

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MICROELETRÔNICA

**Formação de nanopartículas de Sn
e PbSe via implantação iônica em Si(100)[†]**

Tatiana Lisbôa Marcondes

Tese elaborada sob orientação do Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner e co-orientação do Prof. Dr. Ricardo M. Papaléo, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica da UFRGS como requisito final à obtenção do título de Doutor em Microeletrônica.

PORTO ALEGRE, FEVEREIRO DE 2009.

[†] Trabalho parcialmente financiando por CAPES e CNPq.

RESUMO

O silício (Si) é o material mais utilizado na fabricação de dispositivos microeletrônicos e fotovoltaicos devido às suas excelentes propriedades físicas e ao alto grau de desenvolvimento das tecnologias de produção alcançadas pela indústria. Conseqüentemente, materiais compatíveis com o Si são alternativas importantes para ampliar o desempenho e a funcionalidade das próximas gerações de dispositivos.

O principal objetivo desse trabalho foi estudar sistematicamente a formação de nanopartículas de Sn e de PbSe via implantação iônica seguida de tratamentos térmicos (síntese por feixe de íons), em substrato de silício com orientação (100). Três tipos de substratos foram considerados: substrato sem defeitos, substratos contendo sistemas de bolhas de Ne e substratos contendo cavidades vazias. A formação de nanopartículas de estanho (Sn) foi tomada como caso modelo para otimizar os parâmetros do processo de síntese por feixe de íons. O sistema composto PbSe é interessante por ser semicondutor de *gap* direto, sendo potencialmente útil para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos e fotovoltaicos integrados com o Si. A caracterização estrutural das amostras foi realizada através de técnicas de análise por feixes de íons, como o Retroespalhamento Rutherford (RBS), RBS em direção canalizada, detecção de partículas por recuo elástico (ERD) e através da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

Os principais pontos estudados foram: (i) os efeitos sobre o processo de síntese de nanopartículas causados pela amorfização da matriz durante a implantação de íons de Sn^+ , Pb^+ e Se^+ ; (ii) o desenvolvimento de estratégias de como evitar a amorfização através do aquecimento do substrato; (iii) a perda de material implantado durante tratamentos térmicos de alta temperatura realizados após a implantação; (iv) a decomposição de cavidades e de bolhas e das próprias nanopartículas inerente ao auto-bombardeamento iônico durante as implantações; (v) o processo de nucleação de precipitados em sítios heterogêneos como discordâncias, cavidades e bolhas; (vi) e a formação de nanopartículas em diferentes tipos de substrato.

Através da implantação de elementos muito pouco solúveis em uma matriz, espera-se a formação de nanopartículas dispersas de uma segunda fase pura (sem reagir com elementos da matriz). Neste sentido, os resultados obtidos são interessantes. Primeiro, no caso do Sn, apresentamos evidências da formação de estruturas nanoscópicas de alta estabilidade térmica, afetando o processo de nucleação e formação das fases α -Sn (semicondutora) ou β -Sn

(metálica) usuais para sistemas massivos. Obtivemos a formação preferencial da fase β -Sn, e não obtivemos evidência da formação de ligas Sn-Si ou a fase α -Sn que podem ser obtidas através de processos de não equilíbrio como a co-deposição por epitaxia de feixe molecular. Por outro lado, no caso da co-implantação com íons de Pb^+ e Se^+ , os resultados mostram ser possível formar sistemas dispersos de nanopartículas de PbSe com estequiometria e estruturas previstas em diagrama de equilíbrio para sistemas massivos. Por fim, a presença de cavidades e bolhas, apesar de influenciar na distribuição em tamanho das nanopartículas, não representa uma vantagem específica como centro de segregação e nucleação preferencial de impurezas no Si. Isso contradiz conceitos da literatura referentes ao aprisionamento de impurezas bolhas ou cavidades, usualmente considerados como técnicas para purificação de matriz, e aplicados na confecção de dispositivos microeletrônicos e fotovoltaicos.

ABSTRACT

Due to its favourable physical properties and the high development degree achieved on industrial processes, Si is the most used substrate material for microelectronic and photovoltaic devices. As a consequence, materials compatible with the Si technology are very important to improve the performance and functionality of advanced devices.

This work focuses on ion beam synthesis of dispersed second phase Sn or PbSe nanoparticles (NPs) in three types of Si (001) substrates: pristine ones, substrates containing voids and substrates containing Ne bubbles. The formation of Sn NPs is considered as a model case for the optimization of the ion beam synthesis process. PbSe is a direct band gap semiconducting compound and present potential interest for optoelectronic and/or photovoltaic applications. The samples were characterized by ion beam analysis methods, including Rutherford backscattering (RBS), channelling (RBS/C) and Elastic Recoil Detection (ERD), as well as by Transmission Electron Microscopy (TEM).

The main investigated points comprise: i) substrate amorphization effects on the formation of NPs; ii) the development of strategies to avoid self amorphization by means of substrate heating; iii) material losses by evaporation during post-implantation high-temperature treatments; iv) the decomposition of bubbles and voids during the implantation of the metallic species; v) the effects of heterogeneous sites on the NPs nucleation and growth; vi) the formation of NPs systems on the different substrates.

Implantation of element with very low solubility generally leads to the formation of pure dispersed second phase particles, instead of alloyed systems with substrate atoms. In this sense, interesting results were obtained. First, for Sn, there are evidences that rather thermally stable nanoscopic structures were formed, thus retarding the formation of the usual α -Sn (semiconducting) and β -Sn (metallic) phases predicted for equilibrium bulk systems. In addition, after high temperature treatments, only β -Sn NPs were obtained, instead of α -Sn or α -(Sn-Si) alloys as reported by molecular epitaxy co-deposition methods. On the other hand, co-implantation of Pb^+ and Se^+ ions lead to the formation of PbSe NPs presenting the same stoichiometry and phase as predicted by thermal equilibrium phase diagrams for bulk systems. Finally, the presence of voids or bubbles, in spite of their influence on the NPs size distributions, does not contribute significantly for the NP system formation. The present findings contrast with literature impurity gettering concepts usually related to bubbles or voids.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Paulo Fichtner pela orientação, paciência e ensinamentos sobre a técnica de TEM, além da oportunidade de fazer doutorado sanduíche na França, que enriqueceu meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Ricardo Papaléo pela imensa ajuda em organizar idéias, compreender as dificuldades em ser aluno e principalmente em ouvir.

Ao grupo do Laboratório de Metalurgia Física de Poitiers, onde tive a oportunidade de fazer parte do meu doutorado, durante 7 meses. Em especial ao apoio dado pela Profa. Dra Marie-France Beauford e ao Prof. Dr. Jean Françoise Barbot.

Ao Prof. Dr. Henri Boudinov pelo acolhimento, apoio, compreensão, paciência, amizade e discussões sobre o trabalho e a vida. Certamente, sem a ajuda desse grande homem, eu teria desistido.

Às minhas super e esplêndidas amigas: Fran, Fabi, Pê, Nara, Taíse e Suzana, pela compreensão, apoio, incentivos e muitos momentos felizes. Vou guardar todas vocês para sempre no meu coração.

À minha família, Inês, Rodrigo e Karine que sempre me apoiou, compreendeu e esteve ao meu lado em todos os momentos.

Aos colegas muito especiais do grupo de Implantação Iônica: Ricardo Gaitero Galvão, Fabiano Bernardi, Márcio Xúnior, João Marcelo, Felipe Kremer, Augusto de Mattos e Achenuêr.

Aos colegas do grupo de Microeletrônica por me agüentarem no momento mais difícil de minha vida e terem feito com que eu risse mesmo nas desgraças: Palmieri, Robert, Mateus Dalponte, Matheus, André e Leandro.

Ao corpo técnico do laboratório de implantação iônica: Agostinho, Borbinha, Miro, Peco e Manoel. Todos foram essenciais para a realização desse trabalho, e os considero grandes amigos.

A todos os amigos e funcionários do Instituto de Física que, direta ou indiretamente, contribuíram na construção desse trabalho.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

% at.	concentração percentual atômica
A	área
a-Si	silício amorfo
β	ângulo entre dois planos cristalinos
C	concentração de átomos
$C/C_{máx}$	número de contagens / contagem máxima
c-Si	silício cristalino
D	coeficiente de difusão
D_0	coeficiente pré-exponencial
dC/dx	variação da concentração com a distância
$D_{desl.}$	valor máximo do número de deslocamentos
dpa	número de átomos deslocados (<i>displacement per atoms</i>)
d_{Si}	distância entre planos da rede do Si
d_{Sn}	distância entre planos da rede do Sn
ΔG	variação da energia livre de Gibbs
ΔRp	desvio padrão da distribuição de átomos implantados
E	energia de implantação
E_g	energia de <i>gap</i>
E_a	energia de ativação
EDS	espectroscopia de energia dispersiva (<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
ERD	deteção de partículas por recuo elástico (<i>Elastic Recoil Detection</i>)
HR	alta resolução
IBS	Síntese por feixe de íons (<i>Ion beam Synthesis</i>)
j	fluxo de átomos
κ	constante de Boltzmann ($8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$)
L	comprimento de câmara do microscópio
λ	comprimento de onda dos elétrons
λ_D	comprimento de difusão
M	espaçamento entre as franjas de Moiré
MBE	deposição por epitaxia de feixe molecular (<i>molecular beam epitaxy</i>)
N	densidade atômica

N_V	número de vacâncias
OCI	Ostwald Ripening Inverso
OCR	Ostwald Ripening Convencional
γ	densidade de energia de interface
p	pressão de gás
P-TEM	TEM de amostras em visão planar
r	raio da cavidade
RBS	espectrometria de retroespalhamento de Rutherford
RBS/C	espectrometria de retroespalhamento de Rutherford em direção canalizada
Rp	alcance médio projetado dos átomos implantados
ρ_{a-Si}	densidade do silício amorfo
ρ_b	densidade de bolhas
ρ_{c-Si}	densidade do silício cristalino
ϕ	diâmetro de bolhas ou cavidades
ϕ_m	diâmetro médio de bolhas
SAD	difração de área selecionada (<i>Selected Area Diffraction</i>)
SPEG	recristalização epitaxial da fase sólida (<i>Solid Phase Epitaxial Growth</i>)
SRIM	programa de simulação de interações íon-alvo (<i>The Stopping and Range of Ions in Matter</i>)
ST-TEM	TEM de amostras em visão transversal
TA	temperatura ambiente
T_a	temperatura de recozimento para a formação das nanopartículas
T_b	temperatura de recozimento da amostra para a formação do sistema de cavidades ou bolhas
TEM	microscopia eletrônica de transmissão (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
T_i	temperatura do substrato durante implantação iônica
T_m	Temperatura de fusão
V_b	volume de bolhas
V_c	volume livre de silício correspondente na camada amorfa
σ_L	volume livre em excesso
x	posição
WDS	espectrometria de comprimento de onda dispersivo (<i>Wavelength-Dispersive Spectrometry</i>)

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	- 1 -
1.1 – Síntese por feixe de íons (IBS)	- 4 -
1.2 – Difusão de íons no silício	- 5 -
1.3 – Diagramas de fases	- 8 -
1.4 – Sistema de cavidades e suas potencialidades	- 11 -
Capítulo 2 – Procedimentos experimentais e técnicas	- 12 -
2.1 – Preparação das amostras	- 12 -
2.2 – Implantação Iônica	- 15 -
2.3 – Análise por feixe de íons	- 17 -
2.3.1 – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford – RBS	- 17 -
2.3.2 – Retroespalhamento Rutherford em direção canalizada – RBS/C	- 19 -
2.3.3 – Detecção por Recuo Elástico – ERD	- 21 -
2.4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM	- 22 -
2.5 – Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS	- 29 -
Capítulo 3 – Resultados	- 31 -
3.1 – Formação de sistemas de bolhas e nanocavidades	- 32 -
3.1.1 – Bolhas induzidas pela implantação de Ne	- 32 -
3.1.2 – Nanocavidades induzidas pela implantação de He	- 37 -
3.2 – Amorfização por implantação de Sn, Pb e Se	- 39 -
3.2.1 – Amostras como-implantadas	- 39 -
3.2.2 – Efeitos da amorfização	- 42 -
3.3 – Retenção e redistribuição de íons pesados	- 45 -
3.3.1 – Retenção de Sn	- 45 -
3.3.2 – Retenção de Pb e Se	- 48 -
3.3.3 – Resumo	- 50 -
3.4 – Implantação de metais na matriz de SiO ₂ /Si (não-amorfizada)	- 51 -
3.4.1 – Características do perfil de implantação	- 51 -
3.4.2 – Microestrutura	- 53 -
3.5 – Tratamento térmico para obtenção de nanopartículas	- 56 -
3.5.1 – Implantação de Sn (caso modelo)	- 57 -
3.5.2 – Implantação de Pb e Se	- 66 -
Capítulo 4 – Discussões	- 71 -
4.1 – Caracterização dos substratos	- 71 -
4.2 – Amorfização e seus efeitos	- 72 -
4.2.1 – Crescimento anômalo de bolhas	- 75 -
4.2.2 – Perdas de material implantado	- 80 -
4.3 – Amostras não-amorfizadas	- 81 -
4.3.1 – Redução em tamanho de bolhas ou cavidades pela implantação	- 81 -
4.3.2 – Formação e evolução dos precipitados com a temperatura	- 84 -
4.3.3 – Caracterização de fase	- 87 -
4.3.4 – Efeito das bolhas ou cavidades nas nanopartículas	- 96 -
Capítulo 5 – Conclusões e perspectivas	- 100 -
Referências	- 102 -

Capítulo 1 – Introdução

O silício (Si) é o material mais utilizado na fabricação de dispositivos microeletrônicos, fotovoltaicos e optoeletrônicos devido à suas características e ao alto grau de desenvolvimento das tecnologias de produção alcançadas pela indústria da microeletrônica em diversos setores. Conseqüentemente, materiais compatíveis com o Si são alternativas importantes para ampliar o desempenho e a funcionalidade das próximas gerações de dispositivos. O silício é um pobre emissor de luz por apresentar estrutura de banda de *gap* indireto da ordem de 1,1 eV. O topo da banda de valência do Si encontra-se desalinhado com o fundo da banda de condução, necessitando além de um fóton, um fônon para gerar um elétron livre, ou um elétron e um fônon para a emissão de um fóton. Em contraste, semicondutores compostos com estrutura de banda de *gap* direto (não necessitam de fônons), além de serem emissores de luz mais eficientes, também possibilitam sintonizar a frequência de emissão através de ajustes na estrutura de bandas. A integração desses materiais com a tecnologia do silício tem motivado significativos esforços de pesquisa, envolvendo várias técnicas de processos e de sínteses.

Revestimentos tipo filmes finos podem ser depositados sobre substratos de silício para produzir heteroestruturas epitaxiais. Um exemplo é a sobreposição de dois ou mais materiais semicondutores com diferentes larguras de bandas, cujo resultado é um dispositivo mais sensível à radiação. Exceto para o caso particular do siliceto de Fe (FeSi_2) na fase β [Nakamura-2006], a formação de heteroestruturas estáveis integrando o silício com semicondutores de *gap* direto, como os dos grupos III-V ou II-VI, é muito difícil [Wernsman-2006]. Isto se deve ao descasamento entre os parâmetros de rede das respectivas estruturas cristalinas, o que causa vários problemas de crescimento, introduzindo defeitos estendidos e finalmente inibindo a formação de estruturas epitaxiais estáveis. Assim, a escolha de materiais é limitada e, dentro do nosso conhecimento, uma solução consistente com a tecnologia do silício (sem formar siliceto) ainda não foi alcançada.

A formação de nanoilhas depositadas via, por exemplo, epitaxia de feixe molecular (MBE) ou deposição química de vapor (CVD) [Kamins-2004], permite, até certo ponto, deformações elásticas na estrutura das ilhas. Essas deformações possibilitam absorver as diferenças de parâmetros de rede, evitando-se assim os defeitos indesejados. Tais sistemas de ilhas são considerados promissores e têm sido muito estudados em conexão com a produção

de dispositivos luminescentes. Esses estudos compreendem ligas do grupo IV ($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, SiC ou $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$) [Karim-2005 e Ragan-2005], compostos II-VI, III-V e outros. Porém, ainda apresentam desvantagens no tempo de confecção (MBE) das nanopartículas (sendo inviáveis para a indústria) e na epitaxia quando depositadas por CVD.

