõe-se que a formação de uma região deficiente em O (e rica em átomos de Si) em torno das nanopartículas permite o aprisionamento de átomos de Ge em solução na forma de centros NOV $\equiv\text{Ge}-\text{Si}\equiv$ e $\equiv\text{Ge}-\text{Ge}\equiv$, explicando desta forma o comportamento da intensidade de PL em função da temperatura de tratamento térmico.

Além dos estudos realizados com camadas de SiO₂ somente implantadas de Ge, experimentos de pré-irradiação permitiram estudar o efeito da transferência de energia, devido a processos eletrônicos e nucleares, nas propriedades comentadas acima. Os resultados mostraram que na maior temperatura de tratamento térmico (800 °C), a intensidade de PL azul-violeta das camadas de SiO₂ implantadas com Ge e pré-irradiadas com Si, é cerca de 65 % maior do que para o caso somente implantado com Ge, enquanto que para a amostra pré-irradiada com Au um decréscimo por um fator de ≈ 6 foi observado. Além disso, os diâmetros médios das distribuições de

nanopartículas também foram afetados pela pré-irradiação. Para o caso do Au, o diâmetro médio $\langle\phi\rangle$ foi duas vezes menor do que para o caso não pré-irradiado. Estes resultados indicam um efeito de memória, devido à pré-irradiação, no crescimento de nanopartículas e conseqüentemente na formação de centros luminescentes, o qual pode estar relacionado com o tipo de energia (eletrônica ou nuclear) transferido pelo feixe de íons.

Capítulo 5

Nanoestruturas de Sn em camadas de SiO₂

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais das amostras de SiO₂/Si(100) implantadas com íons de Sn. A formação de nanopartículas de Sn foi estudada em função da temperatura e do ambiente (N₂ ou vácuo) de tratamento térmico. Os resultados mostram que a evolução estrutural do sistema de nanopartículas de Sn depende das características do tratamento, influenciando diretamente a criação de centros NOV ≡Sn–Sn≡ e ≡Sn–Si≡, os quais, de maneira similar ao caso do Ge, são responsáveis pelas bandas de PL observadas nas regiões espectrais do azul-violeta e ultravioleta. Além disso, um outro aspecto das nanoestruturas de Sn será apresentado: a formação de ilhas de Sn na interface SiO₂/Si. Tais ilhas se formam devido à difusão de parte do Sn implantado para essa região durante tratamentos térmicos a altas temperaturas (900-1100°C) em ambiente de N₂. Observações de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostram um arranjo de nano-ilhas de β-Sn com boa uniformidade em tamanho e com orientação epitaxial em relação ao Si. A criação desse arranjo de ilhas será discutida com base nas propriedades de equilíbrio do sistema Sn-Si.

5.1 Resultados

5.1.1 Propriedades de Luminescência

A figura 5.1(a) mostra os espectros de PL para as camadas de SiO₂ implantadas com Sn e tratadas termicamente em atmosfera de N₂ e em vácuo, sob diferentes temperaturas durante 30 minutos. Os espectros foram obtidos com energia de excitação de 5,17 eV, e a região espectral varrida pelo monocromador que detecta o sinal de PL variou de 1,7 eV ($\lambda \approx 700$ nm) a aproximadamente 4,7 eV ($\lambda = 260$ nm).

De maneira similar ao caso do Ge, os espectros consistem de uma banda de emissão na região do azul-violeta e outra localizada no UV. A banda no azul-violeta é mais intensa e apresenta energia de pico em torno de 3,2 eV, enquanto a emissão mais fraca, localizada no UV, está centrada em torno de 4,2 eV.

Para as amostras tratadas termicamente em atmosfera de N₂, a intensidade da emissão de PL no azul-violeta aumenta com a temperatura até 600 °C. Em T ≥ 700 °C,

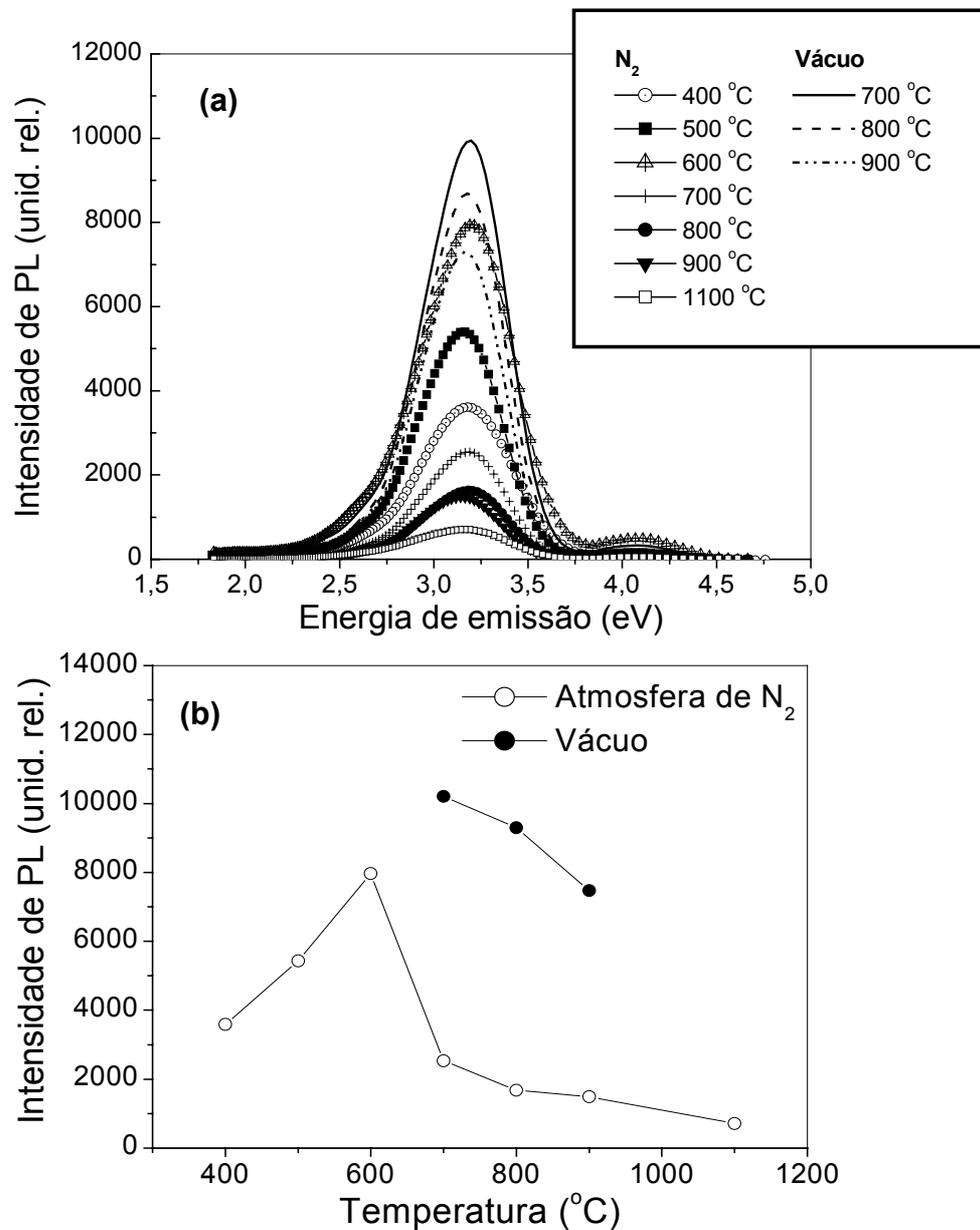


Figura 5.1. (a) Espectro de PL das camadas de SiO₂ implantadas com Sn e tratadas termicamente em diversas temperaturas, em ambiente de N₂ e em vácuo, durante 30 minutos. (b) Intensidade de pico da emissão de PL no azul-violeta em função da temperatura.

a intensidade de PL decresce, atingindo seu menor valor para a temperatura de 1100 °C. Por outro lado, para os tratamentos realizados em vácuo no intervalo de temperatura $700\text{ °C} \leq T \leq 900\text{ °C}$, o sinal de PL apresenta intensidade cerca de 5 vezes maior do que para o caso de tratamento em N₂ no mesmo intervalo de temperatura, conforme ilustrado no gráfico da Fig. 5.1(b). Além disso, os resultados também mostram que a energia de emissão das duas bandas bem como a largura a meia altura (FWHM) não sofrem alteração significativa com a variação da temperatura e do ambiente de tratamento térmico.

Os espectros de excitação de PL são apresentados na figura 5.2. Também de forma similar ao caso do Ge, ambas as bandas de emissão apresentam picos de excitação em torno de 5,1 eV, sendo que a emissão de PL no azul-violeta apresenta uma segunda região de excitação em $\approx 3,7\text{ eV}$, de menor intensidade que a banda de excitação localizada em 5,1 eV. Analogamente aos espectros de emissão de PL, as bandas de excitação das amostras tratadas em vácuo no intervalo de temperatura $700\text{ °C} \leq T \leq 900\text{ °C}$ apresentam uma intensidade maior do que aquelas das amostras tratadas em N₂. Além disso, pode-se observar que as energias de excitação de PL permanecem inalteradas com a variação do ambiente e da temperatura de tratamento térmico.

Os resultados obtidos para as amostras de SiO₂/Si implantadas com íons de Sn mostram que as propriedades de luminescência dependem fortemente da temperatura e do ambiente de tratamento térmico. Portanto, estudar a evolução estrutural do sistema Sn–SiO₂/Si em destes parâmetros parece fundamental para o entendimento das propriedades de luminescência. Os resultados serão apresentados na próxima seção.

5.1.2 Propriedades estruturais

A figura 5.3 mostra, através de imagens TEM em seção transversal, a evolução estrutural do sistema de nanopartículas de Sn formado no interior do SiO₂ após

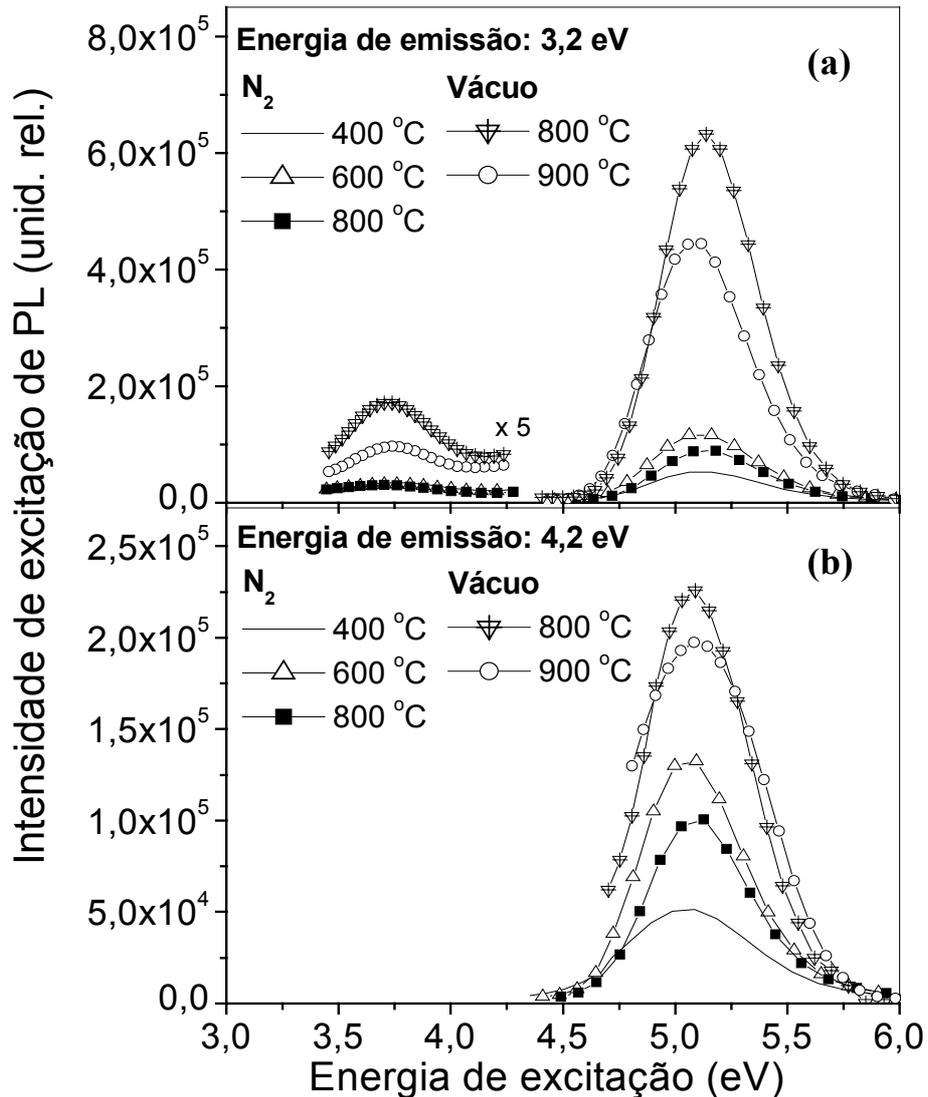


Figura 5.2. Espectro de excitação de PL das camadas de SiO₂ implantadas com Sn e tratadas termicamente em N₂ e em vácuo: para a emissão de PL no azul-violeta (a) e no UV (b).

tratamentos térmicos em atmosfera de N₂ durante um período de 30 minutos. Sobreposto às imagens está o perfil de concentração obtido por RBS, que mostra a redistribuição dos átomos de Sn em função da temperatura. Para 400 °C [Fig. 5.3(a)], observa-se um arranjo de nanopartículas de Sn com diâmetro médio $\langle\phi\rangle = 2$ nm e desvio padrão $\sigma = 0,4$ nm na mesma região onde se localiza o pico de concentração do perfil de RBS (≈ 3 at.% de Sn). Em 600 °C [Fig. 5.3(b)], o sistema de nanopartículas aumenta em tamanho, apresentando um diâmetro médio $\langle\phi\rangle = 2,5$ nm e desvio padrão

$\sigma = 0,6$ nm. O perfil dos átomos de Sn permanece centrado na região onde se localiza as nanopartículas. Para tratamentos térmicos em temperaturas maiores, a evolução no tamanho das nanopartículas continua, porém acompanhada por uma redistribuição dos átomos de Sn implantados no interior da matriz de SiO_2 . Em $T = 700$ °C [Fig. 5.3(c)], inicia-se a formação de um sistema de nanopartículas de diferentes tamanhos, localizadas em diferentes regiões da camada de óxido. Esse comportamento é acentuado para a temperatura de 900 °C [Fig. 5.3(d)], onde três regiões distintas de nanopartículas podem ser classificadas: Região I, localizada próxima à superfície do óxido e formada por uma distribuição de pequenas nanopartículas; Região II, formada logo abaixo e constituída de nanopartículas maiores do que aquelas da região I; Região III, que se estende da região II até a interface SiO_2/Si , onde nanopartículas de até 25 nm em diâmetro coexistem com uma alta densidade de nanopartículas menores de diâmetro médio $\langle \phi \rangle = 2,1$ nm. Já para as temperaturas de 1000 e 1100 °C [Figs. 5.3 (e) e (f)], a formação dessas três regiões não é mais observada no interior do SiO_2 , contudo nanopartículas de Sn com diâmetros variando de 12 a 25 nm são visíveis. Além disso, para estas temperaturas, o tratamento térmico leva à segregação de cerca de 35 % dos átomos de Sn na região da interface SiO_2/Si , onde dois tipos de estruturas se formam: nanopartículas de Sn, com diâmetro de 8 nm, localizadas dentro do SiO_2 e muito próximas à interface, e ilhas de Sn, que se formam epitaxialmente sobre a matriz de Si. A formação dessas ilhas será discutida em mais detalhes na seção 5.1.2.1. Finalmente, é importante enfatizar que os resultados de RBS mostram que a concentração total de Sn implantado se conserva para todas as temperaturas, isto é, átomos de Sn não deixam a amostra durante o processo de tratamento térmico.