A integração de nanocristais (NCs) semicondutores com *gap* direto pode ser obtida pela síntese por feixe de íons (IBS – *Ion beam Synthesis*). O IBS consiste na ionização e aceleração de um dado elemento na direção de um material alvo, onde os íons ao atingirem o substrato, são freados e acabam sendo retidos na matriz. Posteriormente, a amostra é recozida e a supersaturação de impurezas causada pela implantação provoca a precipitação do material, formando nanocristais ou camadas densas enterradas. A grande maioria das nanopartículas estudadas formadas via IBS, atualmente, foram geradas em substratos de sílica (SiO_2) [Lopes-2005 e 2006] ou safira (Al_2O_3) [White-1999]. O filme de óxido de silício pode ser crescido termicamente na superfície de substratos de Si monocristalino ou depositado por CVD. Os materiais utilizados na formação dos nanocristais por implantação em SiO_2 incluem elementos simples ou compostos do grupo IV (Si, Ge, Sn), dos grupos III-V (GaAs, GaP, GaN, InAs, InP), dos grupos II-VI (CdS, CdSe, CdSeS, ZnS, ZnSe, CdTe) e dos grupos IV-VI (PbS), com comportamento de *gap* direto ou “quase-direto” [Garrido-2004, Lopes-2005 e 2006, Rebohle-2000, Crecelius-1995 e Hipp-2003]. Os compostos são formados pela implantação de dois (ou mais) elementos constituintes sobrepostos e com a estequiometria desejada, seguido de tratamento térmico em alta temperatura. A formação de nanopartículas no SiO_2 tem como potencial aplicação dispositivos luminescentes. Os precipitados esféricos e, em geral, com uma distribuição em tamanho monomodal e aleatoriamente orientada.

Alternativamente, a formação de nanopartículas de uma segunda fase dispersa dentro de substratos de silício também pode ser considerada um método promissor para expandir o desempenho e a funcionalidade de dispositivos baseados em silício. Exemplos de sucesso nesta área são: i) a aplicação de feixes de íons para produzir centros de aprisionamento para impurezas metálicas [Myers-1996 e 2000, Buonassisi-2005 e Fichtner-2000] ou, ii) a formação de pontos quânticos de $\beta\text{-FeSi}_2$ para explorar tanto a luminescência como a absorção de luz em dispositivos fotoluminescentes ou fotovoltaicos [Schüller-2003]. Algumas tentativas para a formação de partículas de GaAs via implantação seqüencial de íons de Ga^+ e de As^+ foram desenvolvidas na década de 1990 [White-1996], mas não foram posteriormente reportadas.

A formação de nanopartículas da fase α -Sn (estrutura tipo diamante) em filmes de $\text{Sn}_{0,1}\text{Si}_{0,9}/\text{Si}$ foi estudada por diversos autores [Fyhn-1999, Karim-2005 e Arslan-2005]. Nanopartículas ricas em Sn (ligas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x$ e de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x$) com estrutura da fase α -Sn são semicondutores de *gap* direto com energia de *gap* (E_g) de aproximadamente 0,08 eV [Ragan-2005]. Essas apresentam grande potencial para o desenvolvimento de dispositivos que operam na faixa do infravermelho [Fyhn-1999]. Contudo, a síntese de sistemas densos desse tipo de nanopartículas ainda não foi alcançada. Exemplos de compostos semicondutores de *gap* direto formados dentro de substratos de Si cristalino são o β -FeSi₂ [Schüller-2003], o InAs [Tchebotareva-2002], o CdS e o ZnS [White-1999 e Meldrum-1998].

O principal objetivo desse trabalho consistiu em estudar a formação de nanopartículas de Sn e PbSe por implantação iônica em substratos de silício. Três matrizes foram consideradas o Si sem defeitos, Si com sistema de bolhas de Ne e com cavidades induzidas por He. A escolha desses três tipos de substratos foi feita a fim de comparar possíveis efeitos de aprisionamento de bolhas e cavidades na formação das nanopartículas. A técnica escolhida para síntese e confecção dos sistemas de bolhas ou cavidades foi a implantação iônica seguida por tratamento térmico.

No caso da formação do composto de seleneto de chumbo (PbSe), a utilização da técnica de IBS é bastante inovadora, já que até o momento tem-se sintetizado nanopartículas apenas através de métodos químicos [Pietryga-2004]. As nanopartículas formadas em solução apresentam características estruturais do tipo caroço-casca [Klimov-2006, Nozik-2005 e Schaller-2005]. A integração do PbSe com o substrato de silício se baseia apenas no preenchimento de microcavidades embebidas na solução rica em nanopartículas [Yang-2008]. A integração deste tipo de nanocristais em substratos de silício cristalino pode ser particularmente interessante para promover o aumento da performance de dispositivos. A natureza de banda de *gap* direto, combinada com o confinamento quântico e o efeito de multiplicação de portadores abre um novo conjunto de possibilidades a serem exploradas, abrangendo também aplicações fotônicas e termovoltáicas com a tecnologia do silício.

A presente tese é composta por 5 capítulos. O capítulo 1 traz uma breve revisão sobre IBS, difusão, solubilidade e sistema de bolhas ou cavidades. O capítulo 2 apresenta uma síntese das técnicas experimentais usadas na preparação, produção e caracterização das amostras. O capítulo 3 expõe os resultados, sendo seguido pelas discussões apresentadas no capítulo 4. A tese é finalizada no capítulo 5, onde são feitas as conclusões e comentadas algumas perspectivas de continuidade do trabalho.

1.1 – Síntese por feixe de íons (IBS)

Os fenômenos envolvendo a formação de precipitados de uma segunda fase dispersa 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 volume. Alguns materiais, como por exemplo o Sn, podem atuar como centros luminescentes na matriz de Si, sendo de grande interesse para a produção de futuros dispositivos optoeletrônicos. Nesse 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.

Implantações com fluências relativamente baixas ($< 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ dependendo do material) introduzem uma concentração de dopantes abaixo do limite de solubilidade no silício. Com tratamento térmico, os átomos de impurezas em solução no Si acabam migrando para sítios na rede cristalina restando poucos em posições intersticiais.

A síntese por feixe de íons requer fluências que resultem em concentrações acima do limite de solubilidade. A supersaturação de íons implantados possibilita uma separação de fase através do recozimento do substrato. Através de fenômenos como a coalescência sustentada pelo campo de soluto e de crescimento competitivo (*Ostwald ripening*), ocorre a formação de nanopartículas. O tamanho e distribuição em profundidade dos precipitados

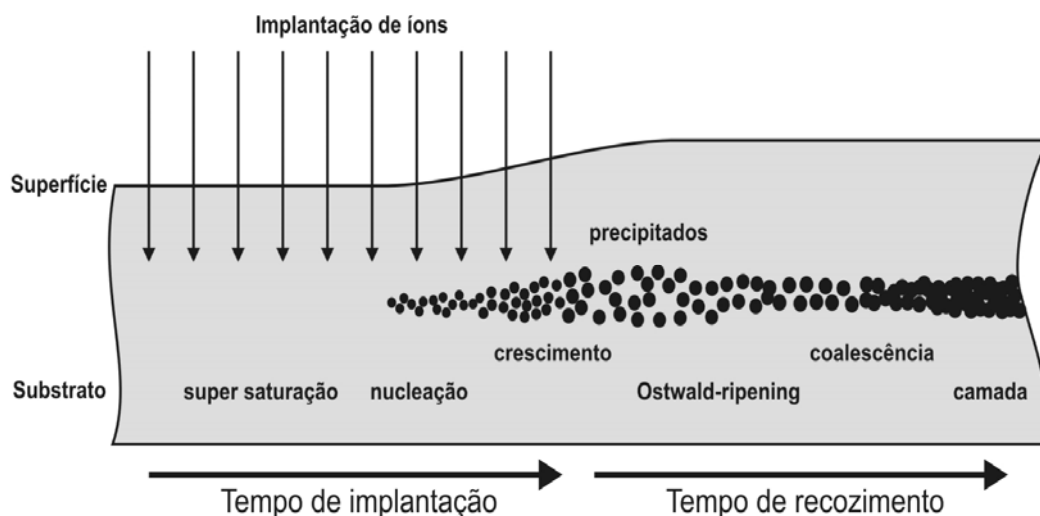


Figura 1.1: Ilustração esquemática dos processos de nucleação e crescimento de nanopartículas em uma matriz implantada. (Adaptado de [Reiss-1995]).

podem ser controlados através dos parâmetros de implantação (íon, energia, fluência, corrente e temperatura da amostra) e os parâmetros de recozimento (temperatura, tempo, condições ambientais, etc.). A separação de fase dos átomos de impurezas imiscíveis implantados na matriz de silício também pode ocorrer durante o processo de implantação. Isto só acontece quando os átomos de impurezas são suficientemente móveis, de outra forma um subsequente recozimento é necessário. A Fig. 1.1 ilustra de maneira pictórica a nucleação e o crescimento de nanopartículas, a partir de uma solução supersaturada obtida através de implantação iônica.

A IBS de semicondutores NCs tem atraído grande interesse devido à sua compatibilidade com a tecnologia CMOS e devido a propriedades físicas únicas de estocagem de cargas das NPs, sendo devotado grandes esforços para essas aplicações na nova indústria de dispositivos.

1.2 – Difusão de íons no silício

Átomos como o Sn, o Pb e o Se são conhecidos por ocupar posições substitucionais. Os mesmos, quando introduzidos na matriz de Si por implantação, podem ocupar outras posições, localizando-se substitucionalmente após recozimento. Durante tratamento térmico, ocorre redistribuição do perfil de impureza através do processo de difusão. A difusão de um átomo de impureza dentro da rede do silício pode ser através de mecanismo de vacância, via intersticial ou pela combinação desses dois mecanismos (*interstitialcy*), como mostra a Fig. 1.2.

Quando um átomo de impureza ocupa uma região intersticial ou substitucional, esse é aprisionado por um potencial periódico definido pela rede. A probabilidade de um átomo “pular” para outra posição aumenta exponencialmente com a temperatura.

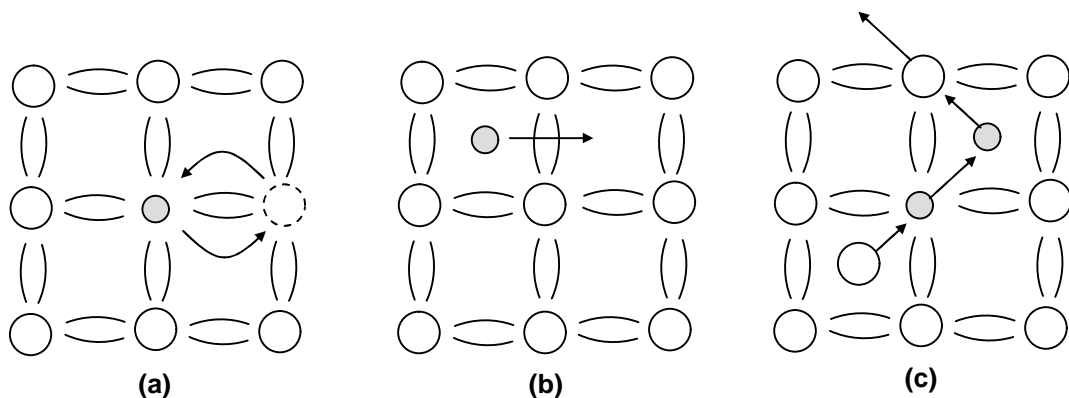


Figura 1.2: mecanismos de difusão: (a) vacância, (b) intersticial e (c) *interstitialcy*.

Os princípios básicos relacionados com a difusão são descritos pelas leis de Fick. A primeira lei de Fick está relacionada com o fluxo de átomos através de um gradiente de concentração. O fluxo (j) é definido pela seguinte equação:

$$j = -D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

sendo D o coeficiente de difusão e dC/dx , a variação da concentração (C é a concentração e x a posição). O sinal negativo nessa equação indica que a direção da difusão se dá contra o gradiente de concentração, isto é, da concentração mais alta para a concentração mais baixa.

Quando o fluxo de difusão e o gradiente de concentração, em um ponto específico no interior de um sólido, variam ao longo do tempo, temos a segunda lei de Fick. Nessa lei considera-se um coeficiente de difusão independente da composição, resultando na equação diferencial parcial

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

Assumindo-se uma difusividade constante em função do tempo, para a equação (2) pode-se chegar ao valor de comprimento de difusão (λ_D), dado por:

$$\lambda_D = \sqrt{D t} \quad (3)$$

Difusividade

Um átomo de impureza se difunde através do Si movendo-se ao redor dos átomos de Si ou deslocando átomos da rede. Durante a difusão intersticial, átomos “pulam” de uma posição intersticial para outra, com uma barreira de energia relativamente baixa e um número relativamente alto de sítios intersticiais. Átomos substitucionais requerem a presença de uma vacância ou interstício para difundir e devem quebrar as ligações da rede. A quebra de ligações da rede é um processo de alta energia e átomos substitucionais tendem a difundir numa taxa mais baixa que os átomos intersticiais.

O processo de difusão pode ser caracterizado por uma barreira com energia de ativação E_a . E_a é a energia necessária para a impureza “pular” de um sítio para outro sítio próximo. A probabilidade de um átomo pular de um sítio para outro é dada por dois termos. O primeiro termo é a frequência com que os átomos colidem com a barreira – D_0 (a frequência típica de oscilação dos átomos no silício está entre 10^{13} e 10^{14} /s). O segundo termo é a probabilidade do átomo ultrapassar a barreira durante uma colisão (dada pelo fator de

Boltzmann, $\exp(-E_a/kT)$) onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin. A taxa com a qual os átomos pulam para uma nova posição é dada por:

$$D = D_0 e^{-E_a/kT} \quad (4)$$

onde D_0 é o coeficiente pré-exponencial.

Os coeficientes de difusão em substrato de Si dos materiais implantados utilizados neste trabalho encontram-se representados na Fig. 1.3. O único elemento usado em nosso trabalho que não possui, segundo nosso conhecimento, valores de coeficiente de difusão no intervalo de temperatura, é o Pb. Através do gráfico de Arrhenius apresentado na Fig. 1.3 podemos ver que os átomos de Sn possuem um comportamento de difusão muito próximo ao comportamento dos átomos de Si. Quanto aos átomos de Se, a difusão é bem mais rápida.

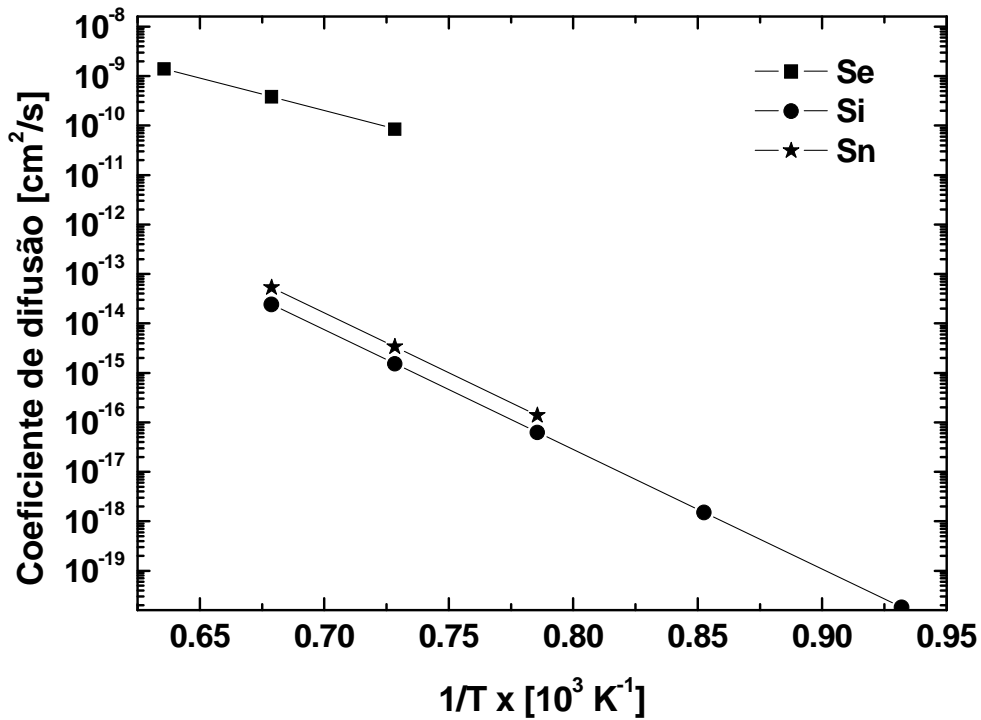


Figura 1.3: Gráfico do coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura absoluta para o Sn [Kringhoj-1997], Si [Stolwijk-1988] e Se [Stumpel-1988] na matriz de Si.

1.3 – Diagramas de fases

A compreensão de diagramas de fases para sistemas e ligas é extremamente importante, pois existe uma forte correlação entre a microestrutura e suas propriedades. Em sistemas massivos, o desenvolvimento da microestrutura em uma liga está relacionado às características do seu diagrama de fases. Em sistemas nanoscópicos, as características podem ser bastante distintas. Contudo, as informações contidas no diagrama de fase para sistemas massivos são uma boa referência inicial.

Limite de solubilidade

Uma solução sólida consiste em pelo menos dois tipos diferentes de átomos; os átomos de soluto ocupam posições substitucionais ou intersticiais na rede cristalina do solvente, e a estrutura cristalina do solvente é mantida. O limite de solubilidade é a concentração máxima de átomos de soluto que pode se dissolver no solvente para formar uma solução sólida. A adição de soluto em excesso, além desse limite de solubilidade, induz a formação de compostos com estequiometria e estruturas diferentes.

O diagrama de fase da liga binária Sn-Si é apresentado na Fig. 1.4. A parte (a) da Fig. 1.4 ilustra o diagrama inteiro, mostrando que o ponto de fusão do Sn ($T_m \approx 232 \text{ }^\circ\text{C}$) é muito próximo da região correspondente ao Sn puro. A Fig. 1.4(b) representa uma expansão para a região de concentração de Sn de 0 a 0,12 at. %. Essa região do diagrama mostra um campo de solução sólida de Sn em Si, onde o limite de solubilidade máxima do Sn aumenta com a temperatura, correspondendo a 0,065 at. % em $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ e atingindo um valor máximo de 0,1 at. % em $1065 \text{ }^\circ\text{C}$.

O diagrama de fase da liga binária Pb-Si apresentado na Fig. 1.5. mostra que o ponto de fusão do Pb é de aproximadamente $328 \text{ }^\circ\text{C}$. O Pb é insolúvel na matriz de Si, sendo o mesmo observado para o Se. O Pb e o Se por serem imiscíveis com o Si a temperaturas próximas a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, segregam na matriz sem formar siliceto.

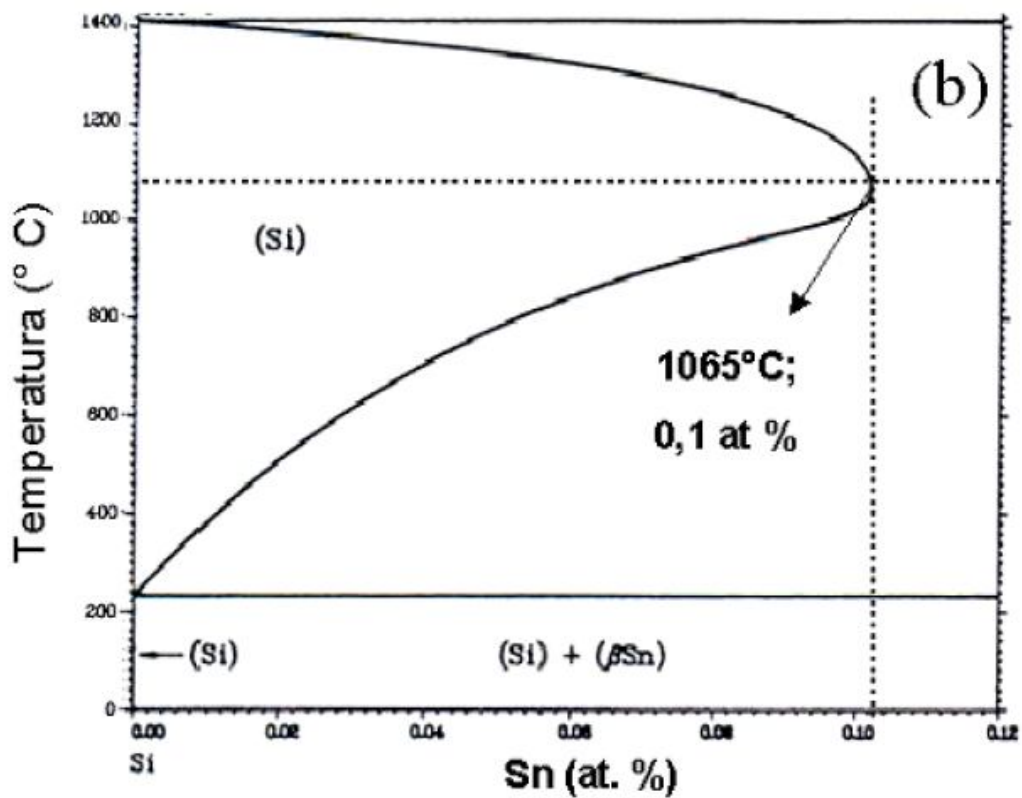
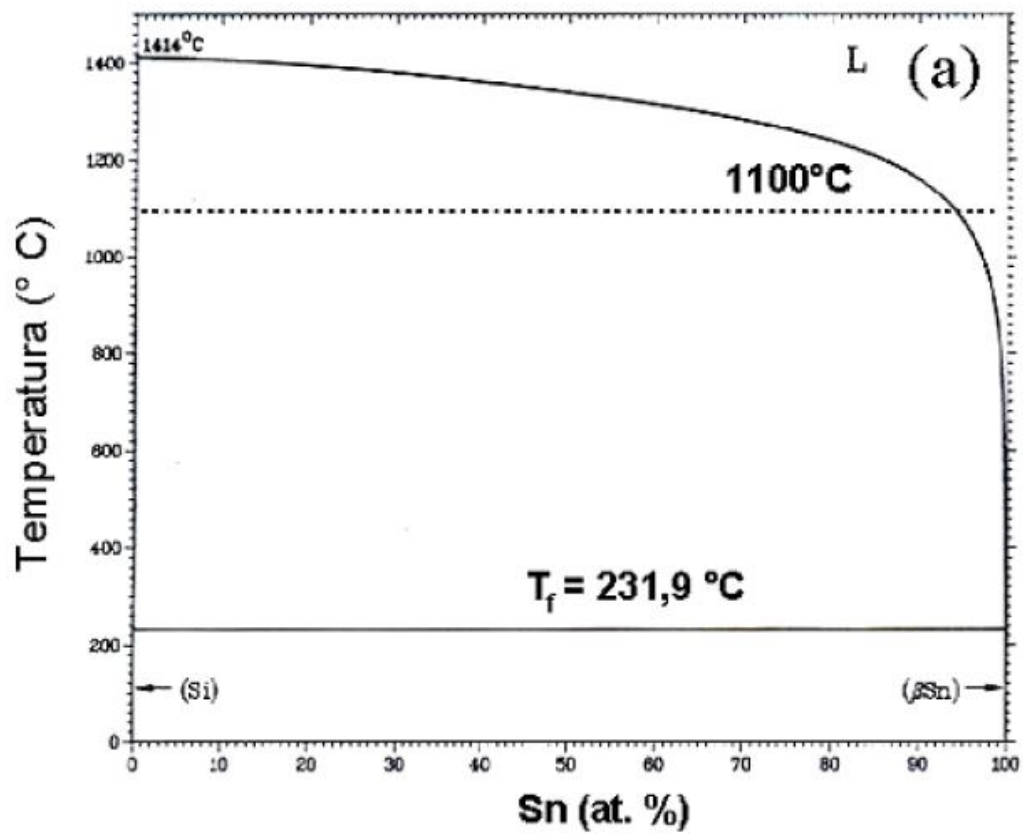


Figura 1.4: Diagrama de fase da liga binária Sn-Si. A Fig. (a) ilustra o diagrama inteiro, enquanto (b) representa a expansão da região de 0 a 0,12 at. % correspondente à concentração de Sn [Olesinski].

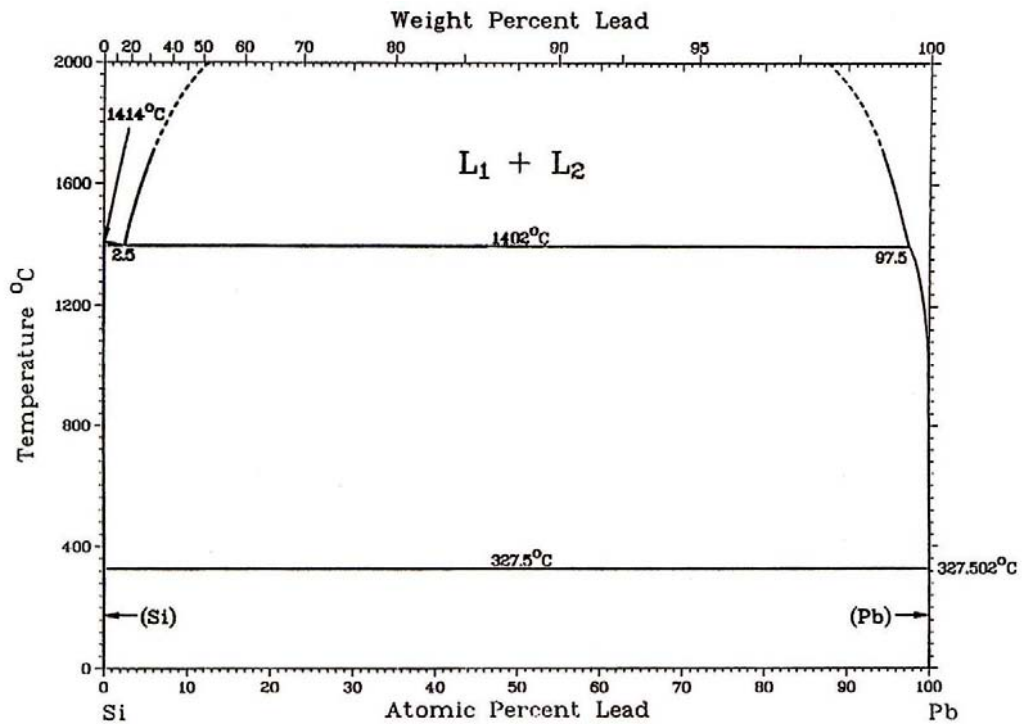


Figura 1.5: Diagrama de fase da liga binária Pb-Si. Pode-se observar que não ocorre a formação de siliceto, sendo o Pb imiscível no Si [Olesinski].

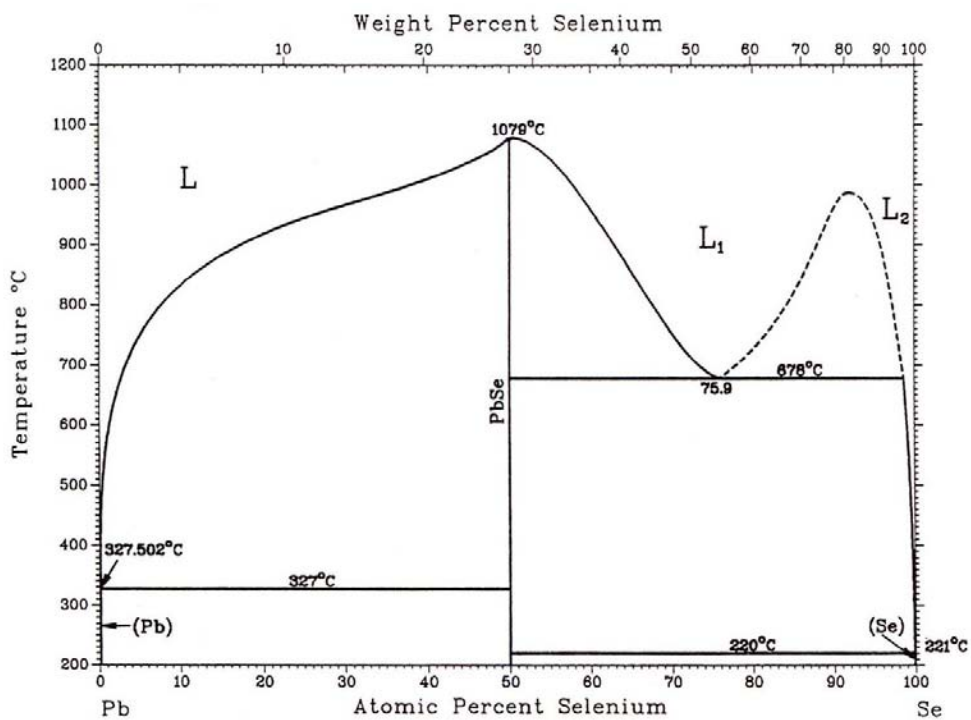


Figura 1.6: Diagrama de fase da liga binária Pb-Se [Olesinski]. A formação do seleneto de chumbo é estequiométrica.

No caso do PbSe, o diagrama de fase da liga binária Pb-Se (Fig.1.6) mostra que a fase mais provável é a formação estequiométrica do composto seleneto de chumbo (PbSe), que uma vez formado somente torna-se líquido para valores acima de 1079 °C.

1.4 – Sistema de cavidades e suas potencialidades

Devido à sua solubilidade extremamente baixa, gases inertes em sólidos tendem a segregar em aglomerados de gás-vacância, no qual podem coalescer formando bolhas. Em substratos de silício e outros semicondutores, a implantação de He ou Ne, seguida por tratamento térmico, induz os átomos a, primeiramente, coalescerem em bolhas e, posteriormente, formarem cavidades. Cavidades podem ou não conter gás. Quando possuem gás em seu interior, as cavidades são denominadas de bolhas. Bolhas e cavidades têm múltiplas aplicações na fabricação de dispositivos eletrônicos, fotônicos e fotovoltaicos, incluindo o aprisionamento de impurezas [Myers-1996 e 2000], clivagem de *wafers* [Bruehl-1996] e relaxação de tensão [Holländer-2001 e Hackbarth-2003]. Nos últimos anos, em colaboração com a Universidade de Poitiers, França, nosso grupo de Porto Alegre tem estudado a formação de sistemas de nanocavidades em substratos de Si(100) com o objetivo de favorecer o aprisionamento de impurezas metálicas e reduzir a carga térmica do mesmo. Estes estudos compreendem a formação de sistemas de nanocavidades de Ne e He através de implantação de íons convencional ou da técnica baseada em imersão em plasma [Oliviero-2004 e 2006, Peripolli-2004 e 2006].

Os estudos foram também estendidos para investigar diretamente o processo de aprisionamento de impurezas em cavidades de Ne ou He, sendo este um dos objetivos deste trabalho. A escolha de elementos como Sn, Pb e Se se deve ao fato desses elementos não formarem silicetos e apresentarem baixa solubilidade no cristal de Si. Essas propriedades facilitam o estudo do processo de segregação de fase durante e após a implantação e tratamento térmico. Portanto, no presente estudo investigou-se como ocorre a formação das nanopartículas de Sn e de PbSe em Si por implantação iônica e qual é a influência dos sistemas de cavidades ou bolhas e da temperatura nesse processo.

Capítulo 2 – Procedimentos experimentais e técnicas

Neste capítulo, são apresentados de forma detalhada o procedimento experimental (iniciado pela oxidação do silício e seguindo pelas implantações e recozimentos) e as técnicas de análise. As técnicas de caracterização usadas foram Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS – *Rutherford Backscattering Spectrometry*), RBS em direção canalizada (RBS/C – *Channeling*), Detecção por Recuo Elástico (ERD – *Elastic Recoil Detection*), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*) em amostras na geometria de seção transversal e visão planar e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS – *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). A preparação das amostras é descrita na seção 2.1, a técnica de implantação iônica na seção 2.2 e as técnicas de análise nas seções seguintes.

2.1 – Preparação das amostras

As amostras foram confeccionadas utilizando-se substratos de Si(100) tipo-p (dopado com boro), com resistividade entre 10 e 20 Ω .cm e espessura de 650 μ m. Esses substratos foram submetidos a diversos processos de limpeza, implantação e tratamentos térmicos na seqüência relacionada abaixo. Naturalmente, nos casos das nanopartículas formadas no Si virgem as etapas 2) e 3) não são realizadas.

- 1) limpeza e oxidação;
- 2) implantação de íons (Hélio ou Neônio);
- 3) tratamentos térmicos;
- 4) implantação de íons (Estanho ou Chumbo e Selênio);
- 5) tratamentos térmicos.

A limpeza das amostras foi realizada seguindo os passos de limpeza RCA [Jaeger-1993] e posteriormente banho em HF diluído, necessário para a remoção de óxido nativo e de resíduos contaminantes que prejudicam o crescimento do óxido. As limpezas RCA consistem, primeiramente, no uso dos produtos químicos H_2O , NH_3 e H_2O_2 para a remoção de resíduos orgânicos e contaminação iônica e, num segundo passo, no uso dos produtos químicos H_2O ,

HCl e H₂O₂ para a remoção de metais pesados. A remoção do óxido nativo é o último estágio sendo utilizada uma solução de HF 4%.