Imagens de TEM em seção transversal e em condições de alta resolução (HRTEM) mostram que, similarmente ao Ge, o tratamento térmico a 400 °C em ambiente de N_2 leva à formação de nanopartículas cristalinas (ver detalhe da Fig. 5.4), onde são observados nanocristais contendo franjas de rede. A figura também mostra que uma pequena região (≈ 8 nm) do Si abaixo da interface SiO_2/Si se encontra amorfizada. A amorfização do Si ocorre durante o processo de implantação, pois, ao contrário do Ge, os íons de Sn geram o recuo de átomos de Si e O da matriz de óxido em direção ao

substrato, criando danos estruturais na rede cristalina do Si e com isso levando à sua amorfização. Conforme ilustra a figura anterior [Fig. 5.3(b)], o tratamento térmico realizado a 600 °C é suficiente para a recuperação dos danos causados e recristalização do Si na região próxima da interface, uma vez que a região amorfa no substrato de Si não é mais observada para a amostra tratada nessa ou em maior temperatura.

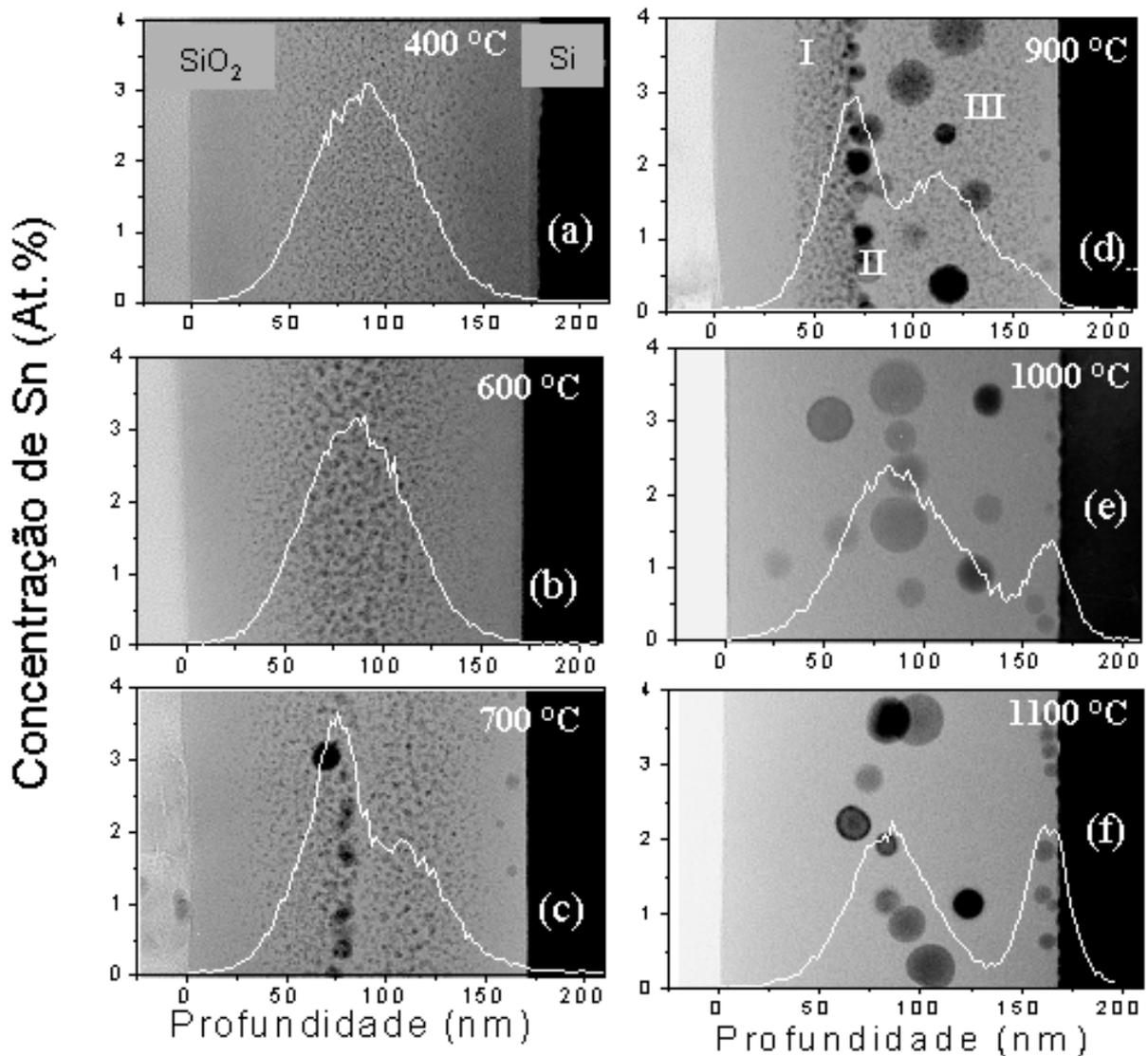


Figura 5.3. Imagens TEM em seção transversal de nanopartículas de Sn formadas no interior das camadas de SiO₂ após tratamentos em atmosfera de N₂ nas temperaturas de: (a) 400 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 900 °C, (e) 1000 °C e (f) 1100 °C. As linhas sólidas mostram os perfis de concentração-profundidade dos átomos de Sn, obtidos por análises de RBS.

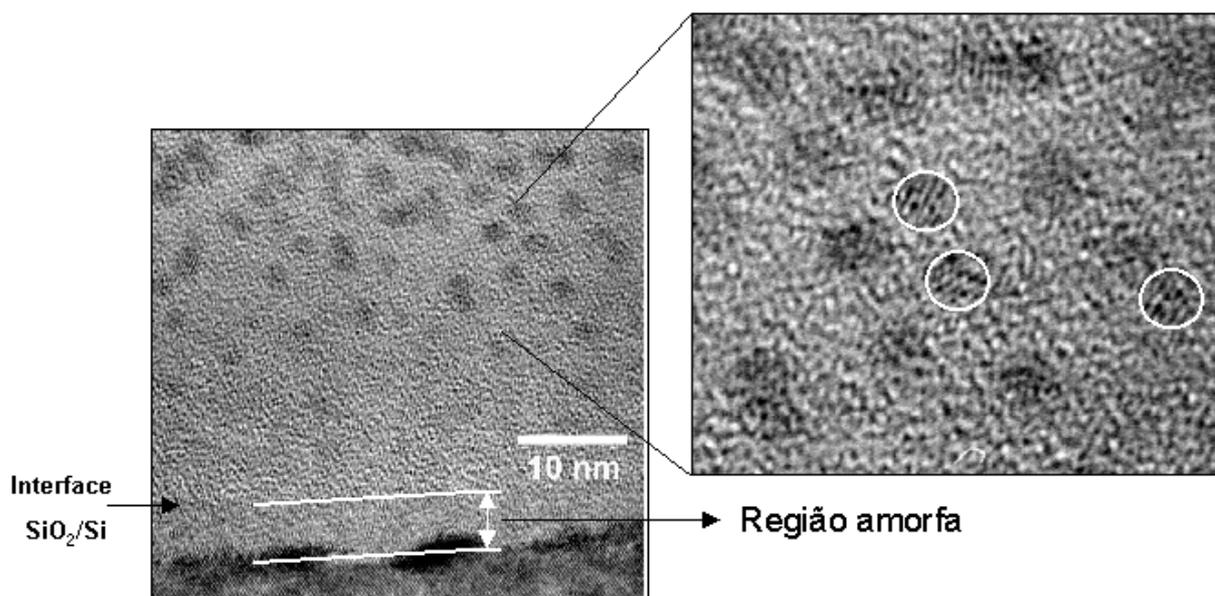


Figura 5.4. Imagens de HRTEM de nanopartículas de Sn formadas no interior das camadas de SiO₂ após tratamentos em atmosfera de N₂ na temperatura de 400 °C.

Para $T \geq 900$ °C, as observações de TEM revelam que nanopartículas com duas fases são formadas no interior do SiO₂. A figura 5.5 mostra esta característica para a amostra tratada em N₂ a 900 °C, onde se identifica nanopartículas compostas de duas regiões concêntricas. O forte contraste entre a parte central (núcleo) e a externa [Fig. 5.5(a)] pode ser atribuído à diferença de fase existente entre as duas regiões. As imagens revelam franjas de rede tanto na região central como na camada externa da nanopartícula [Fig. 5.5(b)]. A camada externa é constituída de vários cristais menores orientados em diferentes direções, formando assim uma camada policristalina. O contraste mais intenso na região do núcleo sugere tratar-se de uma fase que contém uma concentração de Sn maior do que a fase existente na camada externa. Em um estudo recente, Spiga *et al.* [83,84] mostram, através de espectroscopias de Raios-X e Mössbauer, a criação de fases metálicas e de óxido de Sn em amostras de SiO₂ implantadas com Sn e tratadas em ambiente de N₂. Segundo estes autores, após tratamentos térmicos a altas temperaturas (800-1100 °C), uma fração dos átomos de Sn

implantados no interior do SiO_2 se precipitam na fase metálica $\beta\text{-Sn}$, enquanto a outra parte permanece ligada a átomos de oxigênio formando fases de óxido de estanho (SnO_x). Dessa forma, uma vez que as amostras estudadas naqueles trabalhos foram preparadas em condições de implantação e tratamento térmico muito semelhante às utilizadas aqui, pode-se sugerir então que a estrutura do núcleo é a da fase metálica $\beta\text{-Sn}$, enquanto que a camada externa é constituída de nanocristais de SnO_x orientados aleatoriamente. Além das nanopartículas de duas fases, na mesma região a Fig. 5.5 (a) revela a existência de uma alta densidade de pequenas nanopartículas em torno das maiores. Essas partículas possivelmente são pequenos aglomerados de SnO_x que se formam durante o processo de tratamento térmico em N_2 . Por fim, pequenas ilhas de

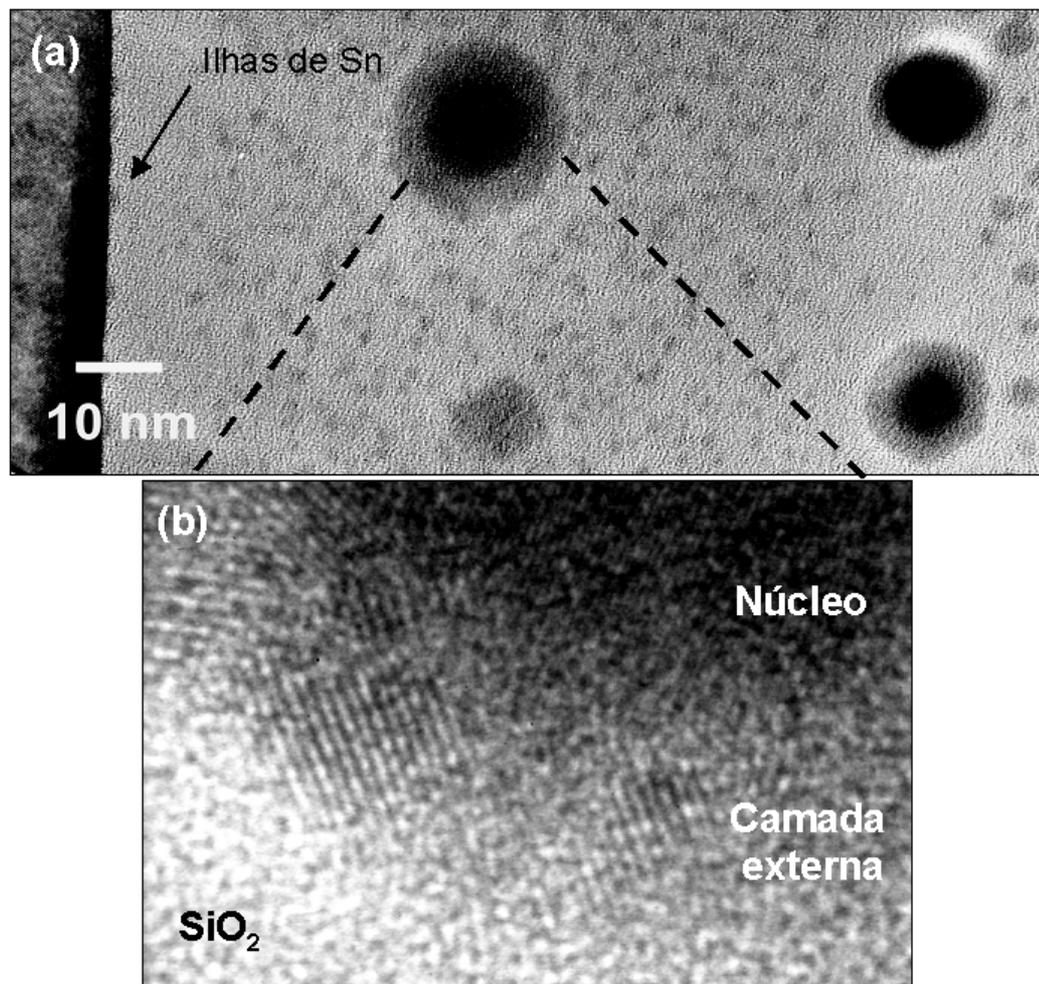


Figura 5.5. (a) Imagem TEM em alta resolução de nanopartículas de Sn formadas no interior das camadas de SiO_2 após tratamentos em atmosfera de N_2 na temperatura de 900 °C. (b) Detalhe de uma partícula constituída de um núcleo e uma camada externa.