Os substratos foram oxidados em ambiente seco à temperatura de 1000 °C, durante 20 minutos, para a obtenção de filmes de SiO₂. As oxidações foram realizadas na Sala Limpa do Laboratório de Microeletrônica (LμE) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A espessura dos filmes obtidos foi de aproximadamente 25 nm, conforme medidas óticas (reflexão de luz) realizadas em um aparelho NanoSpec/AFT Modelo 010-0180 e confirmadas por TEM.

Os parâmetros de implantação dos gases (He ou Ne) estão apresentados na Tabela 2.1. As energias foram escolhidas para obtenção de um alcance projetado de 200 nm, estimado com o emprego do programa SRIM-2008 [Ziegler-1985]. As implantações de Ne foram realizadas com o substrato aquecido à temperatura de 300 °C para evitar amorfização do mesmo. Estas amostras de SiO₂/Si com gases implantados, foram então submetidas a tratamentos térmicos em alto vácuo a temperaturas de 600 ou 1000 °C durante 30 minutos, com a finalidade de promover a formação de um sistema de nanocavidades. O tratamento foi realizado em um tubo de quartzo bombeado constantemente para manter uma pressão de aproximadamente 2x10⁻⁴ Pa (≈ 2x10⁻⁶ mbar) com o emprego de uma bomba turbo-molecular e introduzido em um forno resistivo com temperatura controlada com precisão de ± 2 °C.

Tabela 2.1: Parâmetros de implantação de gases para formação do sistema de bolhas.

Íon	Energia [keV]	Fluência [at. cm ⁻²]	Temperatura [°C]
Ne ⁺	100	2 x 10 ⁺¹⁶	300
He ⁺	20	2 x 10 ⁺¹⁶	ambiente

Os parâmetros de implantação de íons para a formação de nanopartículas (Sn, Pb, Se) foram escolhidos considerando-se também um Rp de ≈ 200 nm e condições que evitassem a amorfização do Si (ver seção, 3.4.2). Os parâmetros de implantação são apresentados na Tabela 2.2, mantendo-se os mesmos padrões de cálculo e procedimentos realizados para os gases. Os íons de Pb e Se foram implantados seqüencialmente na mesma amostra. Finalmente, essas amostras também foram tratadas termicamente. As temperaturas utilizadas foram de 600, 800, 900 e 1000 °C em tratamentos de 30 minutos.

Tabela 2.2: Parâmetros de implantação de íons

Íon	Energia [keV]	Fluência [at. cm ⁻²]	Temperatura [°C]
Sn ⁺	430	1 x 10 ⁺¹⁶	250 ou 350
Pb ⁺	430	1 x 10 ⁺¹⁶	250 a 400
Se ⁺	290	1 x 10 ⁺¹⁶	250 ou 350

A Fig. 2.1 apresenta um esquema das etapas do processo utilizado para confecção das amostras com sistema de bolhas ou cavidades. No caso do substrato de Si virgem, as etapas (c) e (d) não são realizadas.

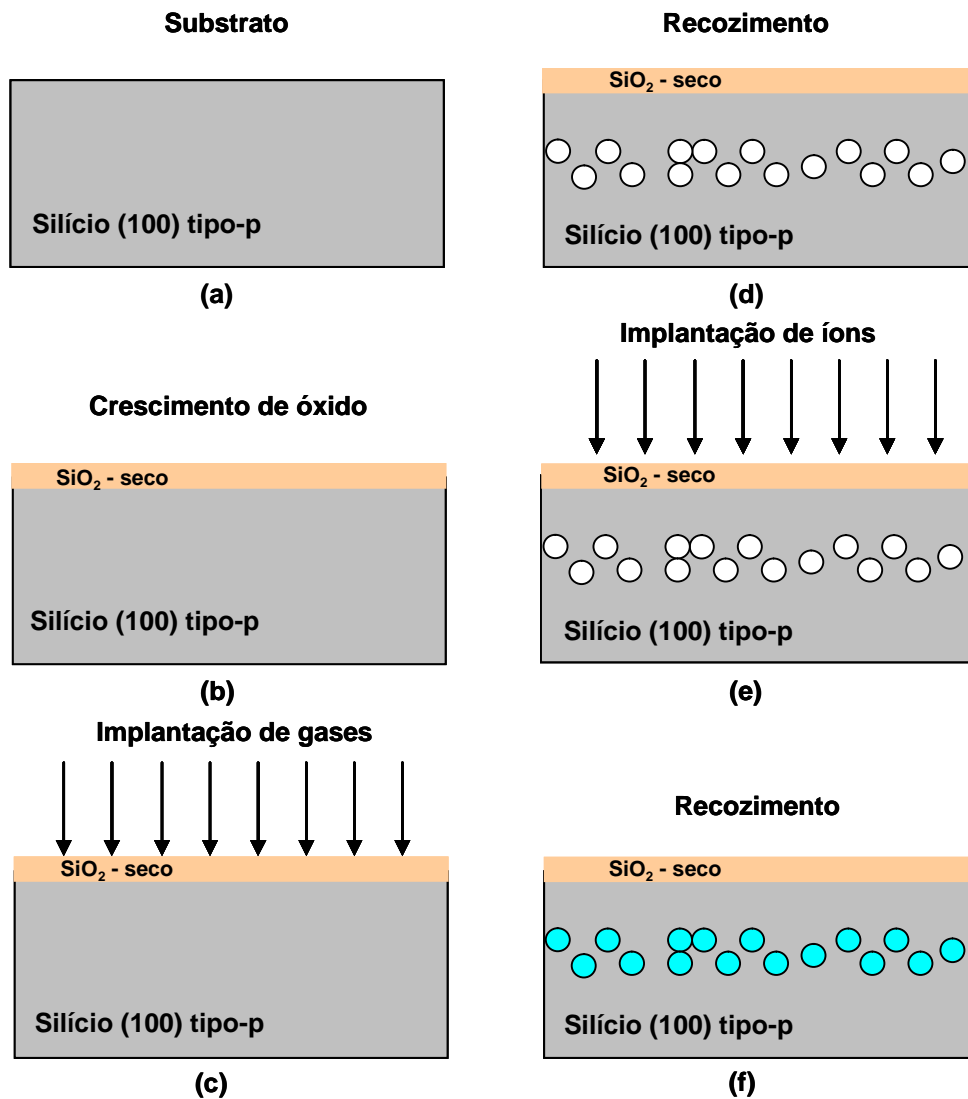


Figura 2.1: Etapas do processo de confecção das amostras. (a) escolha do substrato de Si(100) tipo-p, (b) crescimento da camada de óxido de aproximadamente 25 nm, (c) Implantação de Ne ou He, (d) recozimento para formação de bolhas (T = 600 ou 1000 °C), (e) Implantação de íons de Sn ou Se e Pb, (f) recozimento a diferentes temperaturas para formação de nanopartículas (de 600 e 1000 °C). Os círculos brancos representam bolhas de gás ou cavidades. Os círculos verdes, nanopartículas.

2.2 – Implantação Iônica

A implantação iônica é uma técnica muito utilizada no processamento de materiais semicondutores, tanto para modificar suas propriedades através da introdução de dopantes, como na produção de danos de irradiação, desbaste de superfícies ou mesmo síntese de compostos [Tesmer-1995]. As etapas básicas para gerar íons energéticos são:

- 1) **geração dos íons:** íons são gerados através da evaporação de material sólido dentro de uma fonte sob alta temperatura, ou pela injeção de gás em fontes RF (fontes com campo eletromagnético oscilando em rádio-freqüência). A ionização ocorre através de colisões com elétrons.
- 2) **extração dos íons:** íons positivos são extraídos da fonte através da aplicação de um potencial negativo, tipicamente entre 10 e 30 kV.
- 3) **seleção dos íons ou isótopos:** os íons pré-acelerados pelo potencial de extração são injetados dentro de um eletroímã. Somente os íons com a relação massa/carga desejada serão defletidos no ângulo correto e selecionados por uma fenda.
- 4) **aceleração:** os íons selecionados são então acelerados através de um potencial uniformemente distribuído dentro de um tubo linear. O valor do potencial de aceleração é ajustado de acordo com a energia final desejada para os íons.
- 5) **implantação/análise:** depois de acelerados, os íons são direcionados para uma câmara onde se encontra a amostra a ser implantada/analísada.

Todo o processo descrito acima ocorre em alto vácuo. O feixe de íons é conformado por lentes magnéticas e sua seção transversal possui alguns milímetros de diâmetro. Um sistema de deflexão por campos elétricos permite uma varredura horizontal e vertical do feixe de íons durante a implantação. O fluxo de íons e a sua homogeneidade são monitorados através de copos de Faraday localizados na câmara de implantação.

Na implantação iônica, os íons são tipicamente acelerados a energias da ordem de 5 a 500 keV e direcionados para a amostra onde começam a interagir com o material, perdendo gradativamente sua energia ao penetrarem dentro do mesmo. O processo de interação pode ser descrito, em boa aproximação, considerando independentemente o sistema de elétrons e o sistema de núcleos atômicos. Os processos de perda de energia eletrônica são predominantes em energias mais altas, podendo ser caracterizados através de distintos modos de interação inelástica que consideram perda de energia sem provocar deflexões significativas de trajetória do íon. Como principais conseqüências teremos: a ionização de átomos, excitação,

transferência e/ou troca de elétrons no alvo. As interações com os núcleos atômicos podem ser descritas através de colisões elásticas individuais (colisões binárias), descritas por potenciais coulombianos blindados. Esse processo de interação é dominante na região de baixas energias, causando perda de energia, desvios de trajetória, vibrações de rede e produção de danos estruturais (deslocamentos de átomos da rede). Se a energia transferida a um átomo do alvo for superior a dado valor – denominado de energia de deslocamento – o átomo alvo deixará sua posição de equilíbrio na rede, formando um sítio vacante e tornando-se um intersticial. O par vacância-intersticial é denominado de par de Frenkel. Se a energia do átomo da rede for muito maior que a energia de deslocamento, o átomo deslocado poderá colidir com outros átomos da matriz, produzindo assim, pares de Frenkel em avalanche. O fato da distribuição de momento transferidos para átomos do alvo ter uma componente maior na direção de incidência do feixe de íons gera uma separação espacial entre vacâncias e intersticiais: uma concentração maior de vacâncias será formada mais perto da superfície, enquanto que uma concentração maior de intersticiais será formada numa região mais profunda. Vacâncias e intersticiais podem se recombinar durante o processo de implantação (recozimento dinâmico) ou em tratamentos térmicos posteriores. Maiores detalhes sobre a interação e o alcance de íons na matéria podem ser encontrados nas referências [Ziegler-1992] e [Tesmer-1995].

Os íons tendem a se neutralizar logo após penetrarem no material e são considerados implantados ao transferirem toda sua energia cinética aos átomos do alvo e repousarem em sítios intersticiais ou substitucionais. Como a perda de energia e os desvios de trajetória são processos estatísticos, os átomos implantados se encontram distribuídos em profundidade. O perfil dessa distribuição é denominado de perfil da implantação e pode ser aproximadamente representado por uma distribuição gaussiana. Este perfil pode ser simulado pelo programa SRIM-2008 [Ziegler-1985] e caracterizado através de parâmetros de distribuição como o alcance projetado, R_p , correspondente à profundidade média da distribuição e à largura, ΔR_p , correspondente ao desvio padrão da distribuição.

Nesse trabalho, as implantações foram feitas no implantador HVEE de 500 kV, do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

2.3 – Análise por feixe de íons

As técnicas usadas para a caracterização das amostras por feixe de íons são: RBS, RBS/C e ERD. Essas medidas foram realizadas no acelerador Tandatron de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. Estas técnicas serão descritas sucintamente abaixo. Uma descrição detalhada pode ser encontrada nas referências [Chu-1978] e [Tesmer-1995].

2.3.1 – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford – RBS

A técnica de RBS possibilita determinar, com algumas restrições, o perfil de concentração de átomos ao longo da profundidade de um dado material. A aplicação da técnica envolve o uso de feixes colimados e monoenergéticos de partículas leves como prótons (H^+) ou partículas alfa (He^{++}) com energias típicas entre 1 e 2 MeV. Quando um feixe de íons energéticos de partículas leves incide num alvo, a grande maioria destas partículas termina implantada ou, no caso de um alvo, suficientemente fino, podem atravessá-lo, sofrendo apenas uma redução na sua energia. Porém, algumas das partículas incidentes (menos de uma em 10^4) acabam sendo espalhadas em ângulos maiores que 170° , isto é, são retroespalhadas. A técnica de RBS se baseia na contagem das partículas que são retroespalhadas num pequeno ângulo sólido $d\Omega$, definido pela área de um detector, como mostra a Fig.2.2.

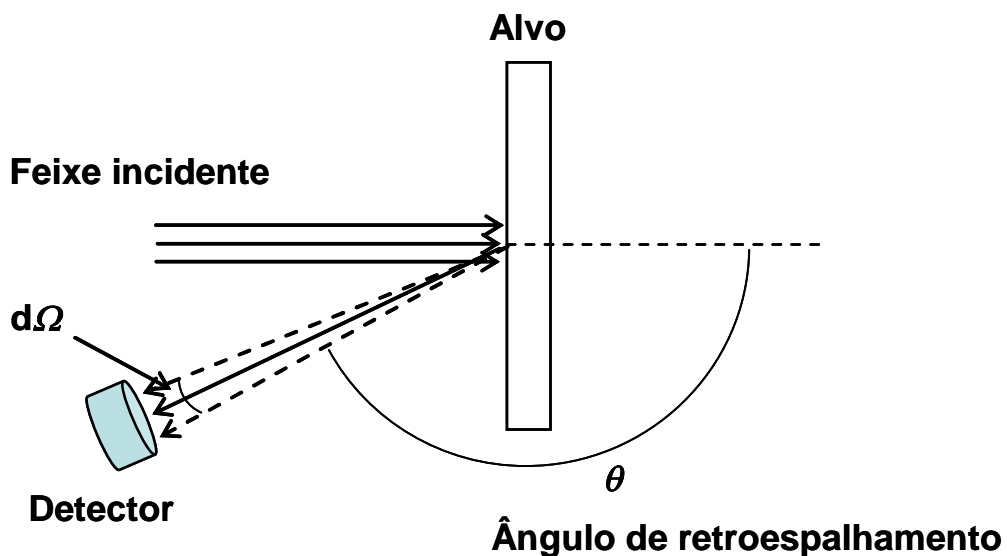


Figura 2.2: Esquema do arranjo experimental em uma análise de RBS.

Os conceitos físicos associados com a técnica de RBS e que possibilitam obter resultados quantitativos são:

1) **Fator cinemático K:** definido pela relação entre a energia após o retroespalhamento e a energia de incidência, considerando colisão elástica e binária, possibilitando discriminar a massa do elemento alvo espalhado.

2) **Seção de choque de espalhamento:** seu conceito está relacionado com a probabilidade de ocorrência de uma colisão entre os íons incidentes e um dado átomo do alvo. Define a capacidade de analisar quantitativamente a composição atômica do alvo.

3) **Poder de freamento:** quantidade que dá a perda média de energia de um íon que se move num meio denso (alvo) por unidade de comprimento. A partir do conhecimento dessa quantidade é possível estabelecer uma escala em profundidade no alvo.

O processo de análise geralmente é não destrutivo e relativamente fácil de ser usado. Não exige nenhuma preparação especial das amostras a serem analisadas. A resolução em profundidade é da ordem de 10 a 20 nm. Dados de RBS podem ser analisados quantitativamente usando programas de simulação como o RUMP [Doolittle-1985].

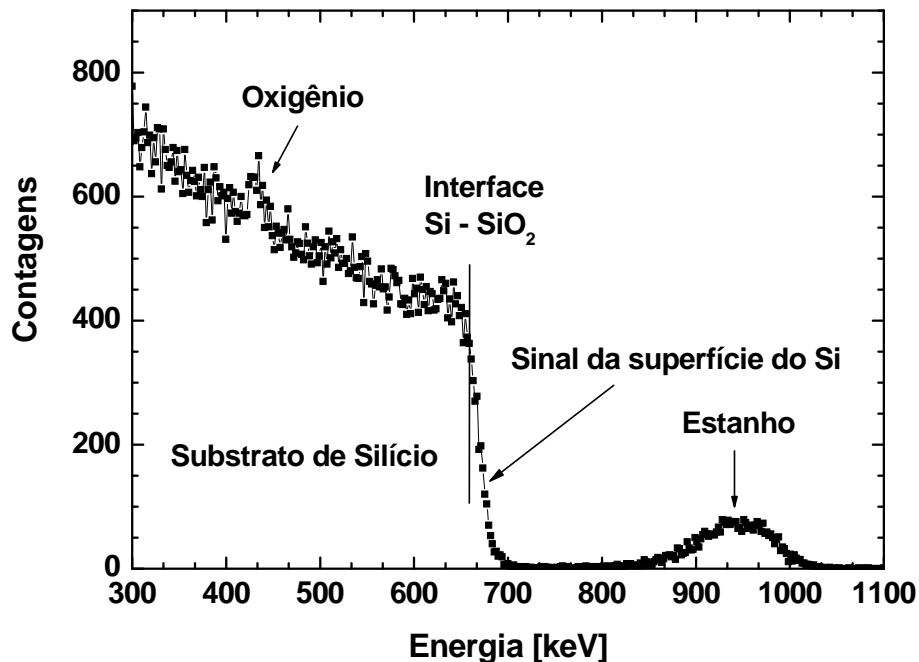


Figura 2.3: Espectro de RBS obtido a partir de um feixe de He de 1,2 MeV de energia. O pico de estanho ($Z > \text{Si}$) aparece em energias mais altas no espectro, mesmo implantado a uma profundidade de 200 nm.

A Fig. 2.3 apresenta um exemplo típico de espectro experimental de uma amostra de SiO_2/Si implantada com Sn, expresso em termos do número de contagens de partículas

retroespalhadas em função de sua energia. Neste exemplo foi utilizado um feixe de He^{++} com uma energia de 1,2 MeV. Podemos observar que o sinal do Sn, mesmo estando a uma profundidade de 200 nm, aparece à frente do silício. Isto ocorre porque o Sn é mais pesado do que o Si, fazendo com que as partículas retroespalhadas percam menos energia. O contrário ocorre com oxigênio (mais leve), cujo sinal aparece sobreposto ao do Si.

2.3.2 – Retroespalhamento Rutherford em direção canalizada – RBS/C

A técnica de RBS/C está diretamente relacionada com a técnica de RBS e o uso de alvos monocristalinos. O uso desta técnica possibilita uma medida do nível de defeitos causados pela implantação [Feldman-1982]. O RBS/C consiste num experimento no qual a direção do feixe de íons incidente (He^{++}) coincide com o eixo cristalino do alvo, aqui denominado de direção de canalização. Quando a direção do feixe de íons coincide com o eixo de um canal cristalino do alvo, a canalização é dita axial. Caso a direção do feixe seja paralela a um plano cristalino, a canalização é dita planar. O resultado deste alinhamento é uma queda expressiva no número de íons retroespalhados em comparação com o espectro obtido numa direção aleatória (orientação do alvo cristalino que resulta num espectro idêntico ao que seria obtido caso o alvo fosse amorfo). Isto ocorre porque a trajetória da maioria dos íons tende a permanecer na direção de canalização, pois estes são guiados pelo potencial blindado criado pelos átomos localizados na “parede” do canal.

Para ser obtido o efeito de canalização, o arranjo experimental é diferenciado do RBS apenas pelo uso de um goniômetro. Assim, a amostra pode ser alinhada com o feixe incidente em relação aos seus eixos cristalográficos, permitindo a canalização. Em geral, o processo de alinhamento de um cristal é simples quando se tem conhecimento de como o monocristal foi cortado. A Fig. 2.4 apresenta diferentes orientações cristalinas, mostrando que a canalização só é possível quando o arranjo atômico do cristal está alinhado com o eixo cristalino.

Através de medidas de canalização, a comparação entre os espectros de amostras como-implantadas e amostras recozidas possibilita deduzir o nível e a região onde os danos de implantação estão localizados. A Fig. 2.5 mostra um espectro de canalização para uma amostra de Si não implantada, com uma fina camada de óxido na superfície. O espectro canalizado apresenta um nível de contagens bem menor (quadrados) do que o espectro de uma

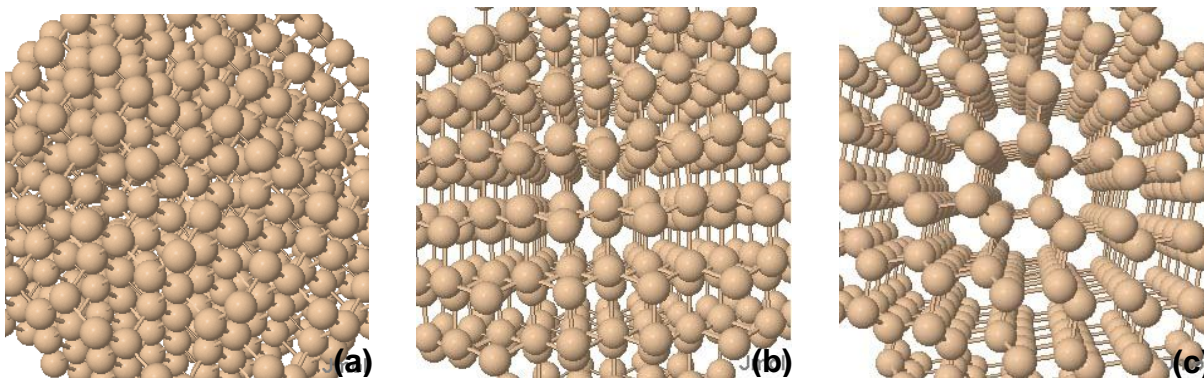


Figura 2.4: Modelo de rede cristalina mostrando a configuração atômica na rede do silício, vista a partir de três direções: (a) aleatória, (b) planar e (c) axial [Cook-2009].

amostra não alinhada (estrelas). O sinal que aparece no início do espectro corresponde ao retroespalhamento causado pelos átomos da superfície da amostra, denominado de pico de superfície. Assim, a medida canalizada representa o nível de sinal de uma amostra com uma quantidade mínima de danos e a medida aleatória representa um nível de 100% de danos, correspondente a um alvo amorfo. As amostras implantadas apresentarão níveis de danos representados por curvas localizadas numa posição intermediária.

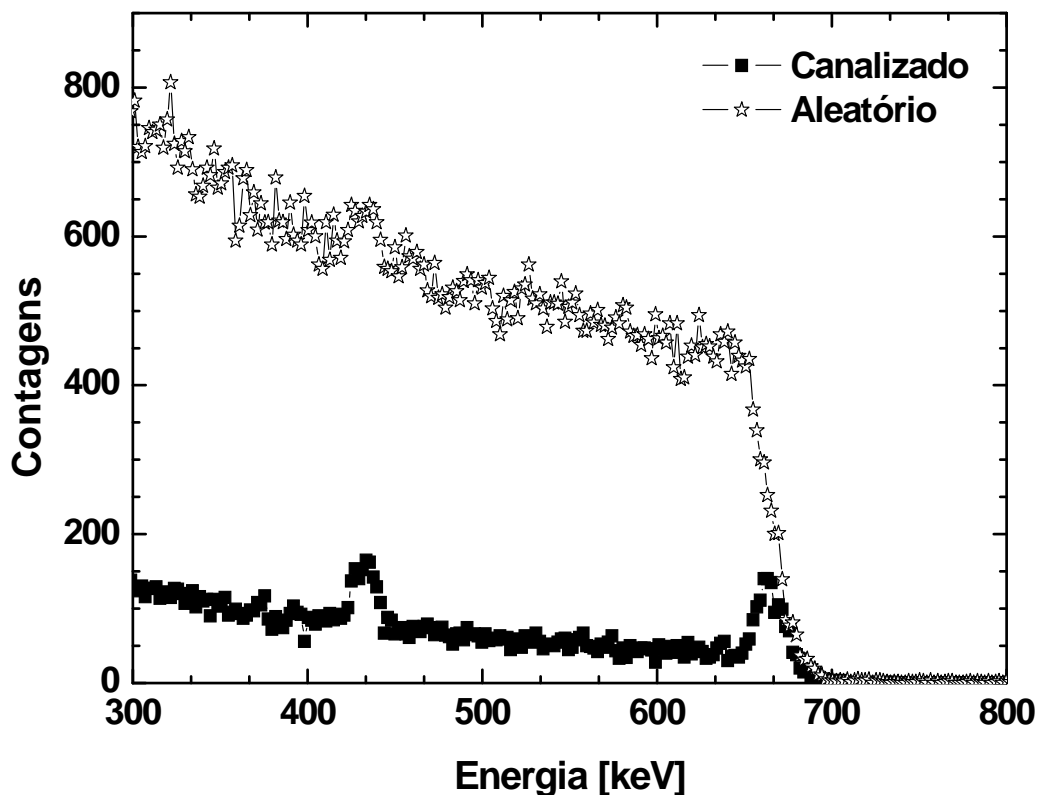


Figura 2.5: Espectro de RBS/C de uma amostra de Si com um filme fino de SiO₂.

2.3.3 – Detecção por Recuo Elástico – ERD

ERD é uma técnica complementar ao RBS na qual íons pesados são usados para perfilar elementos mais leves distribuídos numa matriz.

No presente trabalho a técnica de ERD foi utilizada para determinar a quantidade relativa de He presente em amostras de Si e de Si/SiO₂ que foram implantadas com He e submetidas a tratamentos térmicos. O arranjo experimental está esquematizado na Fig. 2.6 para o caso de medidas de He. Íons de C⁴⁺ com 10 MeV de energia, a uma corrente de feixe de 85 nA, incidem na amostra a um ângulo rasante, penetram na mesma, e via colisões cinemáticas espalham átomos de He implantados. Os átomos de He espalhados num ângulo de 32° em relação à direção do feixe de íons incidente são coletados por um detector de estado sólido.

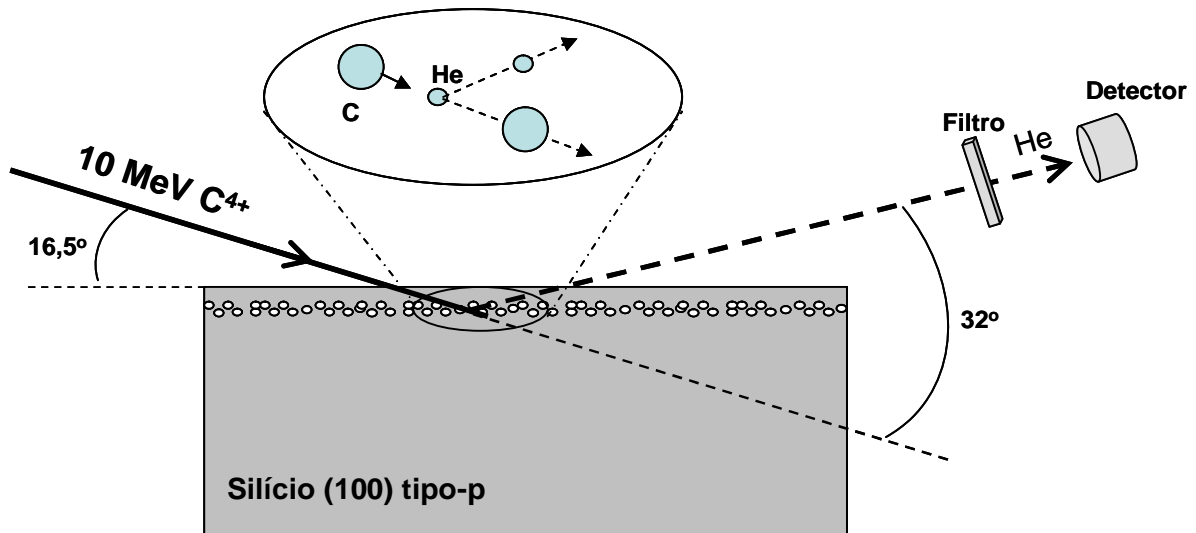


Figura 2.6: Esquema do arranjo experimental numa análise por ERD.

Um filtro de partículas deve ser colocado em frente ao detector para evitar a incidência de íons de C retroespalhados, que podem causar uma taxa de contagens excessiva ou até mesmo danificar o detector. O filtro de partículas (folha de *Mylar* com 13 µm de espessura) deve ser suficientemente espesso para parar todos os íons retroespalhados, porém, suficientemente fino para deixar passar as partículas de interesse, absorvendo apenas parte de sua energia. O problema é que o uso de filtros causa uma dispersão muito grande na energia das partículas que são detectadas, de forma que a resolução em profundidade acaba sendo bem pequena, se comparada com a resolução da técnica de RBS.

No presente trabalho, a informação de interesse no espectro de ERD é a integral da área do sinal de He, cujo valor será comparado para amostras processadas com diferentes parâmetros

experimentais. Apesar da alta dispersão nas contagens do sinal de He, a técnica tem se mostrado suficientemente precisa para determinar valores relativos de concentração de He em diferentes amostras [Mörschbacher-2005].

2.4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM

TEM é uma técnica muito usada no estudo de defeitos causados por implantação iônica [Norton-1991 e Lee-1984]. A análise de materiais por técnicas convencionais de TEM requer que as amostras sejam suficientemente finas para permitir que o feixe seja transmitido e possa conter informação sobre a estrutura. Isso implica no uso de amostras com espessuras da ordem de 100 nm. Além disso, o processo de afinamento deve preservar a estrutura original da amostra. No caso de estudos em alta resolução, as amostras devem ter uma espessura ainda menor, tipicamente abaixo de 30 nm.

As amostras para investigação por TEM são preparadas através dos seguintes passos: colagem da amostra, corte por ultra-som para obtenção de um disco de 3 mm de diâmetro, polimento mecânico para afinamento até aproximadamente 100 μm (*Disc Grinder*), polimento mecânico para abaulamento atingindo espessuras de aproximadamente 20 μm (*Dimple*) – como demonstrado na Fig. 2.7 – e desgaste iônico (*Ion Milling*). O processo de *ion milling* é realizado tipicamente com um feixe de argônio (Ar^+) de 2 a 5 keV incidindo a baixos ângulos na amostra ($\approx 6^\circ$). Isto causa a remoção de átomos da amostra através de colisões elásticas, chamada desbaste de superfície ou *sputtering*. Esse processo pode introduzir alguns artefatos como, por exemplo, amorfização da superfície desbastada, podendo prejudicar as observações [Zinkle-1989]. O processo de *ion milling* prossegue até que a amostra seja perfurada. Desta forma, as regiões de amostra próximas à borda do furo são suficientemente finas, aumentando gradativamente a espessura à medida em que se afasta do furo.

Existem outros métodos mecânicos de afinamento, como o do processo *Tripod*. O nome *Tripod* é dito devido à geometria do porta-amostra, que consiste em 3 pés com ajustes micrométricos, como este ilustrado na Fig. 2.8. Nesse método, não é necessário o *Dimple*, sendo utilizado no lugar um conjunto de lixas que afinam a amostra até que a mesma atinja a espessura de aproximadamente 10 μm . Este método de preparação de amostras foi utilizado no Laboratório de Metalurgia Física da Universidade de Poitiers (França). Uma grande vantagem

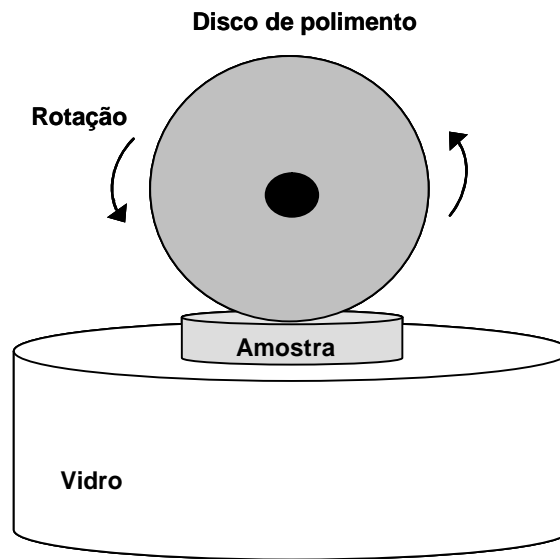


Figura 2.7: Esquema do arranjo experimental utilizado na confecção de amostras por *Dimple*.

deste método em relação ao uso do *Dimple* é que o *Tripod* permite que a amostra seja totalmente fina, possibilitando uma maior investigação da mesma, sem limite de espessura. Maiores detalhes sobre a técnica de TEM e a preparação de amostras podem ser encontradas nas referências [Hirsch-1997], [Williams-1996], [Jenkins-2001] e [Fultz-2002].