Sn localizadas na região da interface SiO₂/Si também podem ser observadas a partir de tratamentos a 900 °C. Embora de difícil visualização devido ao baixo contraste com a matriz de SiO₂, a imagem destas ilhas se apresenta como um leve serrilhado indicado pela seta da Fig. 5.5(a).

Em resumo, os resultados apresentados mostram que o aumento da temperatura de tratamento térmico em ambiente de N₂ leva a uma evolução no tamanho médio das nanopartículas de Sn, bem como a uma redistribuição das mesmas no interior do SiO₂. Além disso, para as temperaturas superiores a 700 °C observa-se a presença de duas fases diferentes, relacionadas ao Sn, no interior das camadas de SiO₂. Isso explica a co-existência de nanopartículas pequenas ($\approx 2,5$ nm) e grandes (12-25 nm) para a mesma temperatura de tratamento. A forte alteração estrutural que ocorre para $T \geq 700$ °C corresponde a um decréscimo na intensidade de PL azul-violeta, cujo valor máximo ocorre para a amostra tratada a 600 °C. Estes resultados mostram que a evolução estrutural que ocorre durante os tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 600 °C parece afetar diretamente a formação de centros luminescentes responsáveis pelas emissões de PL observadas. Dessa forma, é de se esperar que as características estruturais das amostras submetidas a tratamentos em vácuo sejam significativamente diferentes das observadas para o caso do N₂, uma vez que a emissão de PL azul-violeta para essas amostras é ≈ 5 vezes mais intensa.

A figura 5.6 apresenta uma micrografia TEM em seção transversal da amostra SiO₂/Si implantada com Sn e tratada em vácuo a 900 °C durante 30 minutos. De maneira oposta ao caso do N₂, o tratamento térmico realizado em vácuo formou uma distribuição de nanopartículas de pequeno diâmetro bastante homogênea ao longo de toda a camada de SiO₂. Apenas as regiões muito próximas da superfície e da interface SiO₂/Si não apresentam nanopartículas. O diâmetro médio do sistema é $\langle \phi \rangle = 2,5$ nm com uma pequena dispersão $\sigma = 0,5$ nm. Além disso, pode-se observar que o perfil de concentração-profundidade obtido por RBS mostra a redistribuição dos átomos de Sn sobre praticamente toda a camada de óxido, sem segregação de Sn na região da região da interface SiO₂/Si. Finalmente cabe enfatizar que a quantidade total do Sn implantado se conserva no interior do SiO₂ durante o processo de tratamento térmico.

Em face ao que foi apresentado, pode-se concluir que as propriedades estruturais do sistema variam de acordo com a temperatura e o ambiente de tratamento térmico. Essas características, por sua vez, afetam diretamente as propriedades de luminescência do sistema Sn-SiO₂/Si, influenciando a formação dos centros luminescentes no interior do SiO₂. Maiores detalhes sobre a correlação entre as propriedades estruturais e de luminescência serão apresentados durante a discussão dos resultados.

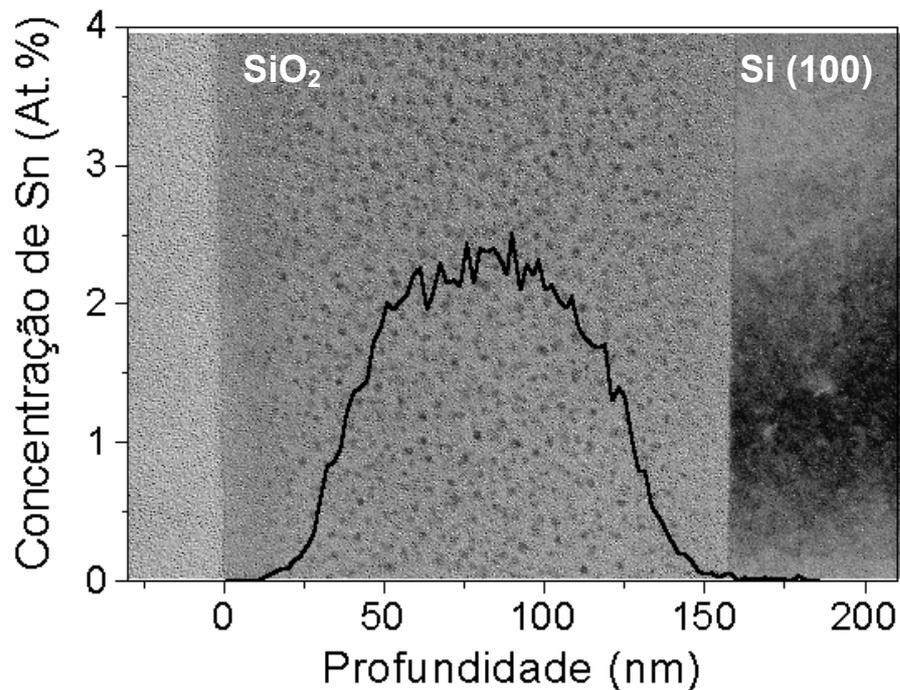


Figura 5.6. Imagem TEM em seção transversal das nanopartículas de Sn formadas no interior do SiO₂, após tratamentos em vácuo a 900 °C durante 30 minutos. A linha sólida mostra o perfil de concentração-profundidade dos átomos de Sn, obtido por análise de RBS.

5.1.2.1 Ilhas epitaxiais de Sn formadas na interface SiO₂/Si (100)

Um aspecto adicional das amostras SiO₂/Si implantadas com Sn é a formação de estruturas localizadas na região da interface entre o óxido e o substrato de Si. Conforme vimos na Fig. 5.3, a presença de átomos de Sn implantados no interior da

camada de SiO_2 está associada à formação de nanopartículas de diferentes tamanhos. Concomitantemente, tratamentos térmicos em N_2 a altas temperaturas ($T \geq 900 \text{ }^\circ\text{C}$) levam à difusão de parte dos átomos de Sn implantados para a região de interface, conforme mostra os perfis de RBS apresentados na Fig. 5.3 (e re-apresentados na figura 5.7).

A partir de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ [ver Fig. 5.5(a)], estruturas de Sn na forma de ilha e com altura de 1 a 2 nm se formam na interface SiO_2/Si . Já em $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, onde cerca de 35% dos átomos difundem para a interface, imagens TEM em seção transversal [Fig. 5.8(a)] revelam a existência de um denso arranjo de ilhas de Sn crescendo em direção ao SiO_2 , e apresentando uma altura média de 4 nm. A micrografia também mostra a formação de contraste abaixo de cada ilha (ou seja, no substrato de Si), o qual está provavelmente relacionado ao campo de tensão criado pelo descasamento dos parâmetros de rede entre a estrutura cristalina do substrato e das ilhas, como ilustrado

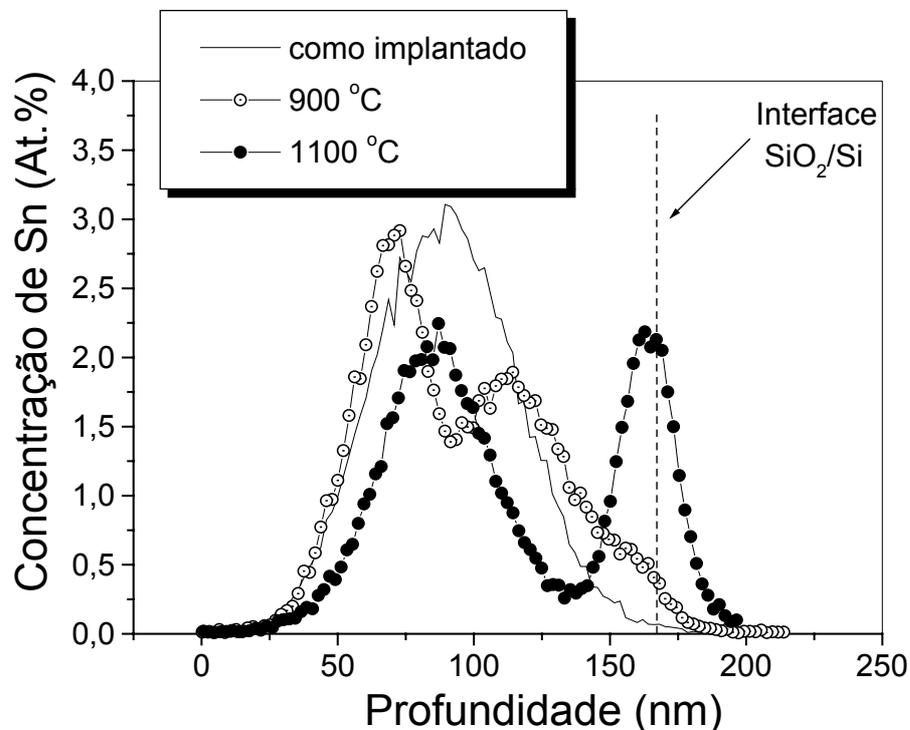


Figura 5.7. Perfis de concentração-profundidade dos átomos de Sn, obtidos por análises de RBS, para os casos como-implantado e tratados termicamente a 900 e $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ em ambiente de N_2 durante 30 minutos.

na Fig. 5.8(b) através das setas brancas sobrepostas a imagem em alta resolução de uma única ilha de Sn. Nesta figura, as setas com as linhas sólidas estão desenhadas paralelamente à rede cristalina do Si, enquanto aquelas com linhas tracejadas estão paralelas à rede da ilha de Sn crescida epitaxialmente ao Si. Observa-se claramente a diferença na direção de cada seta, mostrando assim o descasamento existente entre as redes.

Maiores detalhes sobre as nanoestruturas formadas na interface estão na figura 5.9, onde são apresentadas imagens em seção transversal obtidas em condição de alta resolução de ilhas formadas após tratamento térmico nas temperaturas de 1000 [Fig. 5.9 (a) e (b)] e 1100 °C [Fig. 5.9 (c) e (d)]. As imagens de rede foram obtidas

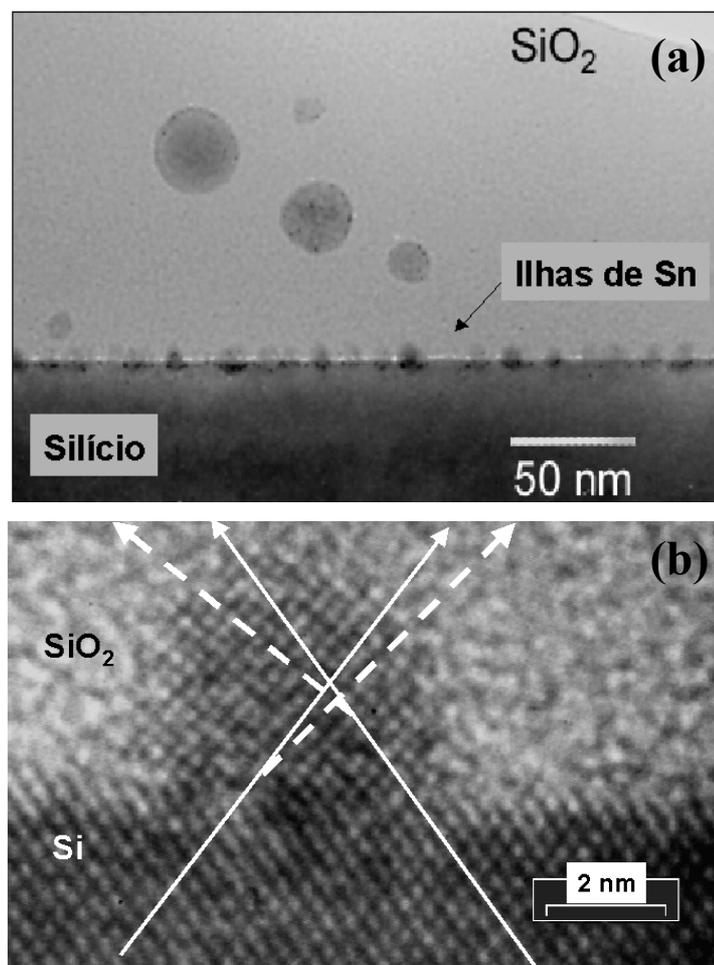


Figura 5.8. (a) Imagem TEM em seção transversal mostrando a formação de ilhas de Sn na interface SiO₂/Si para a amostra implantada com Sn e tratada termicamente a 1100 °C. **(b)** Imagem em alta resolução mostrando o descasamento entre as redes do Si e da ilha de Sn. (seta sólida para a rede do Si e pontilhada para a ilha de Sn)

com o substrato de Si alinhado ao longo do eixo $[011]_{\text{Si}}$ do cristal, o qual é paralelo ao plano (100) da superfície. As figuras mostram que as ilhas crescem epitaxialmente a partir do substrato. Padrões de transformada de Fourier inversa (FFT – *Fast Fourier Transform*) foram obtidos para a imagem de cada ilha, sendo ilustrados em detalhe nas Figs. 5.9 (a) e (c). Estes padrões reproduzem as simetrias e os valores de distância interplanar obtidos por simulações de difração para a estrutura metálica do $\beta\text{-Sn}$. Os respectivos índices de Miller são apresentados em cada figura [86]. A orientação epitaxial das ilhas em relação ao substrato de Si não é unívoca. As imagens mostradas nas Figs. 5.9 (a) e (c) são exemplos de ilhas alinhadas com o eixo de zona $[100]_{\beta\text{Sn}}$ paralelo ao feixe de elétrons do microscópio. Já as imagens das Figs. 5.9 (b) e (d) apresentam padrões de FFT consistentes com ilhas de estrutura $\beta\text{-Sn}$ apresentando os eixos de zona $[101]_{\beta\text{Sn}}$ ou $[001]_{\beta\text{Sn}}$ paralelos ao feixe de elétrons.