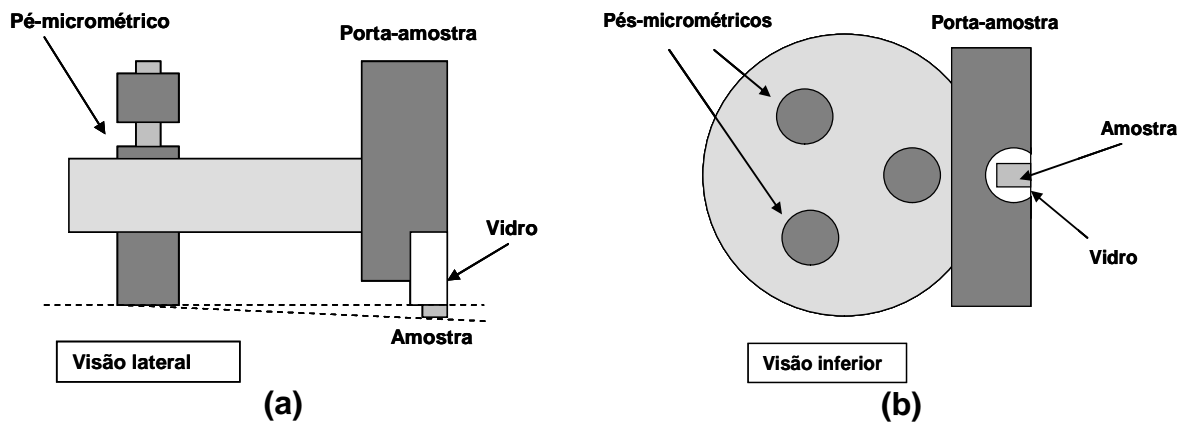


Figura 2.8: Esquema do arranjo experimental utilizado na confecção de amostras por *Tripod*, (a) Visão lateral e (b) Visão inferior.

Existem duas geometrias para se analisar uma amostra por TEM e ambas podem ser obtidas pelos dois métodos apresentados acima:

1) Visão planar (VP): neste caso o feixe de elétrons incide perpendicularmente sobre a superfície da amostra, conforme ilustrado na Fig. 2.9(a). Em nossos experimentos essa geometria é usada para estudar a distribuição e densidade de cavidades de Ne e He, como

também de possibilitar uma melhor visualização das partículas. A micrografia da Fig. 2.9(b) apresenta uma das amostras deste trabalho.

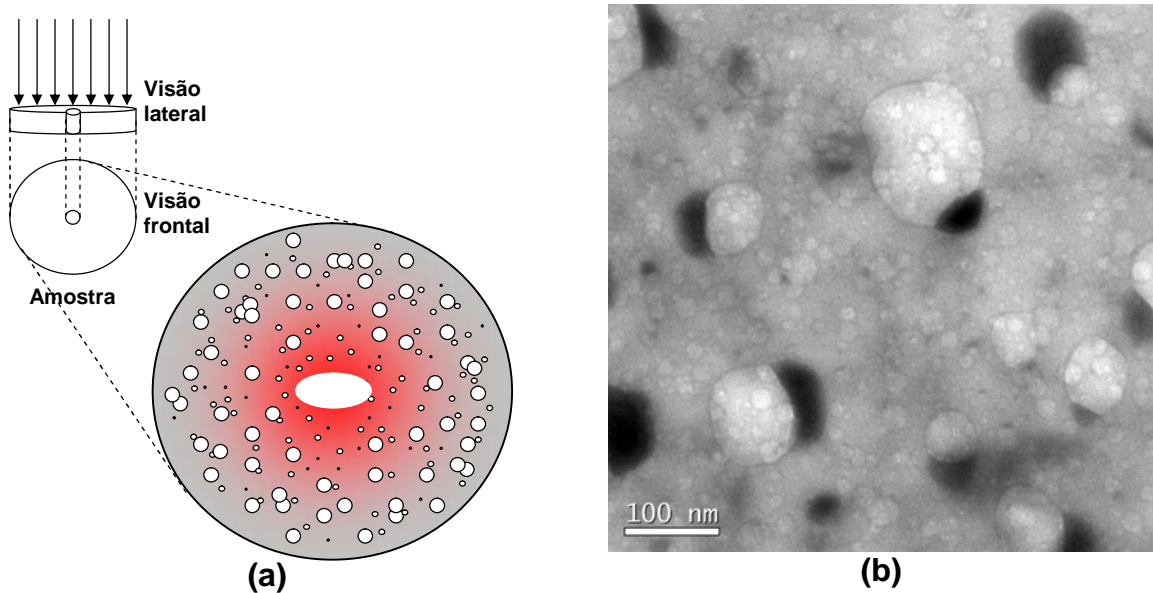


Figura 2.9: Amostra de Si/SiO₂+Ne implantado com íons de Sn com recozimento a 1000 °C. (a) Desenho esquemático mostrando a distribuição de bolhas e (b) Micrografia em seção de corte planar. A região avermelhada indica que a amostra está mais fina no centro que nas bordas.

2) Seção-transversal (ST): nesta geometria o feixe de elétrons incide numa direção paralela à superfície, conforme está ilustrado na Fig. 2.10(a). Essa geometria nos dá informações sobre as características da microestrutura em função da profundidade a partir da superfície. A micrografia da Fig. 2.10(b) é um exemplo típico.

A técnica de TEM está baseada na interação de um feixe de elétrons com um alvo fino ao atravessar o mesmo. Os elétrons podem atravessar o alvo como se o mesmo fosse uma barreira de potencial uniforme, ou então interagir com o material através de vários processos elásticos (entre eles a difração) ou inelásticos. O resultado final é uma distribuição não uniforme de elétrons emergindo da amostra. É nesta distribuição não uniforme que está contida toda a informação estrutural e química da amostra.

Em linhas gerais, o microscópio consiste em um filamento do qual é extraído um feixe de elétrons. Esses elétrons são então acelerados por um potencial, tipicamente entre 100 e 400 kV. Sistemas de lentes magnéticas (lentes condensadoras) e aberturas permitem colimar e focalizar o feixe proporcionando tanto “iluminação” paralela como convergente sobre a amostra, dependendo do tipo de aplicação. Um segundo sistema de lentes magnéticas (lentes objetivas) permite definir um plano onde se forma o padrão de difração e um plano onde se

forma a imagem com os elétrons que são transmitidos pela amostra. A focalização nos planos de difração ou de imagem é feita pelas lentes intermediárias e a ampliação da informação se dá pelas lentes projetoras.

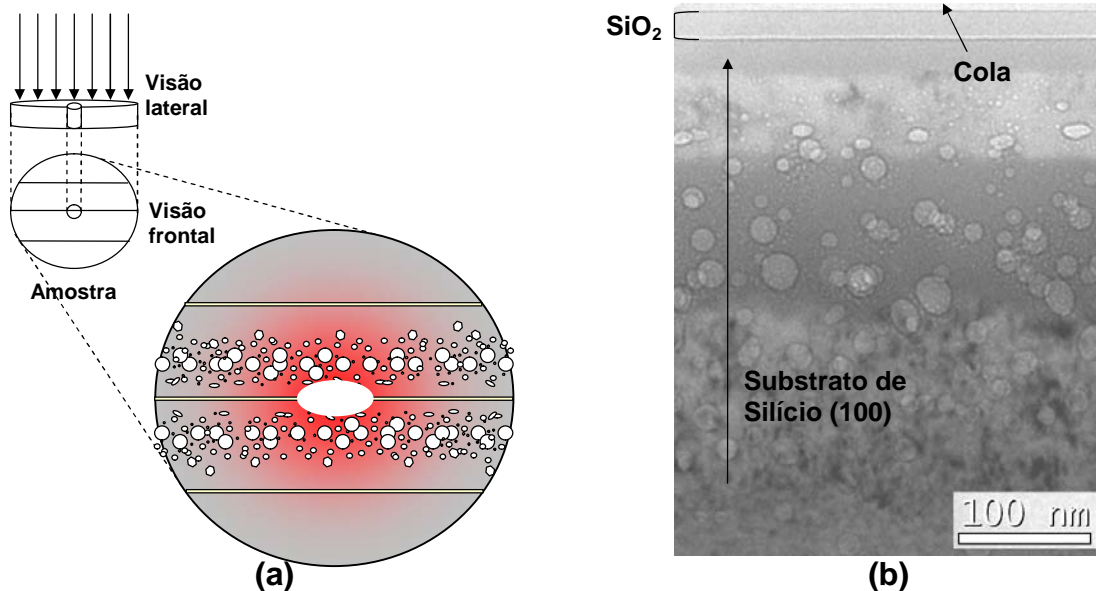
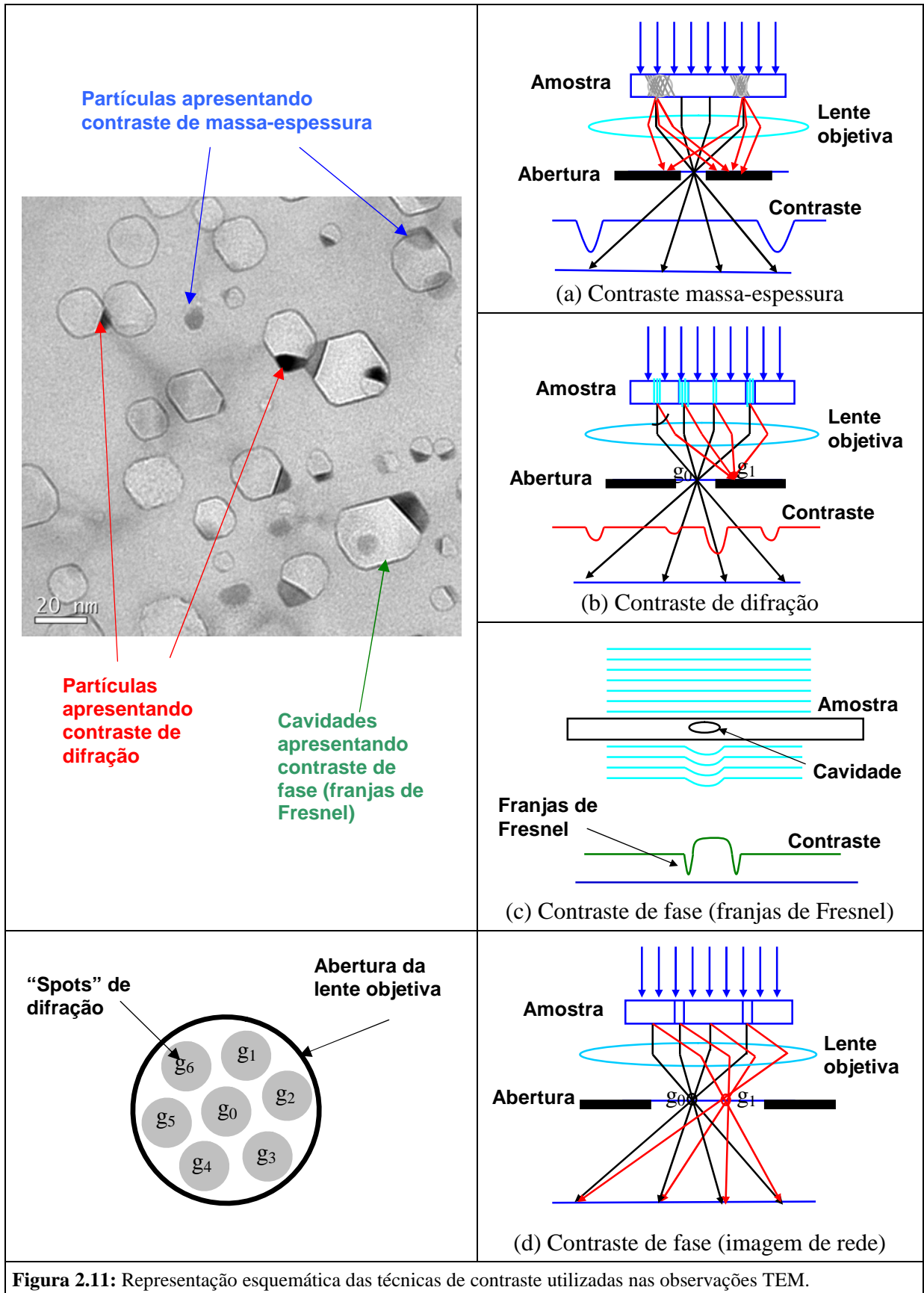


Figura 2.10: Amostra de Si(100) com óxido de aproximadamente 20 nm implantado Ne e Sn sem recozimento. (a) Desenho esquemático mostrando o sanduíche feito com duas amostras coladas uma de frente para outra e (b) micrografia em seção de corte transversal. A região avermelhada representa o afinamento da amostra.

Os principais tipos de contraste utilizados nesse trabalho estão exemplificados na Fig.2.11 e descritos sucintamente abaixo.

1) contraste massa-espessura: origina-se do espalhamento inelástico (incoerente) de elétrons. O contraste aumenta fortemente com o número atômico Z , com a densidade e a espessura da amostra. O contraste é obtido com o bloqueio dos elétrons espalhados através da colocação da abertura abaixo da lente objetiva (abertura da objetiva). Assim, as regiões mais escuras da micrografia representam regiões onde ocorreram mais espalhamentos e, portanto, tiveram menos elétrons transmitidos (Fig. 2.11(a)).

2) contraste de difração: se origina devido ao espalhamento coerente de elétrons que interagem como onda espalhada simultaneamente por vários átomos. Esse espalhamento se dá em ângulos específicos para os quais ocorre interferência construtiva descrita pela lei de Bragg. Para obter um contraste de difração forte, deve-se inclinar a amostra de forma a obter uma condição de dois feixes, na qual se tem preferencialmente apenas o feixe direto e uma componente de feixe difratado, ou seja, apenas uma família de planos contribuindo para a



difração. No esquema da Fig. 2.11(b) o contraste é obtido com o bloqueio de um dos feixes. Quando a imagem é formada com o bloqueio do feixe difratado g_1 , deixando apenas o feixe direto g_0 passar pela abertura, obtém-se o contraste de campo claro. Assim, as regiões da amostra onde a difração é pouco intensa aparecem mais “claras”. Quando a imagem é formada deixando o feixe difratado g_1 passar e bloqueando-se g_0 , obtém-se o contraste de campo escuro, que mostra apenas as regiões onde ocorre a difração.

O contraste de difração é muito usado para visualizar defeitos numa matriz cristalina bem como partículas ou grãos com diferentes orientações cristalográficas. Assim, através deste contraste podemos observar os nanoprecipitados e os defeitos estendidos da rede cristalina, podendo-se discriminar seu tipo e localização.

3) contraste de fase (franjas de Fresnel): esse tipo de contraste surge devido a variações do potencial interno médio entre regiões da amostra, Fig. 2.11(c). As linhas horizontais representam as frentes de onda incidentes que, ao emergir pelo lado inferior da amostra, apresentam um deslocamento de fase dependente da espessura efetiva da região atravessada. A interferência entre as frentes de onda com deslocamentos de fase distintos provoca interferência construtiva ou destrutiva gerando o contraste. Este efeito somente se observa com a lente objetiva fora de foco. Quando a lente objetiva é sub-focada (*underfocus*), as cavidades aparecem como regiões mais claras circundadas por um anel (franja de Fresnel) mais escuro. Com a lente objetiva sobrefocada (*overfocus*), as cavidades se apresentam como regiões mais escuras circundadas por um anel mais claro.

4) contraste de fase (imagem de rede): O contraste de fase também é utilizado para a obtenção de “imagens de rede”. Neste caso, a amostra é orientada de modo que o feixe de elétrons incida alinhado a um eixo cristalino, causando múltiplos *spots* de difração (ver Fig.2.11(d)). As imperfeições da lente objetiva e as diferenças de percurso entre o feixe difratado e o direto provocam uma diferença de fase, cuja interferência resulta numa imagem relacionada com a periodicidade dos planos que estão difratando.

A Fig. 2.12 apresenta um exemplo do tipo de contraste de fase. Esta figura mostra uma cavidade formada pela implantação de Ne^+ , que aparece sobreposta à imagem de rede correspondente à família de planos $\{011\}$. A cavidade propriamente dita aparece em tonalidade mais clara devido à combinação de efeitos de fase com os de massa e espessura, mas não apresenta contraste de franjas de Fresnel devido à desfocalização insuficiente da lente objetiva.