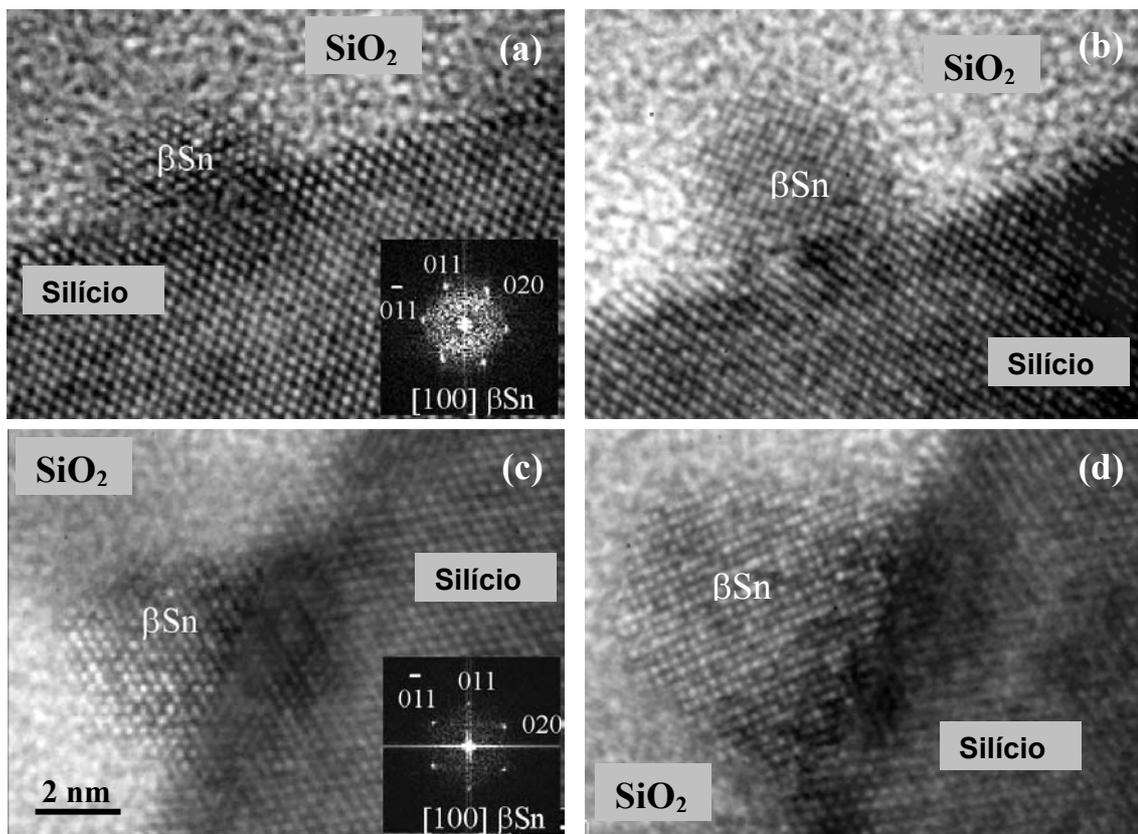


Figura 5.9. Imagens TEM em alta resolução de ilhas formadas após tratamento a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) e (b) e $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (c) e (d). Os detalhes em (a) e (c) mostram padrões de transformada de Fourier inversa para cada ilha.

A figura 5.10 mostra uma micrografia em geometria de seção planar da amostra tratada termicamente a 1100 °C. Esta imagem, que foi obtida em condição de contraste de difração próxima ao eixo $[100]_{\text{Si}}$ do substrato de Si, revela que as ilhas de Sn apresentam uma base aproximadamente quadrada com um tamanho médio de $6,2 \pm 0,8$ nm. A densidade de ilhas por unidade de área é $\approx 6,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, e a separação média centro a centro entre os primeiros vizinhos é $15 \pm 3,5$ nm. Aqui é importante enfatizar que a imagem apresentada é referente a uma amostra submetida a ataque químico com ácido fluorídrico (HF – 5%), pois dessa forma a camada de SiO_2 e conseqüentemente as nanopartículas formadas dentro dela são removidas, restando somente uma fina região (cerca de 10 nm) próxima à interface onde as ilhas crescem. Com isso, pode-se assegurar que a imagem observada através da amostra em seção planar corresponde somente ao arranjo de ilhas formados na interface, e que nem as nanopartículas esféricas formadas muito próximas à interface [conforme mostra a micrografia apresentada na Fig. 5.3(f)] contribuem para a imagem da Fig. 5.10.

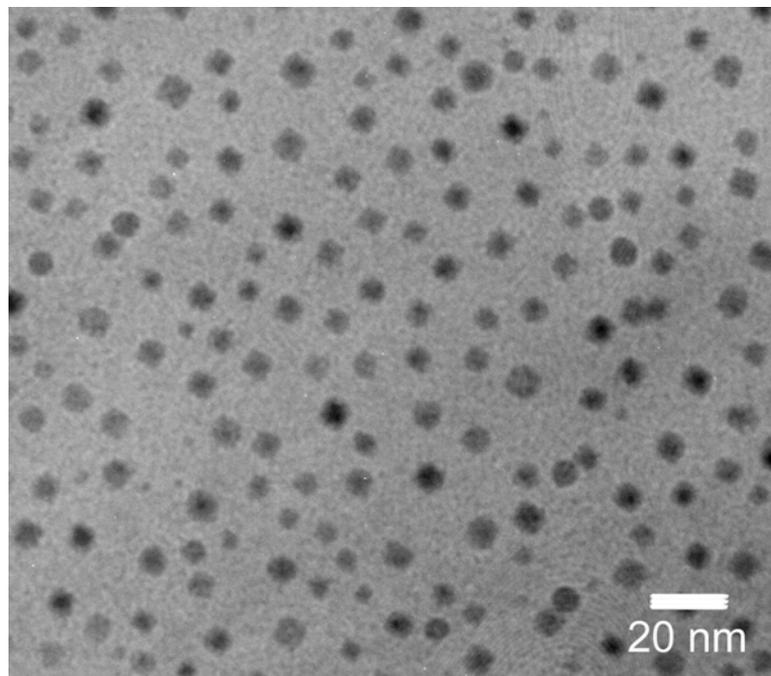


Figura 5.10. Imagem TEM em geometria de seção planar, obtida sob condição de contraste de difração próxima ao eixo $[100]_{\text{Si}}$ do Si, para o arranjo de ilhas de Sn formado após tratamento a 1100 °C.

A partir da amostra da Fig. 5.10, foi obtido um padrão de difração de elétrons, o qual é apresentado na figura 5.11(a). As intensas reflexões do padrão são devido ao eixo de zona $[100]_{\text{Si}}$ da matriz de Si, enquanto as fracas são devido às ilhas de Sn. A indexação destas reflexões é feita no diagrama da figura 5.11(b). Além daquelas referentes ao Si, as reflexões de maior intensidade são devido a ilhas com estrutura β -Sn orientadas tal como aquelas mostradas nas Figs. 5.9(a) e 5.9(c). Existem duas diferentes relações de orientação, arranjadas 90° uma em relação à outra (denominadas V_1 e V_2 no diagrama). As reflexões mais intensas devido a ilhas orientadas tal como aquelas apresentadas nas Figs. 5.9(b) e 5.9(d), coincidem com as reflexões do substrato de Si, e por isso não aparecem no padrão de difração. Além disso, reflexões ainda mais fracas são observadas na Fig. 5.11(a) (indicadas pelas setas brancas). As distâncias interplanares obtidas para tais reflexões também são consistentes com a estrutura β -Sn, indicando que, além daquelas apresentadas na Fig. 5.9, ilhas de β -Sn com diversas orientações em relação ao substrato de Si são formadas.

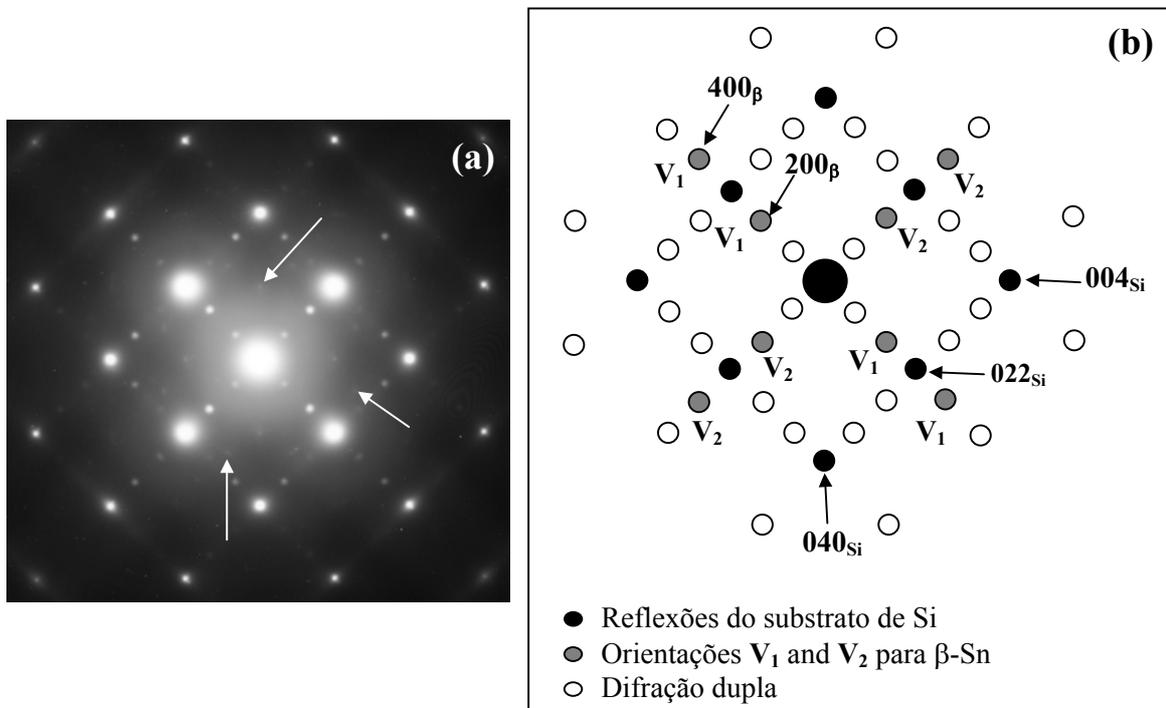


Figura 5.11. (a) Padrão de difração de área selecionada (SAD) obtido a partir da amostra de geometria de seção planar da figura 5.10. (b) Diagrama ilustrativo do padrão de difração obtido. As setas brancas de (a) indicam o local onde reflexões muito fracas ocorrem.

5.2 Discussão dos Resultados

5.2.1 Luminescência: comparação com o caso do Ge implantado

Os resultados de luminescência para as amostras SiO₂/Si implantadas com Sn se mostraram muito similares àqueles das amostras implantadas com Ge. Conforme vimos nas figuras 5.1 e 5.2, as energias das bandas de emissão e excitação de PL permanecem inalteradas para os diferentes diâmetros médios de nanopartículas de Sn, obtidos em função da temperatura e do ambiente de tratamento térmico (N₂ ou vácuo). Estes resultados mostram que a emissão de PL azul-violeta e UV não está relacionada a efeitos de confinamento quântico no interior dos nanocristais de Sn, concordando com outros resultados da literatura [27,82]. As emissões de PL nesta região espectral são atribuídas a centros NOV (ver figura 2.3) com as estruturas ≡Sn–Sn≡ e ≡Sn–Si≡, os quais, de maneira similar aos centros ≡Ge–Ge≡ e ≡Ge–Si≡ obtidos com a implantação de Ge, apresentam um sistema de energia com três níveis principais, sendo as emissões azul-violeta (≈ 3,2 eV) e UV (≈ 4,2 eV) devido às transições tripleto-singlete ($T_1 \rightarrow S_0$) e singlete-singlete ($S_1 \rightarrow S_0$), respectivamente. Os mecanismos de excitação são semelhantes aos discutidos na figura 4.10 para o caso do Ge.

De acordo com conceitos de espectroscopia molecular [70], a substituição de um átomo de uma dada molécula luminescente por outro mais pesado, porém isoeletrônico, aumentará o acoplamento spin-órbita. Este efeito, conhecido como efeito de átomo pesado (*Heavy atom effect*), deve resultar em aumento na energia, maior probabilidade de transição, e em tempo de decaimento mais curto para a transição $T_1 \rightarrow S_0$. Por outro lado, não é esperada uma mudança significativa nas propriedades da transição $S_1 \rightarrow S_0$. Dessa forma, considerando um centro luminescente NOV na forma ≡Ge–Ge≡ ou ≡Ge–Si≡, a substituição dos átomos de Ge por átomos de Sn deve levar ao aumento do acoplamento spin-órbita, e com isso a alterações nas propriedades espectroscópicas do centro emissor.

Logo, comparando os resultados obtidos para as amostras de SiO₂/Si implantadas com Ge e Sn, vemos em um primeiro momento que não existiu variação nas propriedades de PL, pois a energia de emissão da PL azul-violeta, a qual corresponde à transição $T_1 \rightarrow S_0$, é cerca de 3,2 eV para ambos os casos. Isto está de acordo com outros resultados existentes na literatura, em trabalhos onde a mesma comparação foi feita [27,47,48,82]. Entretanto, embora a energia não tenha sofrido uma alteração significativa com a troca do Ge pelo Sn, estes autores mostraram que o tempo de decaimento apresenta uma redução significativa, passando de $\tau \sim 100 \mu\text{s}$ (Ge) para $\tau \sim 7 \mu\text{s}$ (Sn).

Na presente tese não foram realizadas medidas de tempo de decaimento, mas a comparação entre as intensidades (I) de pico das bandas de PL azul-violeta e UV permitiu verificar o aumento da probabilidade de transição $T_1 \rightarrow S_0$. Esta característica é apresentada na figura 5.12, através do gráfico da razão entre as intensidades de pico das emissões azul-violeta e ultravioleta ($I_{\text{azul-violeta}} / I_{UV}$) em função da temperatura de tratamento térmico (em ambiente de N₂), para as amostras implantadas com Ge e com

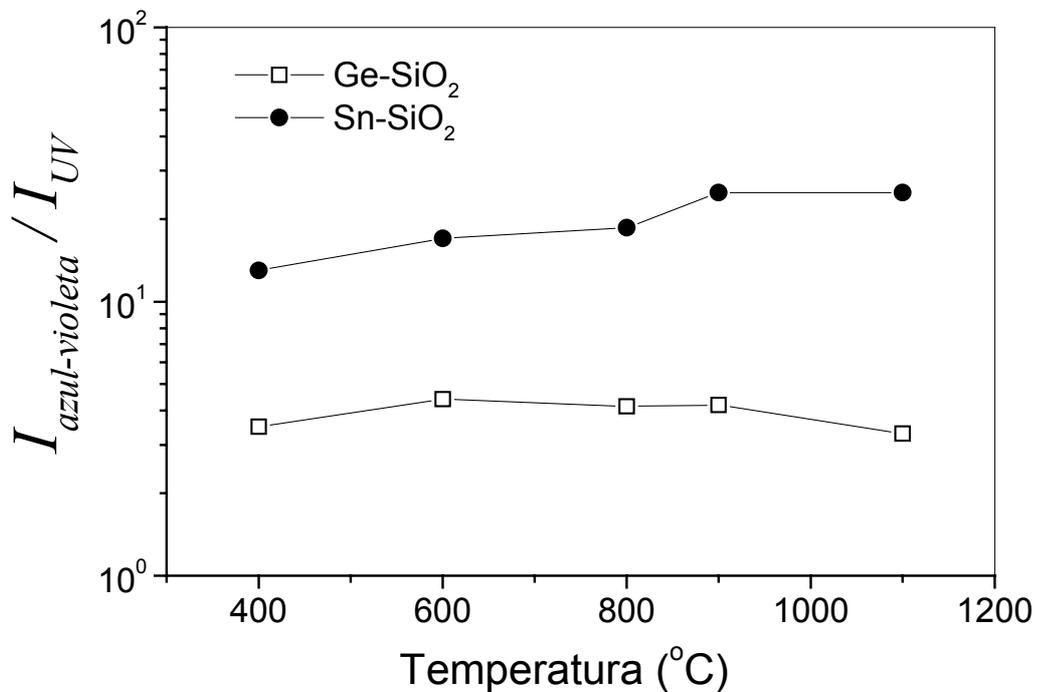


Figura 5.12. Razão entre as intensidades de pico da emissão de PL azul-violeta e UV em função da temperatura de tratamento (em ambiente de N₂), para as amostras de SiO₂/Si implantadas com Ge e com Sn.

Sn. A razão é cerca de 4 para o caso do Ge e 20 para o caso do Sn, significando que para uma mesma energia de excitação, a probabilidade de ocorrer uma transição radiativa $T_1 \rightarrow S_0$, responsável pela emissão de PL no azul-violeta, é maior para o caso do Sn. De acordo com o efeito de átomo pesado, isto ocorre tanto pelo aumento da taxa de transição k_5 , que é responsável por tornar o estado tripleto T_1 mais populado do que o estado singlete S_1 (ver figura 4.10), quanto pelo decréscimo do tempo de decaimento da transição $T_1 \rightarrow S_0$, ambas as características relacionadas ao maior acoplamento spin-órbita que centros NOV na forma $\equiv\text{Sn}-\text{Sn}\equiv$ ou $\equiv\text{Sn}-\text{Si}\equiv$ apresentam em relação a centros NOV compostos por átomos de Ge.

Portanto, esses resultados servem para confirmar o efeito de átomo pesado, dentro do contexto dos modelos existentes que propõem que centros NOV são responsáveis pelas emissões de luminescência nas regiões espectrais investigadas no presente trabalho [47-54]. Detalhes específicos sobre as propriedades espectroscópicas destes centros não serão abordados aqui, visto que o objetivo da presente tese não foi esse, e sim tentar entender como a evolução estrutural de nanopartículas no interior do SiO_2 afeta a formação de centros luminescentes e conseqüentemente as propriedades de luminescência.

5.2.2 Efeitos do ambiente de tratamento térmico nas propriedades luminescentes e estruturais

Os resultados apresentados neste capítulo mostram que as propriedades estruturais e de luminescência das amostras SiO_2/Si implantadas com íons de Sn dependem da temperatura e do ambiente de tratamento térmico. Observou-se que para as amostras tratadas em ambiente de N_2 a intensidade da emissão de PL no azul-violeta aumenta em função da temperatura até 600 °C, decrescendo para $T \geq 700$ °C e atingindo seu menor valor para a amostra tratada a 1100 °C. Por outro lado, quando se realiza o tratamento térmico em vácuo entre 700 e 900 °C, a intensidade aumenta em um fator 5 em relação àquela obtida para as amostras tratadas em N_2 nas mesmas temperaturas.

No que diz respeito às propriedades estruturais, tratamentos térmicos realizados em ambiente de N₂ levam ao crescimento das nanopartículas de Sn em função da temperatura. Para as amostras tratadas a partir de 700 °C, ocorre a formação de nanopartículas de diversos diâmetros (de 2,5 a 25 nm) em diferentes regiões da camada de SiO₂. Além disso, concordando com resultados da literatura [83-85] os quais mostram que o Sn localizado no SiO₂ se encontra em fases metálicas e oxidadas, pela primeira vez se observou que as nanopartículas maiores (12 a 25 nm) são compostas de um núcleo central de β-Sn metálico e de uma camada externa de SnO_x policristalino. De maneira totalmente oposta, o tratamento térmico realizado nas mesmas temperaturas porém em vácuo resultou em uma distribuição de nanopartículas bastante homogênea ao longo de toda a camada de SiO₂, com um diâmetro médio $\langle\phi\rangle = 2,5$ nm e uma pequena dispersão $\sigma = 0,5$ nm.

Embora os tratamentos térmicos tenham sido realizados sob um fluxo de N₂ puro (99,998% de pureza), a existência de moléculas de oxigênio (O₂) ou água (H₂O) é esperada, mesmo que em quantidades muito pequenas. Adicionalmente, um efeito de re-fluxo pode levar à contaminação do ambiente de N₂, isto é, uma pequena quantidade de oxigênio pode vir a entrar no tubo de tratamento térmico através da saída do gás N₂. Sendo assim, apesar de os tratamentos terem sido realizados em ambiente de N₂, o qual é inerte e não reage com o SiO₂, os átomos de oxigênio existentes neste ambiente podem penetrar na camada de SiO₂ em direção à interface com o Si. Entretanto, próximo à superfície eles encontram átomos de Sn que, para altas temperaturas de tratamento ($T \geq 700$ °C) difundem para esta região, a partir do perfil gaussiano localizado no centro da camada de SiO₂. As moléculas de O₂ que entram funcionam então como centros de aprisionamento para esses átomos, favorecendo assim a formação de pequenas nanopartículas de SnO_x na Região I da Fig. 5.3(d). Partindo desta região em direção à interface SiO₂/Si [o que corresponde às Regiões II e III na Fig. 5.3(d)], a quantidade de oxigênio proveniente do ambiente de tratamento tende a decrescer enquanto se observa um aumento na concentração de Sn. Mesmo assim a existência da fase SnO_x é observada na camada externa das nanopartículas grandes (12 a 25 nm) que são formadas por duas fases. Além disso, as pequenas nanopartículas ($\langle\phi\rangle = 2,1$ nm) que estão localizadas em torno das maiores

(ver fig. 5.5) devem ser aglomerados amorfos de SnO_x formados pela ligação do oxigênio com os átomos de Sn presentes em solução.

Para os tratamentos térmicos em vácuo, a pressão mantida dentro do tubo foi $p \leq 2 \times 10^{-7}$ mbar, fazendo com que a presença de moléculas de O_2 e H_2O seja muito pouco provável. A medida de RBS para a amostra tratada em vácuo na temperatura de 900°C mostra (Fig. 5.6), através de um perfil de concentração-profundidade plano, a redistribuição dos átomos de Sn ao longo de toda a camada de SiO_2 . Este fenômeno, que é oposto ao que ocorreu para o tratamento realizado em N_2 sob a mesma temperatura, está provavelmente relacionado à ausência de centros de aprisionamento (i. e. oxigênio proveniente do ambiente) para os átomos de Sn, o que permitiu a difusão deste elemento, a partir do perfil gaussiano implantado, para a superfície do SiO_2 e a interface SiO_2/Si . Portanto, para as amostras tratadas em vácuo no intervalo $700^\circ\text{C} \leq T \leq 900^\circ\text{C}$, não foi observada a formação da banda de nanopartículas de SnO_x próxima à superfície do SiO_2 , nem a existência de nanopartículas com diâmetros de até 25 nm, as quais são compostas de um núcleo metálico $\beta\text{-Sn}$ e de uma camada externa de SnO_x quando se realiza tratamento em ambiente de N_2 .

Os resultados sugerem que a criação de fases de SnO_x , após tratamentos em ambiente de N_2 para temperaturas superiores a 700°C , é a razão da redução da intensidade da banda de PL localizada na região do azul-violeta. Conforme foi discutido no Cap. 4, o crescimento das nanopartículas de Ge em função da temperatura leva a formação de uma região deficiente em O (e rica em átomos de Si) em torno das nanopartículas, o que por sua vez permite o aprisionamento de átomos de Ge em solução, formando centros NOV $\equiv\text{Ge}-\text{Ge}\equiv$ e $\equiv\text{Ge}-\text{Si}\equiv$ distribuídos na região em torno das nanopartículas. Dessa forma, para o sistema Sn- SiO_2 , durante o tratamento térmico em N_2 o oxigênio proveniente do ambiente leva à oxidação do Sn e com isso à formação de camadas de SnO_x em torno das nanopartículas maiores, ou de pequenas nanopartículas de SnO_x distribuídas na matriz do SiO_2 . Estas fases oxidadas se formarão principalmente com os átomos de Sn presentes em solução, diminuindo portanto a fração de átomos disponíveis para a criação de centros NOV $\equiv\text{Sn}-\text{Sn}\equiv$ e $\equiv\text{Sn}-\text{Si}\equiv$ distribuídos em torno das nanopartículas, o que conseqüentemente afeta a

intensidade das bandas de PL azul-violeta e UV. Por outro lado, para as amostras tratadas em vácuo, a ausência da contaminação de oxigênio durante o tratamento térmico reduzirá o processo de oxidação do Sn, permitindo que um maior número de átomos de Sn presentes em solução estejam disponíveis para a formação de centros NOV, aumentando desta forma a intensidade das bandas de PL.

5.2.3 Formação de ilhas epitaxiais de β -Sn na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$

As propriedades de equilíbrio do sistema Sn-Si fornecem uma explicação simples para a formação de ilhas de Sn, observada na interface SiO_2/Si das amostras tratadas em ambiente de N_2 em altas temperaturas (900 – 1100 °C). O diagrama de fase da liga binária Sn-Si é apresentado na figura 5.13 [87]. A parte (a) da figura 5.13 ilustra o diagrama inteiro, mostrando que o ponto de fusão do Sn ($T_f \approx 232$ °C) é muito próximo da região correspondente ao Sn puro. A figura 5.13 (b) representa uma expansão para a região de concentração de Sn de 0 a 0,12 at.%. Esta região do diagrama mostra um campo de solução sólida de Sn em Si, onde a máxima concentração de Sn aumenta com a temperatura, correspondendo a 0,065 at.% em $T = 900$ °C e atingindo um valor máximo de 0,1 at.% em 1065 °C.

Então, de acordo com os resultados obtidos no presente trabalho, pode-se considerar que para as amostras tratadas termicamente entre 900 e 1100 °C, cria-se uma solução sólida de Sn no interior da matriz de Si, pois, conforme ilustram os perfis de RBS da Fig. 5.7, a difusão de parte dos átomos de Sn implantados para a região da interface SiO_2/Si faz com que átomos de Sn sejam incorporados à matriz de Si. Durante o resfriamento das amostras, dá-se início a um processo de segregação dos átomos de Sn na região de interface, uma vez que o diagrama de fases mostra um decréscimo da solubilidade juntamente com a temperatura. Quando a temperatura atinge o ponto de fusão, o Sn existente na interface é solidificado na fase metálica

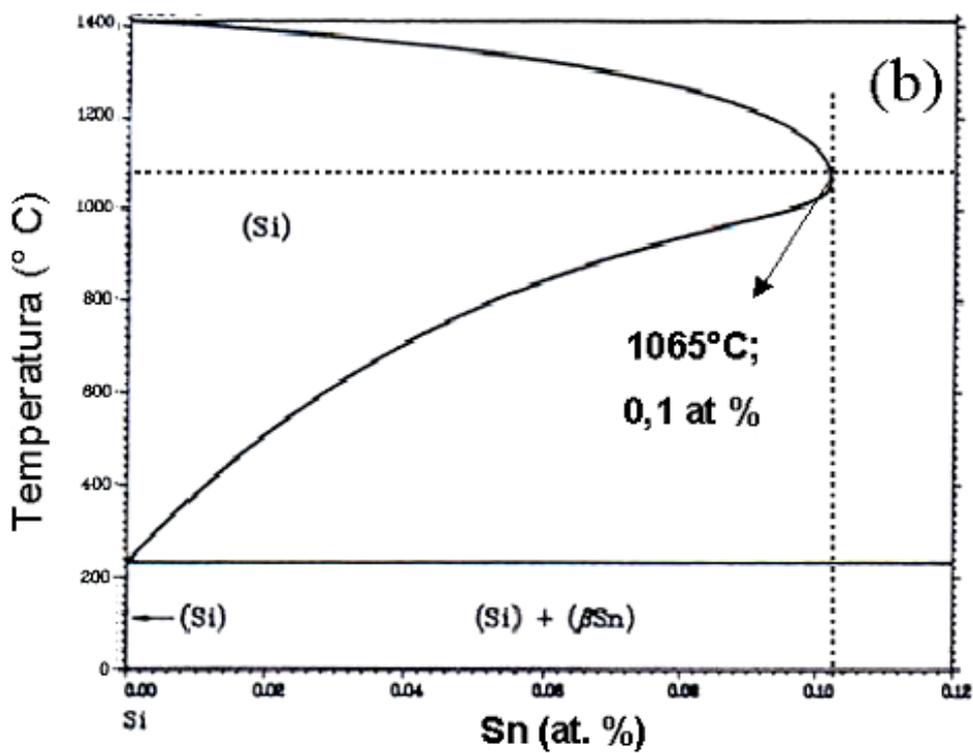
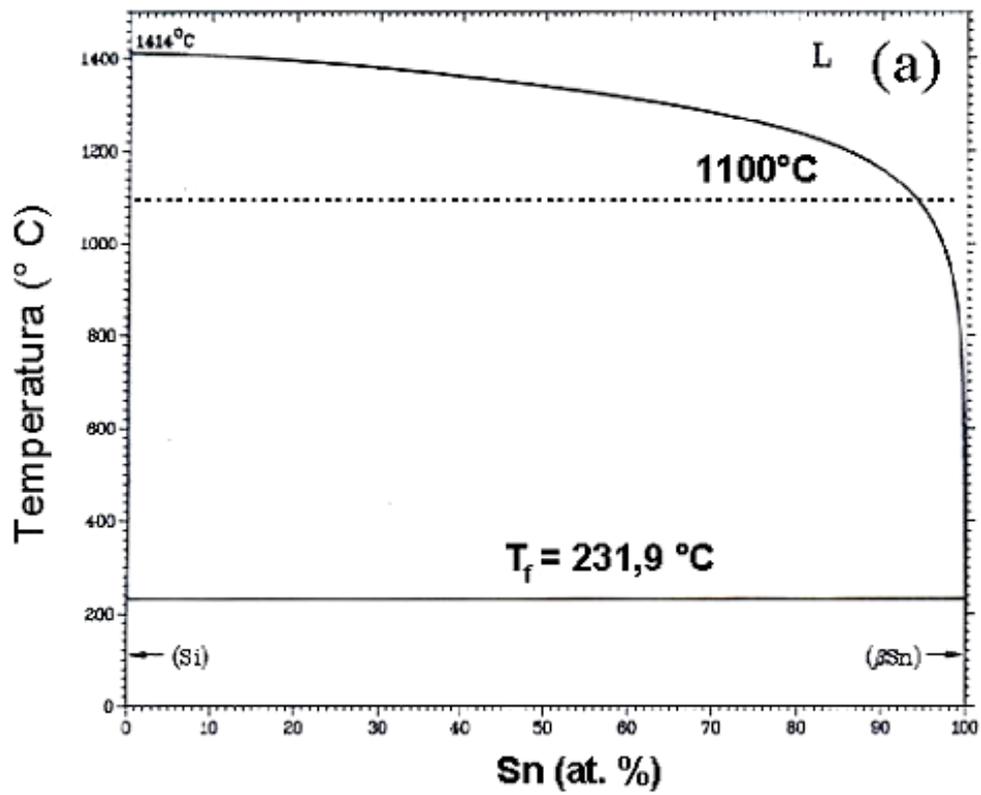


Figura 5.13. Diagrama de fase da liga binária Sn-Si. A figura (a) ilustra o diagrama inteiro, enquanto (b) representa uma expansão da região de 0 a 0,12 at.% correspondente à concentração do Sn. Adaptado de [87].