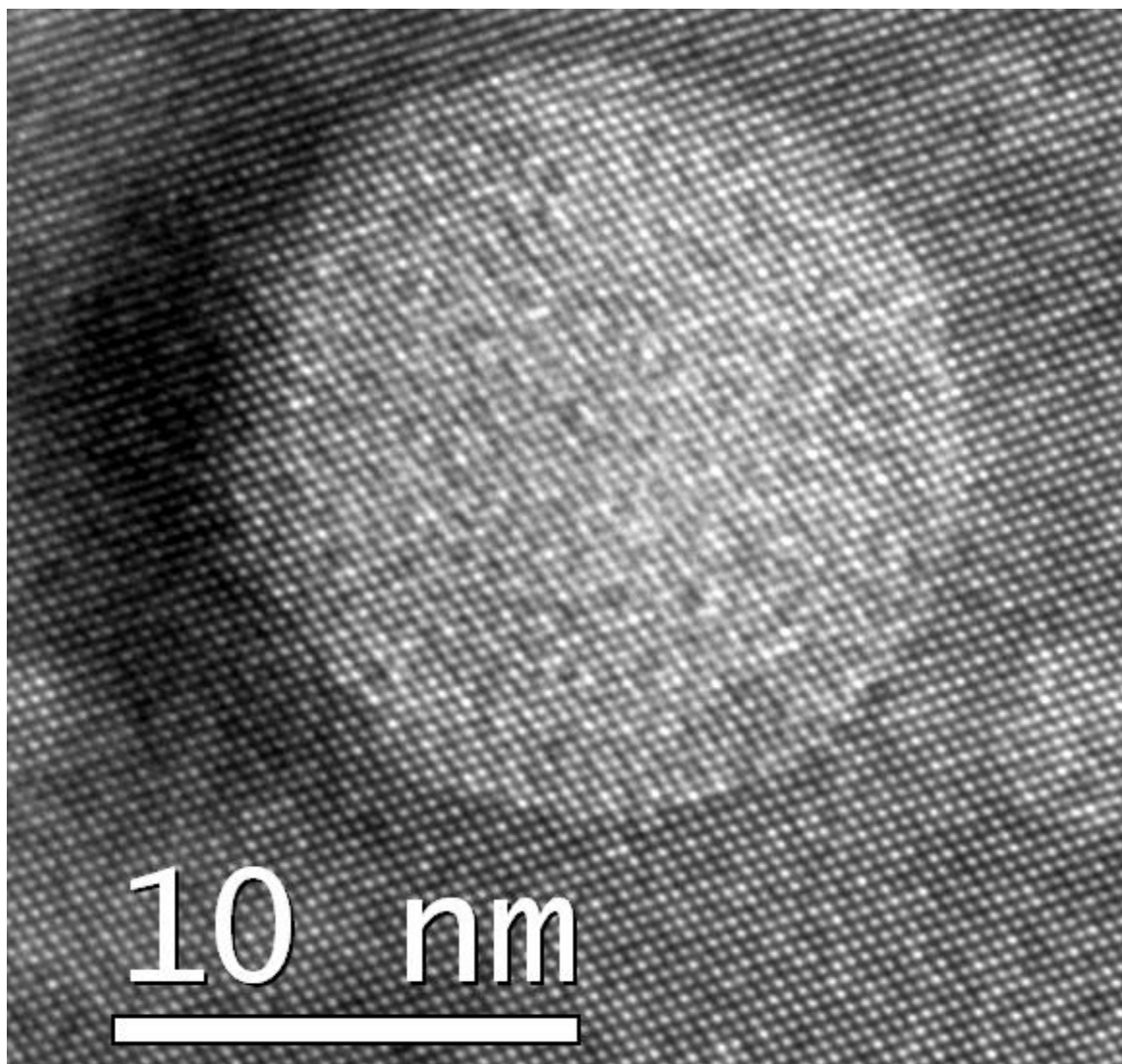


Figura 2.12: Micrografia em alta resolução (HR) de uma bolha de Ne em substrato de Si(100).

5) Contraste de fase (franjas de Moiré): Quando dois conjuntos de linhas com aproximadamente a mesma espessura e espaçamento são sobrepostos, o resultado que se obtém é um padrão de interferência chamado de padrão de Moiré (Fig. 2.13(a)). Considerando que tais conjuntos de linhas são os planos de uma nanopartícula frente à rede de Si, diz-se que as franjas de Moiré são o resultado da interferência deles, como ilustra a Fig. 2.13(b). Em microscopia, tais padrões correspondem à interferência entre dois feixes, um gerado na nanopartícula e outro na matriz de Si. Assim, cada reflexão do feixe da nanopartícula atua como um feixe incidente para a matriz de Si, produzindo um padrão de difração do Si ao redor de cada reflexão do feixe superior [Williams-1996].

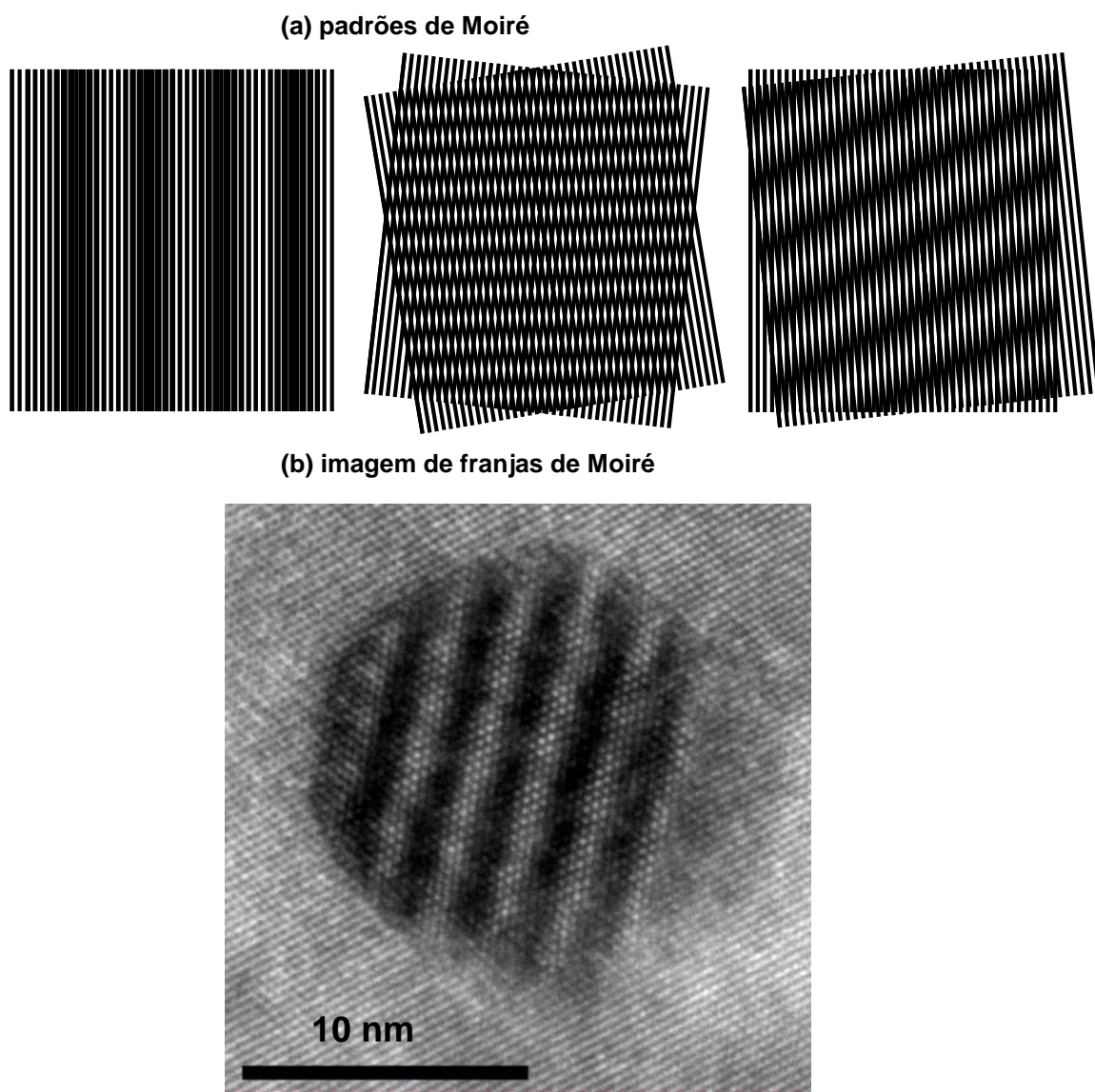


Figura 2.13: Padrões de Moiré, (a) representado pela sobreposição de dois conjuntos de linhas e (b) micrografia de uma nanopartícula de PbSe sobre a rede de Si(100).

2.5 – Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS

Acoplado ao sistema de TEM encontra-se um detector de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). O detector é inserido pouco acima da amostra, como demonstrado na Fig. 2.14, em uma pequena abertura. Para a análise de EDS, utiliza-se um feixe de elétrons intenso e de alta energia. O feixe bombardeia a amostra gerando espalhamento de elétrons. A amostra acaba por emitir raios-X característicos e radiação bremsstrahlung. O colimador serve para minimizar os raios-X provocados por Bremsstrahlung deixando passar apenas os raios-X característicos. Esses por sua vez são coletados pelo detector tendo como limite um ângulo

sólido (Ω). Outro parâmetro importante é o ângulo entre a amostra e o centro do detector, denominado de α .

Assim, a microanálise eletrônica é baseada na medida de raios-X característicos emitidos de uma pequena região da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra, podendo identificar o elemento que está emitindo a radiação [Williams-1996].

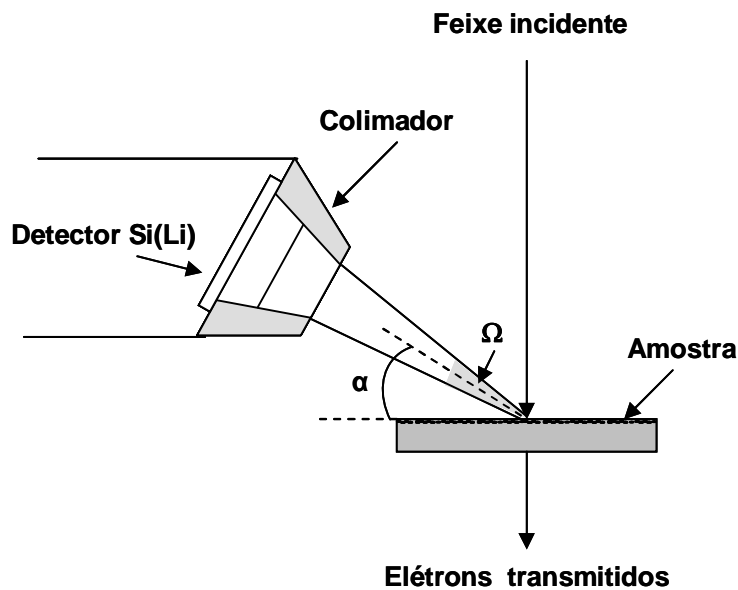


Figura 2.14: Esquema do arranjo experimental para medidas de EDS.

Espectros de raios-X podem ser obtidos para a maioria dos elementos da Tabela Periódica, com exceção do hidrogênio. Porém, a emissão dos 10 primeiros elementos de baixo número atômico consiste de bandas na região de baixa energia, onde as perdas por absorção nas amostras são grandes.

A intensidade de raios-X emitida por vários elementos em uma amostra é aproximadamente proporcional às frações em peso de cada elemento que emite a radiação. Entretanto, a razão de intensidade da amostra em relação a um padrão de composição conhecida, não necessariamente reflete a razão de concentração com precisão suficiente, sendo necessária a utilização de alguns fatores de correção.

Capítulo 3 – Resultados

O objetivo deste trabalho é estudar a formação de nanopartículas de Sn e PbSe em matriz de Si(100) através de implantação iônica e tratamento térmico, tendo em vista potenciais aplicações fotovoltaicas e fotônicas. Para tanto, foram utilizadas duas estratégias na preparação das nanopartículas, sendo uma preparada com o auxílio de bolhas ou cavidades e a outra diretamente na amostra. O sistema de cavidades é conhecido por possuir a propriedade de aprisionar impurezas presentes na matriz por isso procuramos testar se a sua presença facilita a nucleação e o crescimento de nanopartículas. No caso do sistema sem as cavidades, buscou-se investigar se as nanopartículas são formadas pelo simples processo de implantação iônica e subsequente tratamento térmico. Os substratos contendo tais sistemas são referenciados como Si+Ne_ $T_i(T_b)$ e Si+He_ $T_i(T_b)$ para as amostras de Si, e SiO₂/Si+Ne_ $T_i(T_b)$ e SiO₂/Si+He_ $T_i(T_b)$ para as amostras de Si com filme de óxido. T_i e T_b indicam, respectivamente, a temperatura da amostra durante a implantação e a temperatura de recozimento pós-implantação para formar o sistema de cavidades.

As implantações de Sn foram utilizadas como referência para testar os efeitos do sistema de bolhas ou cavidades na formação e distribuição espacial das nanopartículas e a possibilidade de formação da fase α -Sn, que é semicondutora e de *gap* direto. O PbSe é um semicondutor de *gap* direto que possui alta seção de choque para a multiplicação de éxcitons [Klimov].

Na seção 3.1, mostramos como se forma um sistema de nanocavidades através de implantações de Ne ou He seguidas de tratamentos térmicos. A partir daí, serão considerados os efeitos da implantação de íons de Sn⁺, Pb⁺ e Se⁺ em substratos com um sistema denso de nanocavidades. Quando estes íons forem submetidos a tratamentos térmicos, serão referidos da mesma maneira que os gases, sendo primeiramente citada a temperatura da amostra durante implantação (T_i) e posteriormente a temperatura de recozimento (T_a). A seção 3.2 trata do efeito do filme de óxido e da amorfização na retenção dos elementos implantados (Sn, Pb e Se) frente a tratamentos térmicos pós-implantação. Os efeitos da temperatura de implantação sobre a microestrutura de amostras como-implantadas serão apresentados na seção 3.3 e os resultados dos tratamentos térmicos pós-implantação na seção 3.4. Finalmente, na seção 3.5 são descritas as nanopartículas formadas tanto de Sn como de Pb e Se.

3.1 – Formação de sistemas de bolhas e nanocavidades

Devido à sua solubilidade extremamente baixa, gases inertes como o Ne e o He, quando implantados em matrizes sólidas, tendem a segregar, formando aglomerados gás-vacância, os quais coalescem mediante tratamentos térmicos em altas temperaturas. Tal processo tem sido alvo de vários estudos e o presente trabalho utiliza alguns desses conhecimentos prévios [Oliviero-2004 e 2006, Peripolli-2004-2006, Silva-2001-2002 e 2004 e Callister-2002]. O objetivo dessa seção é apresentar as principais características do sistema de nanocavidades utilizado como situação inicial para a obtenção das nanopartículas.

3.1.1 – Bolhas induzidas pela implantação de Ne

a) Amorfização

A implantação de íons de Ne^+ com energias abaixo de 500 keV, em substratos de Si(100) mantido em temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$), resulta na amorfização da estrutura do Si. A Fig. 3.1(a) mostra a formação de uma camada amorfa em condições de implantação à temperatura ambiente. A região escura na micrografia de campo escuro mostra as áreas em que não ocorre difração intensa, representada pela estrutura amorfa. Se a formação da imagem

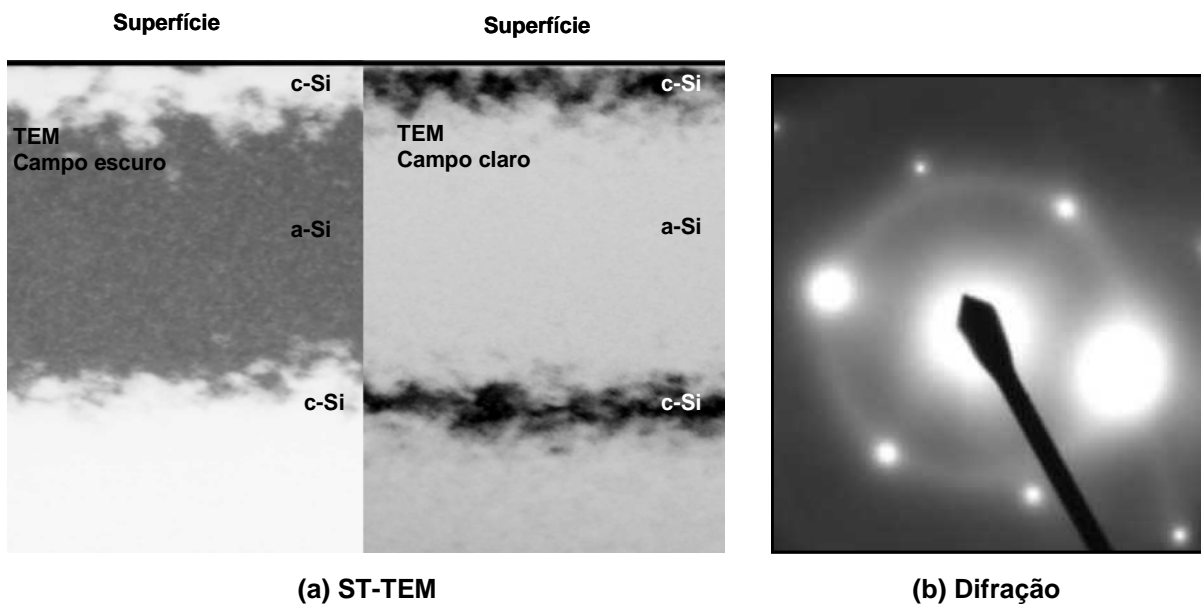


Figura 3.1: (a) Imagem em seção transversal (ST) de TEM de campo claro e escuro de uma amostra de Si implantada com Ne de 50 keV de energia e fluência de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ mostrando a camada amorfa entre duas camadas de Si cristalino e (b) Imagem de difração da região amorfa.

ocorre através da escolha de um feixe difratado, tem-se uma imagem de campo escuro. O inverso se aplica à micrografia de campo claro. A imagem dada como campo claro é formada majoritariamente pelo feixe transmitido. Na Fig. 3.1(b), podem ser observados os anéis de difração mais difusos, que caracterizam a região amorfa. Como a região de observação é maior que a região amorfa, acabam aparecendo também pontos de difração correspondentes à rede cristalina do Si. Outro recurso utilizado que permite afirmar se a região é amorfa, consiste em modificar o ângulo de incidência do feixe: a região amorfa deve mostrar o mesmo padrão de contraste. Este recurso é uma condição dinâmica de microscopia utilizada *in situ* para comprovar a amorfização da amostra.