β -Sn, formando uma alta densidade de ilhas devido à necessidade de minimização da energia de interface com a matriz de Si. Apesar das ilhas surgirem durante o resfriamento das amostras, a razão pela qual o tratamento térmico a 1100 °C leva à formação de ilhas maiores (4 nm de altura por 6 nm de base) está provavelmente relacionada ao fato de que, para este caso, a fração de Sn que migra do centro do perfil gaussiano implantado para a interface é maior (cerca de 35% da dose total implantada no SiO₂). Além disso, conforme ilustra o diagrama da Fig. 5.13(b), a concentração da solução sólida de Sn formada no interior do Si aumenta com a temperatura. Com isso, durante o resfriamento da amostra até o ponto de fusão em 232 °C, a quantidade de Sn que segrega na interface é maior para 1100 °C e, devido à necessidade de minimização da energia de interface do sistema, ocorre a formação de ilhas de β -Sn maiores do que as observadas para os casos de 900 e 1000 °C.

Como discutido acima, a formação destas ilhas pode ser explicada fenomenologicamente considerando as propriedades térmicas (solubilidade e difusividade) do sistema Sn-Si em condições de equilíbrio termodinâmico. Para comprovar o modelo proposto, foi realizado um experimento com implantação de íons de Pb, uma vez que o diagrama de fases do sistema binário Pb-Si é bastante semelhante ao do Sn-Si. Neste caso também foi observado o crescimento de ilhas de Pb metálico epitaxiais ao Si(100) após tratamento térmico a 1100 °C em ambiente de N₂ durante 30 minutos. Contudo, o mesmo fenômeno não ocorre para o caso do Ge, uma vez que este elemento é totalmente solúvel no Si [87]. Por fim, cabe também enfatizar que o sistema de ilhas não ocorre quando o Sn é implantado diretamente em uma amostra de Si cristalino sem a camada de SiO₂. Resultados preliminares mostram que o Sn evapora durante os tratamentos térmicos a altas temperaturas. Isto mostra uma característica muito particular do óxido, que é a de proporcionar o crescimento de nanopartículas de elementos com baixo ponto de fusão, como é o caso do Sn ($T_f \approx 232$ °C) e do Pb ($T_f \approx 327$ °C), sem permitir a evaporação de parte dos átomos. Trata-se de um fenômeno intrigante e que deve ser investigado mais detalhadamente.

A formação de sistemas auto-organizados de ilhas epitaxiais em heteroestruturas semicondutoras vem sendo amplamente investigada durante a última década. Tais

ilhas podem apresentar dimensões da ordem de alguns nanômetros, caracterizando-se como pontos quânticos [88,89]. Os materiais geralmente utilizados para a produção de tais sistemas são semicondutores compostos do tipo III-V (InAs, InAsP, InGaP) e II-VI (CdS, CdSe) devido ao *gap* direto que estes possuem, e conseqüentemente o seu alto potencial de aplicação em dispositivos opto-eletrônicos. Até o presente, técnicas de deposição por epitaxia de feixe molecular (MBE) e deposição química a partir da fase vapor (CVD) são utilizadas para o crescimento de ilhas em superfícies. Vários trabalhos fazem uso da deposição de Ge sobre substratos de Si para modelar o processo de crescimento de ilhas auto-organizadas, possibilitando com isso a otimização de parâmetros tais como dimensão, geometria, dispersão em tamanho e outras propriedades estruturais (i.e. defeitos estruturais, campos de tensão, composição e dispersão em composição) [90-93].

Portanto, dentro desse contexto, os resultados obtidos nesta tese apresentam um método alternativo para a produção de nanoestruturas epitaxiais sobre superfícies. O uso da implantação de íons seguida de tratamentos térmicos levou à formação de um sistema de nano-ilhas de Sn epitaxiais ao Si(100) com alta densidade ($\approx 7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$), boa uniformidade em tamanho ($6,2 \pm 0,8 \text{ nm}$ de base x $4 \pm 1 \text{ nm}$ de altura) e tendência de auto-organização. Esses resultados se mostram muito promissores quando comparados às propriedades de sistemas depositados, onde a densidade de ilhas é tipicamente da ordem de 10^9 a 10^{10} cm^{-2} e o tamanho de cerca de dezenas de nanômetros [88-90,92]. Do ponto de tecnológico, fazer uso da implantação de íons é bastante interessante dada a sua absoluta compatibilidade com a microeletrônica. A outra vantagem consiste na utilização do SiO_2/Si como material hospedeiro, pois além de ser altamente utilizado em dispositivos, este material possui ótimas propriedades de interface, é relativamente livre de contaminação, e a sua produção via oxidação térmica do Si é extremamente simples se comparada a técnicas de deposição tais como MBE e CVD.

Por fim, cabe ressaltar que vários aspectos a cerca das propriedades estruturais ainda devem ser elucidados. Além disso, a baixa dimensionalidade deste sistema é fundamental para que efeitos quânticos atuem de maneira relevante nas propriedades opto-eletrônicas do material. Conseqüentemente, a expansão deste método para o

crescimento de nano-ilhas de elementos que apresentem propriedades semicondutoras e magnéticas é uma alternativa interessante na produção de materiais baseados em Si e com grande apelo tecnológico.

5.3 Conclusões

O estudo sistemático da evolução estrutural de nanopartículas de Sn em camadas de SiO₂ levou ao esclarecimento de importantes aspectos relacionados às propriedades estruturais e de luminescência das amostras. Os resultados obtidos mostram que os tratamentos térmicos realizados em ambiente de N₂ levam à formação de nanopartículas com diversos diâmetros (de 2,5 a 25 nm) e em diferentes fases no interior da camada de SiO₂, sendo que pela primeira vez se observou que as nanopartículas maiores (12 a 25 nm) são compostas de um núcleo central de β-Sn metálico e de uma camada externa de SnO_x policristalino.

Devido às características dos espectros de emissão e excitação de PL, efeitos de confinamento quântico podem ser excluídos como o principal mecanismo para a origem das emissões observadas nas regiões do azul-violeta e UV. De maneira similar ao caso do Ge, as bandas de luminescência estão relacionadas a transições radiativas de centros NOV, porém com estruturas ≡Sn–Sn≡ e ≡Sn–Si≡. O forte decréscimo observado na intensidade de PL azul-violeta, para as amostras tratadas com N₂ em T ≥ 700 °C, está possivelmente relacionado à formação de pequenos precipitados de SnO_x e de camadas de SnO_x em torno da região central das nanopartículas maiores, levando a uma redução do número de centros NOV criados em tornos das nanopartículas.

Evitando a oxidação do Sn através de tratamentos térmicos em vácuo, nanopartículas de Sn com um diâmetro médio $\langle\phi\rangle = 2,5$ nm e uma pequena dispersão $\sigma = 0,5$ nm se formam uniformemente ao longo da camada de SiO₂, não sendo observadas as mesmas características estruturais que, para as amostras tratadas em ambiente de N₂, estão relacionadas com a fase de SnO_x. Devido a isso, essas amostras

apresentaram uma emissão de PL azul-violeta cinco vezes mais intensa do que as amostras tratadas em ambiente de N₂, muito provavelmente porque a ausência da contaminação de oxigênio durante o tratamento térmico permite que um maior número de átomos de Sn presentes em solução estejam disponíveis para a formação de centros luminescentes NOV.

Como um aspecto adicional das propriedades estruturais das amostras de SiO₂/Si implantadas com Sn, observou-se a formação de ilhas de β-Sn na região da interface das amostras tratadas em N₂ entre as temperaturas de 900 e 1100 °C. Este sistema de nano-ilhas, que cresce epitaxialmente, é uniformemente distribuído sobre a superfície do Si, apresentando uma pequena dispersão em tamanho e tendência a se auto-organizar. Esse conjunto de características gera um grande interesse devido à possibilidade de consolidar a implantação iônica como um método alternativo para o crescimento de nano-ilhas sobre superfícies e com ótimas propriedades físico-químicas, tanto do ponto de vista básico quanto aplicado.

Capítulo 6

Conclusões Gerais e Perspectivas

A utilização da técnica de implantação iônica seguida de processos de tratamento térmico se mostrou uma alternativa bastante promissora para a produção de materiais nanoestruturados que apresentem emissão de luminescência em diferentes regiões do espectro eletromagnético, propriedade essa fundamental para a produção de futuros dispositivos optoeletrônicos baseados em Si. Os resultados obtidos no presente trabalho mostram que a formação de nanoestruturas de Ge e Sn em amostras de SiO₂/Si (100) leva à emissão de intensas bandas de PL nas regiões do azul-violeta ($\approx 3,2$ eV) e UV ($\approx 4,2$ eV) em temperatura ambiente.

A investigação das propriedades estruturais das nanopartículas de Ge e Sn formadas no interior das camadas de SiO₂ foi realizada em função da temperatura e do ambiente de tratamento térmico. Os resultados obtidos foram correlacionados com as propriedades de luminescência das amostras, o que permitiu entender como a evolução estrutural do sistema de nanopartículas atua sobre a criação de centros luminescentes NOV, que possuem estruturas $\equiv\text{Ge}-\text{Ge}\equiv$ e $\equiv\text{Ge}-\text{Si}\equiv$ para as amostras implantadas com íons de Ge, e $\equiv\text{Sn}-\text{Sn}\equiv$ e $\equiv\text{Sn}-\text{Si}\equiv$ para aquelas implantadas com íons de Sn. Processos de transição radiativa que ocorrem nestes centros são responsáveis pelas emissões de luz no azul-violeta e UV.

Em se tratando das amostras de SiO₂/Si implantadas com Ge, correlacionando as técnicas TEM e RBS se desenvolveu uma metodologia sistemática que foi de fundamental importância para interpretar o comportamento da luminescência e responder questões previamente existentes na literatura. Demonstrou-se que a formação de centros luminescentes NOV não ocorre na região da interface nanopartícula-SiO₂, pois, embora tenha ocorrido uma redução da área de interface (i.e. uma redução de átomos de Ge na superfície dos nanocristais) com crescimento das nanopartículas em função da temperatura, a intensidade de PL sofreu um aumento de um fator 12 no mesmo intervalo de temperatura. Além disso, foi possível estimar a

fração de Ge contida em nanopartículas para as diferentes temperaturas de tratamento térmico. Os resultados mostram que, mesmo em alta temperatura (≥ 900 °C), cerca de 20 % dos átomos de Ge ainda se encontram fora das nanopartículas formadas, distribuídos em solução ou em nanopartículas com $\phi < 0,8$ nm. Com base nesses dados, e levando em conta as propriedades de difusão das espécies Ge, Si e O₂ durante o processo de crescimento das nanopartículas, um modelo foi proposto para explicar o comportamento da intensidade de PL em função da temperatura. Neste modelo, supõe-se que a formação de uma região deficiente em oxigênio (e rica em átomos de Si) em torno das nanopartículas permite o aprisionamento de átomos de Ge em solução na forma de centros NOV $\equiv\text{Ge}-\text{Si}\equiv$ e $\equiv\text{Ge}-\text{Ge}\equiv$. Por fim, mostrou-se também que os danos causados por processos de pré-irradiação iônica com diferentes íons (He⁺, Si⁺, Kr⁺⁺, Au⁺) podem afetar a intensidade das emissões de PL, muito provavelmente devido ao efeito que esta também apresenta sobre a estrutura das nanopartículas de Ge.

No estudo das amostras de SiO₂/Si implantadas com Sn, a evolução estrutural do sistema foi estudada em função da temperatura e do ambiente de tratamento térmico. De maneira pioneira mostrou-se que através de tratamentos realizados em ambiente de N₂ é possível formar nanocristais bi-fásicos de Sn (≈ 12 a 25 nm) em estruturas concêntricas de β -Sn e SnO_x. A oxidação do Sn foi atribuída à contaminação de oxigênio existente no ambiente de N₂, a qual penetra na camada de SiO₂ formando ligações com átomos de Sn presentes em solução. Isso por sua vez deve estar relacionado com a forte redução da intensidade de PL azul-violeta para essas amostras, uma vez que o processo de oxidação deve inibir a formação de centros NOV na forma $\equiv\text{Sn}-\text{Sn}\equiv$ e $\equiv\text{Sn}-\text{Si}\equiv$ em torno das nanopartículas. Por outro lado, evitando a oxidação através de tratamentos térmicos em vácuo, nanopartículas de Sn com um diâmetro médio $\langle\phi\rangle = 2,5$ nm e uma pequena dispersão $\sigma = 0,5$ nm se formam uniformemente ao longo da camada de SiO₂. Essas amostras apresentaram uma emissão de PL azul-violeta cinco vezes mais intensa do que as amostras tratadas em ambiente de N₂, certamente porque a ausência da contaminação de oxigênio durante o tratamento térmico permite que um maior número de átomos de Sn presentes em solução estejam disponíveis para a formação de centros luminescentes NOV.

Ainda dentro do trabalho realizado com as camadas de SiO₂ implantadas com Sn, tratamentos térmicos em altas temperaturas (900–1100 °C) levaram à formação de um denso arranjo de ilhas epitaxiais de β-Sn na região de interface SiO₂/Si. Este sistema de nano-ilhas, que cresce epitaxialmente, é uniformemente distribuído sobre a superfície do Si, apresentando uma pequena dispersão em tamanho e tendência a se auto-organizar. Esse conjunto de propriedades gera um grande interesse pela possibilidade de consolidar o processo de implantação iônica como um método alternativo para a criação de ilhas sobre superfícies que apresentem interessantes propriedades físico-químicas, e conseqüentemente sejam úteis em futuras aplicações tecnológicas.

As perspectivas para a continuação deste trabalho envolvem o uso de espectroscopia Mössbauer para uma investigação mais detalhada a respeito da formação das fases β-Sn e SnO_x no interior do SiO₂. Adicionalmente, análises de espectroscopia de elétrons excitados por Raios-X (XPS) permitirão saber se a contaminação de oxigênio presente no ambiente de N₂ também leva à criação de fases de óxido de Ge (GeO_x) nas amostras implantadas com este elemento.

O estudo de sistemas de nanopartículas de outros elementos formadas através da implantação iônica continua sendo um assunto de extremo interesse. Um dos tópicos que recentemente vem atraindo a atenção da comunidade científica é a utilização de nanocristais semicondutores e também metálicos como elementos armazenadores de carga em dispositivos de porta flutuante (*Floating gate field effect devices*), os quais são a base da tecnologia de memórias e possuem uma vasta aplicação em equipamentos armazenadores de dados (ex.: chips de memória em câmeras digitais) [94-99]. A incorporação de nanocristais no óxido de porta (SiO₂) de tais dispositivos leva à redução da corrente de fuga, fato que poderá se traduzir em dispositivos eletrônicos com uma maior capacidade de armazenamento de informação e menor consumo de energia. Portanto, o estudo das propriedades estruturais de nanocristais formados em SiO₂, aliado a medidas elétricas tais como *I-V* (corrente vs. voltagem) e *C-V* (capacitância vs. voltagem), é um assunto extremamente interessante e sua investigação pode levar a obtenção de resultados muito promissores. Um outro assunto que requer investigação é a criação de nanocristais de metais catalisadores (ex.: Ni,

Au, Ag) em sistemas SiO_2/Si , uma vez que estes podem ser utilizados para o crescimento de nanotubos de carbono e nanofios de Si, materiais que também apresentam grande apelo tecnológico [100].

A formação de ilhas epitaxiais através da implantação iônica é o assunto que mais deve receber atenção no futuro, dado o seu atual estágio de desenvolvimento. As propriedades de equilíbrio do sistema Sn-Si mostram que o crescimento das ilhas pode ser termicamente controlado. Isto torna possível a manipulação de propriedades tais como tamanho médio, densidade e geometria, em função de diferentes parâmetros de implantação e tratamento térmico. Portanto, o uso deste método pode ser bastante interessante para a produção de sistemas de nano-ilhas semicondutoras ou magnéticas e que poderão apresentar um alto potencial aplicado. Cabe enfatizar que este é um processo inédito na literatura especializada e que o seu estudo sistemático poderá levar a obtenção de resultados pioneiros. Portanto, trata-se de um assunto de alto interesse tecnológico atual e que também abrange vários aspectos de física básica na área de materiais avançados.

Referências

- [1] SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. *Fundamentals of photonics*. New York: John Wiley, 1991.
- [2] CANHAM, L. T. Gaining light from silicon. *Nature*, London, v. 408, n. 6811, p. 411-412, Nov. 2000.
- [3] REISS, S.; HEINING, K. -H. Computer simulation of mechanisms of the SIMOX process. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 102, n. 1/4, p. 256-260, Aug. 1995.
- [4] BONAFOS, C.; GARRIDO, B.; LÓPEZ, M.; PÉREZ-RODRIGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; KIHN, Y.; ASSAYAG, G. B.; CLAVERIE, A. Ostwald ripening of Ge precipitates elaborated by ion implantation in SiO₂. *Mater. Sci. Eng. B*, Lausanne, v. 69/70, p. 380-385, Jan. 2000.
- [5] BONAFOS, C.; COLOMBEAU, B.; ALTIBELLI, A.; CARRADA, M.; ASSAYAG, G. B.; GARRIDO, B.; LÓPEZ, M.; PÉREZ-RODRIGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; CLAVERIE, A. Kinetic study of group IV nanoparticles ion beam synthesized in SiO₂. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 178, p. 17-24, May 2001.
- [6] BORDING, J. K.; TAFTØ, J. Molecular-dynamics simulation of growth of nanocrystals in an amorphous matrix. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 62, n. 12, p. 8098-8103, Sept. 2000.
- [7] FICHTNER, P. F. P.; JÄGER, W.; RADERMACHER, K.; MANTL, S. Precipitate coarsening and Co redistribution after ion implantation in silicon. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 59/60, p. 632-636, July 1991. pt. 1.
- [8] PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. *Phase transformations in metals and alloys*. 2. ed. London: Chapman & Hall, 1992.
- [9] MARCON, E. L. *Análise por simulação numérica da dinâmica de crescimento competitivo de precipitados em matrizes sólidas*. 1997. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.
- [10] VOORHEES, P. W. The theory of Ostwald ripening. *J. Stat. Phys.*, New York, v. 38, n.1/2, p. 231-252, Jan. 1985.

- [11] YAO, J. H.; ELDER, K. R.; GUO, H.; GRANT, M. Theory and simulation of Ostwald ripening. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 47, n. 21, p. 14110-14125, June 1993.
- [12] LIFSHITZ, I. M.; SLYOZOV, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids*, London, v. 19, n. 1/2, p. 35-50, Apr. 1961.
- [13] FISCHMEISTER, H.; GRIMVALL, G. Ostwald ripening: a survey. In: KUCZUNSKI, G. C. (Ed.) *Sintering and related phenomena*. London: Plenum, 1973. p 119-149.
- [14] MARDER, M. Correlations and Ostwald ripening. *Phys. Rev. A*, Woodbury, v. 36, n. 2, p. 858-874, July 1987.
- [15] CANHAM, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett*, Woodbury, v. 57, n. 10, p. 1046-1048, Sept. 1990.
- [16] FAUCHET, P. M. Photoluminescence and electroluminescence from porous silicon. *J. Lumin.*, Amsterdam, v. 70, n. 1/6, p. 294-309, Oct. 1996.
- [17] TSYBESKOV, L.; DUTTAGUPTA, S. P.; HIRSCHMAN, K. D.; FAUCHET, P. M. Stable and efficient electroluminescence from a porous silicon-based bipolar device. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v.68, n. 15, p. 2058-2060, Apr. 1996.
- [18] WERVA, E.; SEPHIN, A. A.; CHIN, L. A.; ZHOU, C.; KOLENBRANDER, K. D. Synthesis and processing of silicon nanocrystallites using a pulse laser ablation supersonic expansion method. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 64, n. 14, p. 1821-1823, Apr. 1994.
- [19] DUTTA, A. K. Visible photoluminescence from Ge nanocrystal embedded into a SiO₂ matrix fabricated by atmospheric chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 68, n. 9, p. 1189-1191, Feb. 1996.
- [20] SEIFARTH, H.; GRÖTZSCHEL, R.; MARKWITZ, A.; MATZ, W.; NITZSCHE, P.; REBOHLE, L. Preparation of SiO₂ films with embedded Si nanocrystals by reactive r.f. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, Lausanne, v. 330, n. 2, p. 202-205, Sept. 1998.
- [21] SHEN, J. K.; WU, X. L.; YUAN, R. K.; TANG, N.; ZOU, J. P.; MEI, Y. F.; TAN, C.; BAO, X. M.; SIU, G. G. Enhanced ultraviolet photoluminescence from SiO₂/Ge:SiO₂/SiO₂ sandwiched structure. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 77, n. 20, p. 3134-3136, Nov. 2000.

- [22] IACONA, F.; FRANZÒ, G.; SPINELLA, C. Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 87, n. 3, p. 1295-1303, Feb. 2000.
- [23] COFFA, S.; PRIOLO, F.; FRANZÒ, G.; BELLANI, V.; CARNERA, A.; SPINELLA, C. Optical activation and excitation mechanisms of Er implanted in Si. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 48, n.16, p. 11782-11788, Oct. 1993.
- [24] SUN, J. M.; SKORUPA, W.; DEKORSY, T.; HELM, M.; REBOHLE, L.; GEBEL, T. Efficient ultraviolet electroluminescence from a Gd-implanted silicon metal-oxide-semiconductor device. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 85, n. 16, p. 3387-3389, Oct. 2004.
- [25] SEO, S. Y.; SHIN, J. H.; BAE, B. S.; PARK, N.; PENNINKHOF, J. J.; POLMAN, A. Erbium-thulium interaction in broadband infrared luminescent silicon-rich silicon oxide. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 82, n. 20, p. 3445-3477, May 2003.
- [26] REBOHLE, L.; von BORANY, J.; YANKOV, R. A.; SKORUPA, W.; TYSCHENKO, I. E.; FRÖB, H.; LEO, K. Strong blue and violet photoluminescence and electroluminescence from germanium-implanted and silicon-implanted silicon-dioxide layers. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 71, n. 19, p. 2809-2811, Nov. 1997.
- [27] REBOHLE, L.; von BORANY, J.; FRÖB, H.; SKORUPA, W. Blue photo- and electroluminescence of silicon dioxide layers ion-implanted with group IV elements. *Appl. Phys. B*, v. 71, n. 2, p. 131-152, Aug. 2000.
- [28] GEBEL, T.; REBOHLE, L.; SUN, J.; SKORUPA, W. Electroluminescence from thin SiO₂ layers after Si- and C-coimplantation. *Physica E*, Amsterdam, v. 16, n. 3/4, p. 366-369, Mar. 2003.
- [29] KACHURIN, G. A.; TYSCHENKO, I. E.; ZHURAVLEV, K. S.; PAZDNIKOV, N. A.; VOLODIN, V.A.; GUTAKOVSKI, A. K.; LEIER, A. F.; SKORUPA, W.; YANKOV, R. A. Photoluminescence of SiO₂ layers implanted with Si⁺ ions and annealed in a pulsed regime. *Semiconductors*, New York, v. 31, n. 6, p. 626-630, June 1997.
- [30] BRONGERSMA, M.; POLMAN, A.; MIN, K. S.; ATWATER, H. A. Depth distribution of luminescent Si nanocrystals in Si implanted SiO₂ films on Si. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 86, n. 2, p. 759-763, July 1999.
- [31] SHIMIZU-IWAYAMA, T.; HOLE, D. E.; TOWNSEND, P. D. Optical properties of interacting Si nanoclusters in SiO₂ fabricated by ion implantation

and annealing. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 147, n. 1/4, p. 350-355, Jan. 1999.

- [32] FERNANDEZ, B. G.; LÓPEZ, M.; GARCÍA, C.; PÉREZ-RODRIGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; BONAFOS, C.; CARRADA, M.; CLAVERIE, A. Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO₂. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 91, n. 3, p. 798-806, Jan. 2002.
- [33] KANEMITSU, Y.; MASUDA, K.; YAMAMOTO, M.; KAJIYAMA, K.; KUSHIDA, T. Near-infrared photoluminescence from Ge nanocrystals in SiO₂ matrices. *J. Lumin.*, Amsterdam, v. 87/89, p. 457-459, May 2000.
- [34] YANG, C. M.; SHCHEGLOV, K. V.; VAHALA, K. J.; ATWATER, H. A. Correlation of size and photoluminescence for Ge nanocrystals in SiO₂ matrices. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 106, n. 1/4, p. 433-437, Dec. 1995.
- [35] MIN, K. S.; SHCHEGLOV, K. V.; YANG, C. M.; ATWATER, H. A.; BRONGERSMA, M. L.; POLMAN, A. The role of quantum-confined excitons vs defects in the visible luminescence of SiO₂ films containing Ge nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 68, n. 18, p. 2511-2513, Apr. 1996.
- [36] KIM, H. B.; CHAE, K. H.; WHANG, C. N.; JEONG, J. Y.; OH, M. S.; IM, S.; SONG, J. H. The origin of photoluminescence in Ge-implanted SiO₂ layers. *J. of Lumin.*, Amsterdam, v. 80, n. 1/4, p. 281-284, Dec. 1998.
- [37] GAO, T.; BAO, X. M.; YAN, F.; TONG, S. Photoluminescence from Ge⁺-implanted SiO₂ films on Si substrate and its mechanism. *Phys. Lett. A*, Amsterdam, v. 232, n. 3/4, p. 321-325, July 1997.
- [38] LEE, W. S.; JEONG, J. Y.; KIM, H. B.; CHAE, K. H.; WHANG, C. N.; IM, S.; SONG, J. H. Violet and orange luminescence from Ge-implanted SiO₂ layers. *Mater. Sci. Eng. B*, Lausanne, v. 69/70, p. 474-478, Jan. 2000.
- [39] SEOL, K. S.; OHKI, Y.; NISHIKAWA, H.; TAKIYAMA, M.; HAMA, Y. Effect of implanted ion species on the decay kinetics of 2.7 eV photoluminescence in thermal SiO₂ films. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 80, n. 11, p. 6444-6447, Dec. 1996.
- [40] SHIMIZU-IWAYAMA, T.; KURUMADO, N.; HOLE, D. E.; TOWNSEND, P. D. Optical properties of silicon nanoclusters fabricated by ion implantation. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 83, n. 11, p. 6018-6022, June 1998.

- [41] TRWOGA, P. F.; KENYON, A. J.; PITT, C. Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v.83, n. 7, p. 3789-3794, Apr. 1998.
- [42] BRUS, L. E. Electronic wave-functions in semiconductor clusters: experiment and theory. *J. Phys. Chem.*, Washington, v. 90, n. 12, p. 2555-2560, June 1986.
- [43] HAUG, H.; KOCH, S. W. *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductor*. Singapore: World Scientific, 1990.
- [44] XIA, J.-B. Electronic structures of zero-dimensional quantum wells. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 40, n. 12, p. 8500-8507, Oct. 1989.
- [45] YOFFE, A. D. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. *Adv. Phys.*, London, v. 51, n. 2, p. 799-890, Mar./Apr. 2002.
- [46] DALDOSSO, N.; LUPPI, M.; OSSICINI, S.; DEGOLI, E.; MAGRI, R.; DALBA, G.; FORNASINI, P.; GRISENTI, R.; ROCCA, F.; PAVESI, L.; BONINELLI, S.; PRIOLO, F.; SPINELLA, C.; IACONA, F. Role of the interface region on the optoelectronic properties of silicon nanocrystals embedded in SiO₂. *Phys. Rev. B*. Melville, v. 68, n. 8, 085327 8 p., Aug. 2003.
- [47] SKUJA, L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. *J. Non-Cryst. Solids*, Amsterdam, v. 239, n. 1/3, p. 16-48, Oct. 1998.
- [48] SKUJA, L. Isoelectronic series of twofold coordinated Si, Ge and Sn atoms in glassy SiO₂: a luminescence study. *J. Non-Cryst. Solids*, Amsterdam, v. 149, n. 1/2, p. 77-95, Oct. 1992.
- [49] TOHMON, R.; SHIMOGAICHI, Y.; MIZUNO, H.; OHKI, Y.; NAGASAWA, K.; HAMA, Y. 2.7-eV luminescence in as-manufactured high-purity silica glass. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 62, n. 12, p. 1388-1391, Mar. 1989.
- [50] LIAO, L. S.; BAO, X. M.; LI, N. S.; ZHENG, X. Q.; MIN, N. B. Blue-, green-, and red-light emission from Si⁺-implanted thermal SiO₂ films on crystalline silicon. *J. Lumin.*, Amsterdam, v. 68, n. 2/4, p. 199-204, May 1996.
- [51] GRISCOM, D. L. Defect structure of glasses: some outstanding questions in regard to vitreous silica. *J. Non-Cryst. Solids*, Amsterdam, v. 73, n. 1/3, p. 51-77, Aug. 1985.

- [52] MARSHALL, C. D.; SPETH, J. A.; PAYNE, S. A. Induced optical absorption in gamma, neutron and ultraviolet irradiated fused quartz and silica. *J. Non-Cryst. Solids*, Amsterdam, v. 212, n. 1, p. 59-73, May 1997.
- [53] NISHIKAWA, H.; SHIROYAMA, T.; NAKAMURA, R.; OHKI, Y.; NAGASAWA, K.; HAMA, Y. Photoluminescence from defect centers in high-purity silica glasses observed under 7.9-eV excitation. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 45, n. 2, p. 586-591, Jan. 1992.
- [54] AGNELLO, S.; BOSCAINO, R.; CANNAS, M.; GELARDI, F. M.; LEONE, M. γ -ray-induced bleaching in silica: conversion from optical to paramagnetic defects. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 61, n. 3, p. 1946-1951, Jan. 2000.
- [55] MARKWITZ, A.; REBOHLE, L.; HOFMEISTER, H.; SKORUPA, W. Homogeneously size distributed Ge nanoclusters embedded in SiO₂ layers produced by ion beam synthesis. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 147, n. 1/4, p. 361-366, Jan. 1999.
- [56] MARKWITZ, A.; GROTZSCHEL, R.; HEINIG, K. H.; REBOHLE, L.; SKORUPA, W. Microstructural investigation of Sn nanoclusters in double-energy implanted and annealed SiO₂ layers with cross-sectional TEM. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 152, n. 2/3, p. 319-324, May 1999.
- [57] GHEZZO, M.; BROWN, D. M. Diffusivity summary of B, Ga, P, As, and Sb in SiO₂. *J. Electrochem. Soc.*, Princeton, v. 120, n. 1, p. 146-148, Jan. 1973.
- [58] NICOLLIAN, E. H.; BREWS, J. R. *MOS (Metal Oxide Semiconductor) physics and technology*. New York: John Wiley, 1982.
- [59] GHANDHI, S. K. *VLSI fabrication principles: silicon and gallium arsenide*. New York: John Wiley, 1983.
- [60] FELDMAN, L. C. Introduction. In: CHABAL, Y. J. (Ed.) *Fundamental aspects of silicon oxidation*. Berlin: Springer-Verlag, 2001. p. 1-11. (Springer series in materials science, v. 46).
- [61] ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon, 1985.
- [62] ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P. Stopping and range of ions in matter: SRIM-2003. Disponível em: <<http://www.srim.org/>>. Acesso em: 04 nov. 2004.
- [63] CHU, W.-K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.

- [64] TESMER, J. R.; NASTASI, M. (Eds.). *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995.
- [65] REIMER, L. *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. Berlin: Springer-Verlag, 1993.
- [66] HIRSCH, P.; HOWIE, A.; NICHOLSON, R. B.; PASHLEY, D. W.; WHELAN, M. J. *Electron microscopy of thin crystals*. Huntington: Robert E. Krieger, 1977.
- [67] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission electron microscopy*. New York: Plenum Press, 1996.
- [68] JENKINS, M. L.; KIRK, M. A. *Characterization of radiation damage by transmission electron microscopy*. Bristol: IOP Publishing, 2001.
- [69] SEIDEL, H.; CSEPREGI, L.; HEUBERGER, A.; BAUMGÄRTEL, H. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions. *J. Electrochem. Soc.*, Princeton, v. 137, n. 11, p. 3612- 3626, Nov. 1990.
- [70] McGLYNN, S. P.; AZUMI, T.; KINOSHITA, M. *Molecular spectroscopy of the triplet state*. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1969.
- [71] PANKOVE, J. J. *Optical processes in semiconductors*. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1971.
- [72] MADAN, A.; SHAW, M. P. *The physics and applications of amorphous semiconductors*. San Diego: Academic Press, 1988.
- [73] JACAK, L.; HAWRYLAK, P.; WÓJS, A. *Quantum dots*. Berlin: Springer-Verlag, 1998.
- [74] VEPREK, S. Electronic and mechanical properties of nanocrystalline composites when approaching molecular size. *Thin Solid Films*, Lausanne, v. 297, n. 1/2, p. 145-153, Apr. 1997.
- [75] SILVA, M. A. A. *Espalhamento Raman em heteroestruturas semicondutoras de Si/Ge*. 1995. 85f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.
- [76] KOLOBOV, A. V. Raman scattering from Ge nanostructures grown on Si substrates: power and limitations. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 87, n. 6, p. 2926-2930, Mar. 2000.

- [77] CHOI, W. K.; NG, V.; NG, S. P.; THIO, H. H.; SHEN, Z. X.; LI, W. S. Raman characterization of germanium nanocrystals in amorphous silicon oxide films synthesized by rapid thermal annealing. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 86, n. 3, p. 1398-1403, Aug. 1999.
- [78] KOLOBOV, A. V.; WEI, S. Q.; YAN, W. S.; OYANAGI, H.; MAEDA, Y.; TANAKA, K. Formation of Ge nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix: transmission electron microscopy, x-ray absorption, and optical studies. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 67, n. 19, 195314 8 p., May 2003.
- [79] AIKEN III, J. D.; FINKE, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *J. Mol. Catal. A*, Amsterdam, v. 145, n. 1/2, p. 1-44, Sept. 1999.
- [80] RIDGWAY, M. C.; AZEVEDO, G. M.; GLOVER, C. J.; ELLIMAN, R. G.; LLEWELLYN, D. J.; CHEUNG, A.; JOHANNESSEN, B.; BRETT, D. A.; FORAN, G. J. EXAFS characterisation of Ge nanocrystals in silica. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 218, p. 421-426, June 2004.
- [81] CHEUNG, A.; AZEVEDO, G. M.; GLOVER, C. J.; LLEWELLYN, D. J.; ELLIMAN, R. G.; FORAN, G. J.; RIDGWAY, M. C. Structural perturbations within Ge nanocrystals in silica. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 84, n. 2, p. 278-280, Jan. 2004.
- [82] BAUMVOL, I. J. R.; KRUG, C.; STEDILE, F. C.; GORRIS, F.; SCHULTE, W. H. Isotopic substitution of Si during thermal growth of ultrathin silicon-oxide films on Si(111) in O₂. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 60, n. 3, p. 1492-1495, July 1999.
- [83] SPIGA, S.; FANCIULLI, M.; FERRETI, N.; BOSCHERINI, F.; d'ACAPITO, F.; CIATTO, G.; SCHMIDT, B. Formation and structure of Sn and Sb nanoclusters in thin SiO₂ films. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 200, p. 171-177, Jan. 2003.
- [84] SPIGA, S.; MANTOVAN, R.; FANCIULLI, M.; FERRETI, N.; BOSCHERINI, F.; d'ACAPITO, F.; SCHMIDT, B.; GRÖTZSCHEL R.; MÜCKLICH, A. Local structure of Sn implanted in thin SiO₂ films. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 68, n. 20, 205419 9 p., Nov. 2003.
- [85] HÖCHE, T.; ANGERMANN, T. Cross-sectional TEM investigation of tin-implanted SiO₂ glass. *J. Non-Cryst. Solids*, Amsterdam, v. 262, n. 1/3, p. 114-125, Feb. 2000.
- [86] POWDER DIFFRACTION FILE. Pennsylvania: International Centre for Diffraction Data, v. 1-45, 1985-1995. PDF number 040673.

- [87] OLESINSKI, R. W.; ABBASCHIAN, G. J. Si-Sn (silicon-tin). In: MASSALSKI, T. B. (Ed.). *Binary alloy phase diagrams*. 2. ed. Materials Park: ASM International, 1990. v. 3, p. 3361-3362.
- [88] BIMBERG, D.; GRUNDMANN, M.; LEDENTSOV, N. N. *Quantum dot heterostructures*. Chichester: John Wiley, 1999.
- [89] MALTEZ, R. L.; RIBEIRO, E.; CARVALHO, W.; UGARTE, D.; MEDEIROS-RIBEIRO, G. Controlling alloy composition of InAsP self-assembled quantum dots embedded in GaAs. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 94, n. 5, p. 3051-3056, Sept. 2003.
- [90] EAGLESHAM, D. J.; CERULLO, M. Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100). *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 64, n. 16, p. 1943-1946, Apr. 1990.
- [91] RUDD, R. E.; BRIGGS, G. A. D.; SUTTON, A. P.; MEDEIROS-RIBEIRO, G.; WILLIAMS, R. S. Equilibrium model of bimodal distributions of epitaxial island growth. *Phys. Rev. Lett.*, Melville, v. 90, n. 14, 146101 3 p., Apr. 2003.
- [92] RASTELLI, A.; KUMMER, M.; KÄNEL, H. von. Shape evolution of Ge domes on Si(001) during Si capping. *Physica E*, Amsterdam, v. 13, n. 2/3, p. 1008-1012, Mar. 2002.
- [93] MALACHIAS, A.; KYCIA, S.; MEDEIROS-RIBEIRO, G.; MAGALHÃES-PANIAGO, R.; KAMINS, T. I.; WILLIAMS, R. S. 3D composition of epitaxial nanocrystals by anomalous X-ray diffraction: observation of a Si-rich core in Ge domes on Si(100). *Phys. Rev. Lett.*, Melville, v. 91, n. 17, 176101 4 p., Oct. 2003.
- [94] TIWARI, S.; RANA, F.; HAFANI, H.; HASTSTEIN, A.; CRABBÉ, E. F.; CHAN, K. A silicon nanocrystals based memory. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 68, n. 10, p. 1377-1379, Mar. 1996.
- [95] MÉLIN, T.; DERESMES, D.; STIÉVENARD, D. Charge injection in individual silicon nanoparticles deposited on a conductive substrate. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 81, n. 26, p. 5054-5056, Dec. 2002.
- [96] KANJILAL, A.; HANSEN, J. L.; GAIDUK, P.; LARSEN, A. N.; CHERKASHIN, N.; CLAVERIE, A.; NORMAND, P.; KAPELANAKIS, E.; SKARLATOS, D.; TSOUKALAS, D. Structural and electrical properties of silicon dioxide layers with embedded germanium nanocrystals grown by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 82, n. 8, p.1212-1214, Feb. 2003.

- [97] PERNIOLA, L.; SALVO, B. D.; GHIBALDO, G.; PARA, A. F.; PANANAKAKIS, G.; BARON, T.; LOMBARDO, S. Influence of dots size and dots number fluctuations on the electrical characteristics of multi-nanocrystal memory devices. *Solid-State Electronics*, Lausanne, v. 47, n. 10, p. 1637-1641, Oct. 2003.
- [98] OSTRAT, M. L.; De BLAUWE, J. W.; GREEN, M. L.; BELL, L. D.; BRONGERSMA, M. L.; CASPERSON, J.; FLAGAN, R. C.; ATWATER, H. A. Synthesis and characterization of aerosol silicon nanocrystal nonvolatile floating-gate memory devices. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 79, n. 3, p. 433-435, July 2001.
- [99] BOER, E. A.; BRONGERSMA, M. L.; ATWATER, H. A.; FLAGAN, R. C.; BELL, L. D. Localized charge injection in SiO₂ films containing silicon nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 79, n. 6, p. 791-793, Aug. 2001.
- [100] ADHIKARI, A. R.; HUANG, M. B.; WU, D.; DOVIDENKO, K.; WEI, B. Q.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M. Ion-implantation-prepared catalyst nanoparticles for growth of carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 86, n. 5, 053104 3 p., Jan. 2005.

Lista de publicações referentes à tese

1. J.M.J. Lopes, F.C. Zawislak, P.F.P. Fichtner, F.C. Lovey, A.M. Condó. Effect of annealing atmosphere on the structure and luminescence of Sn-implanted SiO₂ layers. *Applied Physics Letters* **86**, n. 023101, p. 1-3, 2005.
2. J.M.J. Lopes, F.C. Zawislak, P.F.P. Fichtner, R.M. Papaléo, F.C. Lovey, A.M. Condó, A. Tolley. Formation of epitaxial β -Sn islands at the interface of SiO₂/Si layers implanted with Sn⁺ ions. *Applied Physics Letters*, 2005 (Em publicação – Ed. 16 maio 2005).
3. J.M.J. Lopes, P.F.P. Fichtner, F.C. Kremer, F.C. Zawislak. Correlation between structural evolution and photoluminescence of Sn nanoclusters in SiO₂ layers. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B*, 2005 (Aceito para publicação).
4. J.M.J. Lopes, F.C. Zawislak, P.F.P. Fichtner, M. Behar, L. Rebohle, W. Skorupa. Pre-irradiation memory effect on the photoluminescence intensity of Ge-implanted SiO₂ layers. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **218**, p. 438-443, 2004.
5. J.M.J. Lopes, F.C. Zawislak, P.F.P. Fichtner, M. Behar, L. Rebohle, W. Skorupa. Cluster coarsening and luminescence emission intensity of Ge nanoclusters in SiO₂ layers. *Journal of Applied Physics* **94**, p. 6059-6064, 2003.
6. J.M.J. Lopes, F.C. Zawislak, P.F.P. Fichtner, M. Behar, L. Rebohle, W. Skorupa. Photoluminescence of Ge Nanoclusters in Ion Implanted SiO₂. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **744**, p. 519 - 524, 2003.