A amorfização pode ser minimizada com um aumento da temperatura de implantação (T_i). Essa amorfização da estrutura do material ocorre até temperaturas T_i próximas à 150 °C. A Fig. 3.2 mostra uma micrografia de uma amostra como-implantada a $T_i = 250$ °C. Nessa temperatura, os átomos da matriz possuem mobilidade para proporcionar a recuperação dinâmica de danos de implantação, impedindo que ocorra amorfização. Além de não mostrar mais a formação da camada amorfa, a micrografia revela que já existe a formação de bolhas.

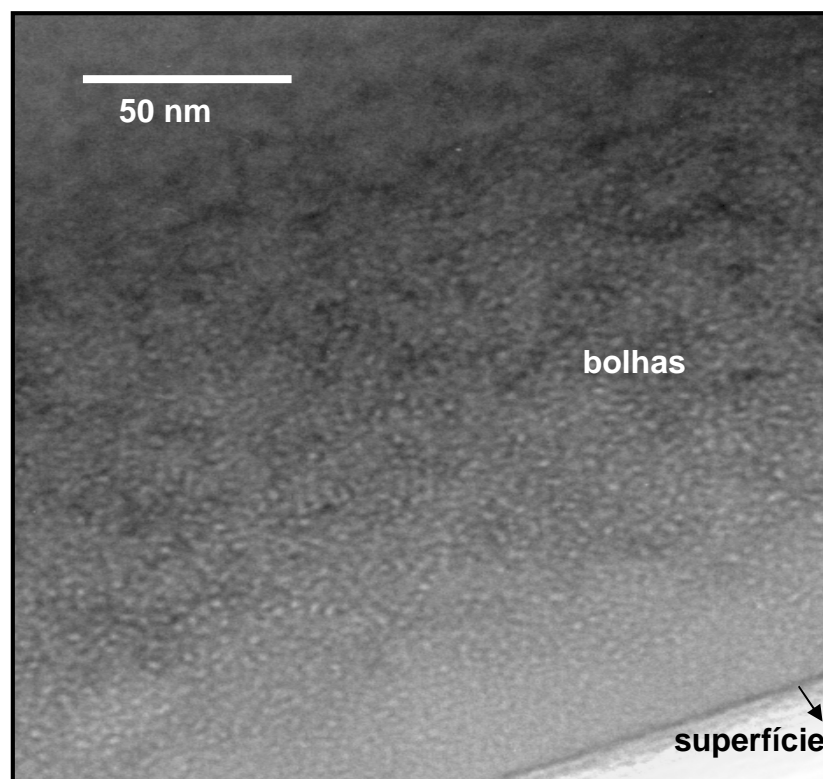


Figura 3.2: Micrografia em ST de uma amostra de Si como-implantada com Ne à temperatura de 250 °C, fluência de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e energia de 50 keV. O efeito da amorfização não é mais observado.

b) Formação do sistema de bolhas

O sistema de bolhas de Ne através de aglomerados de gás-vacâncias começa a se formar durante a implantação. Com tratamentos térmicos pós-implantação, esse sistema sofre uma recombinação dinâmica e acaba coalescendo. Conseqüentemente, ocorre um aumento no tamanho das bolhas. A Fig. 3.3 apresenta três micrografias de ST-TEM de amostras de Si contendo Ne implantado a 250 °C e posteriormente recozido em diferentes temperaturas: 400, 600 e 800 °C. Em todos os casos, há uma distribuição em profundidade das bolhas, que se inicia próxima à superfície e se estende até aproximadamente 300 nm. Observa-se, além disso, aglomerados de defeitos pontuais e estendidos (contraste escuro) nas imagens da Fig. 3.3(a) e (b). Na Fig. 3.3(c) pode-se observar outros tipos de defeitos, chamados defeitos {311} e discordâncias. Os defeitos {311} aparecem na região posterior às bolhas, mais ao fundo na amostra. Tais defeitos são conseqüência da implantação de íons pesados que acabam por introduzir intersticiais de Si na própria matriz de Si, causando danos e gerando esse tipo de contraste [Goss-2002 e 2004]. Os defeitos apresentados na Fig. 3.3(a) e (b) não aparecem na Fig. 3.3(c) por terem sido aniquilados à temperatura de 800 °C. As bolhas neste caso são maiores e aparecem interconectadas por discordâncias.

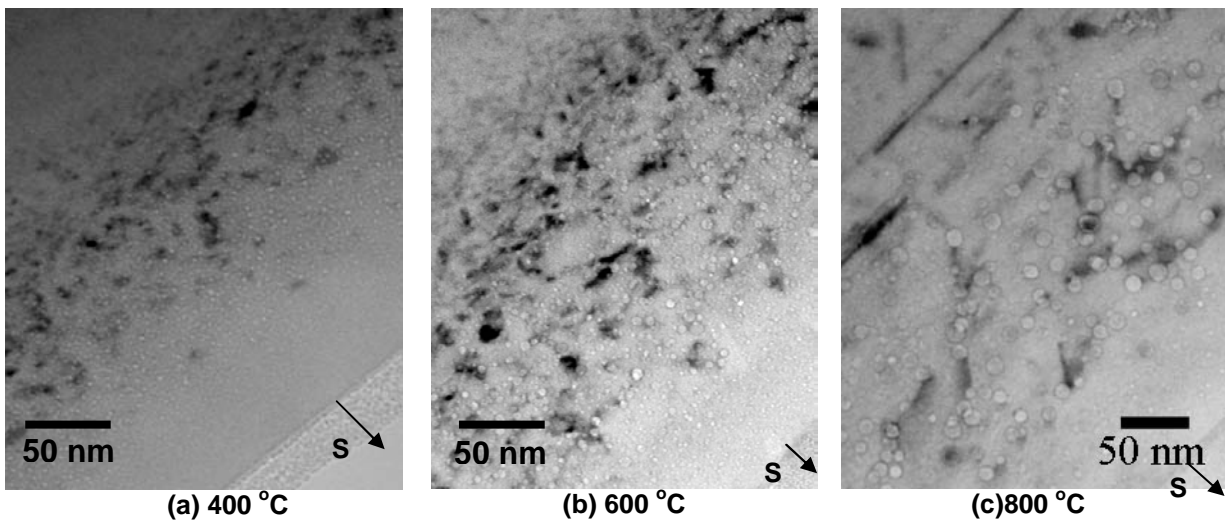


Figura 3.3: Imagens de ST-TEM de amostras de Si implantadas com Ne a $T_i = 250$ °C, mostrando o crescimento de bolhas através do recozimento a diferentes temperaturas (T_b): (a) 400 °C, (b) 600 °C e (c) 800 °C.

A Fig. 3.4 mostra o diâmetro médio das bolhas em função da temperatura de recozimento para amostras implantadas com Ne em diferentes temperaturas de implantação (T_i) entre 250 e 900 °C. Pode-se observar que, uma vez evitada a amorfização, a evolução do sistema de bolhas não é influenciada pelo valor de T_i , dependendo apenas da temperatura de

crescimento do sistema de bolhas (T_b). Tal evidência prova que o sistema de bolhas de Ne não tem memória relacionada à temperatura de implantação.

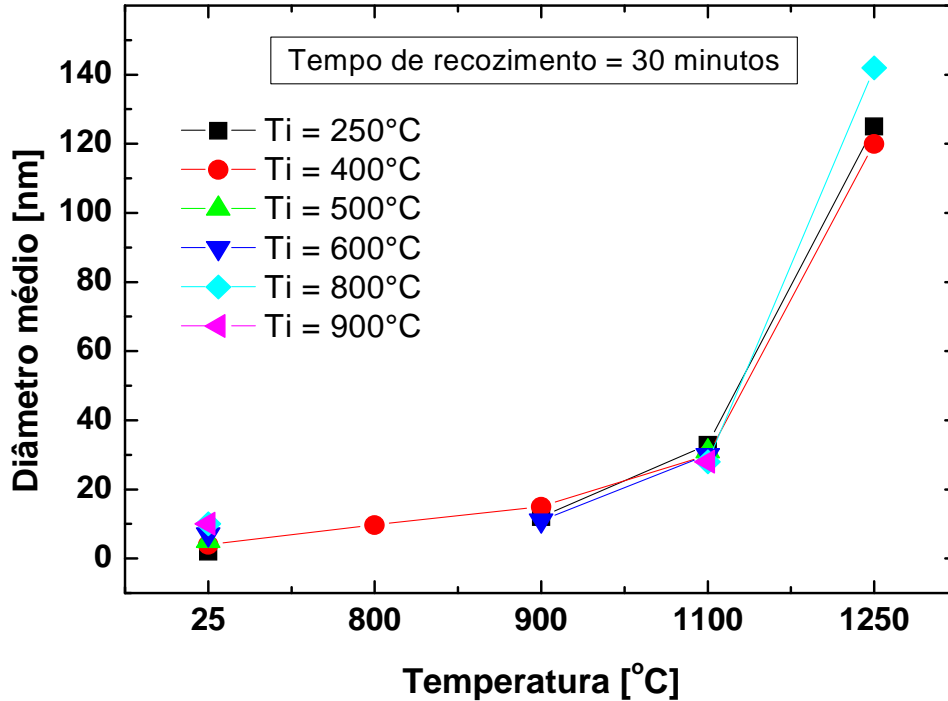


Figura 3.4: Evolução do diâmetro médio das bolhas de Ne em substrato de Si em função da temperatura de recozimento para amostras implantadas em temperaturas entre 250 e 900 °C [Peripolli-2007].

c) Retenção de Ne

Um fator que pode afetar a formação de precipitados junto ao sistema de bolhas é a presença de gás. Medidas realizadas utilizando as técnicas de WDS (*Wavelength-Dispersive Spectrometry*) e ERD (*Elastic Recoil Detection*) mostram que o Ne permanece retido na matriz até a temperatura de 1150 °C [Peripolli-2007]. No presente trabalho, a temperatura de recozimento foi fixada em 1000 °C para assegurar que todo Ne implantado fique retido no sistema de bolhas.

d) Condições utilizadas para a preparação da matriz de Si com bolhas de Ne

As amostras foram confeccionadas em substrato de Si(100) coberto com uma fina camada de óxido de silício (SiO_2) de cerca de 25 nm. O Ne foi implantado à energia de 100 keV, com fluência de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Durante a implantação a amostra foi mantida a 300 °C para

evitar a amorfização da matriz de silício. Após a implantação, todas as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em temperaturas de 600 a 1000 °C. O objetivo da variação de temperatura de recozimento de bolhas (T_b) foi de obter diferentes tamanhos médios das bolhas de Ne.

A Fig. 3.5 mostra a imagem de TEM de uma matriz de SiO_2/Si com bolhas após tratamento térmico em 1000 °C durante 30 minutos. Pode-se observar que a presença de bolhas esféricas inicia à profundidade de aproximadamente 70 nm e se estende até 600 nm. Bolhas pequenas com diâmetro médio de 4,0 e dispersão de 2,3 nm aparecem próximas à superfície e se estendem até cerca de 120 nm. Em camadas mais profundas (alcançando os 600 nm), tem-se bolhas com diâmetro médio maior, 19,5 nm e dispersão de 5,0 nm. A figura também mostra a camada de óxido na superfície e algumas discordâncias interconectando as bolhas.

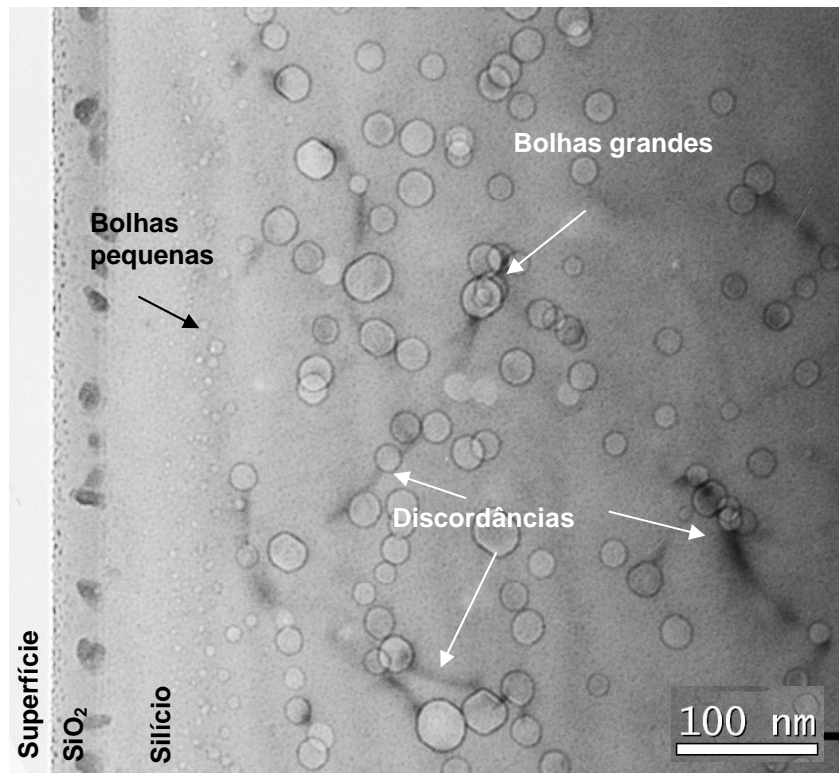


Figura 3.5: Micrografia em seção transversal de uma amostra de SiO_2/Si implantada a quente (300 °C) com Ne e posteriormente recozida a 1000 °C durante 30 minutos.

A imagem da Fig. 3.5 foi obtida em condição cinemática e de *underfocus* para possibilitar a formação de imagem das bolhas. A formação de imagem de defeitos estendidos requer contraste de difração, ao passo que na formação de imagem de bolhas deve-se minimizar o contraste de difração para otimizar o contraste de fase.

3.1.2 – Nanocavidades induzidas pela implantação de He

a) Formação de cavidades

Os íons de He possuem grande mobilidade na matriz de Si(100) e durante a implantação já começam a formar aglomerados He-vacância, mesmo à temperatura ambiente. Após tratamentos térmicos, os aglomerados coalescem na forma de bolhas, que tendem a crescer e a se distribuir em uma camada bem definida em profundidade. Diferentemente do caso com Ne, o sistema de He apresenta peculiaridades, que inspiram cuidados. Pequenas mudanças nos parâmetros de implantação podem alterar toda a configuração do sistema. Uma redução na dose, por exemplo, pode gerar bolhas planas superpressurizadas. Além disso, devido ao He ser mais leve, os defeitos gerados pela implantação de íons de He⁺ à temperatura ambiente são insuficientes para amorfizar a estrutura do Si. Mesmo nas altas fluências utilizadas neste trabalho, sabe-se que não ocorre amorfização para implantação de íons de He⁺ à temperatura ambiente (TA) [Silva-2001-2002 e 2004].

b) Retenção de He

Estudos demonstram que o He implantado em silício deixa a matriz durante tratamentos térmicos em altas temperaturas. A temperatura na qual o He começa a evaporar é próxima a 600 °C, restando gás até 800 °C [Fichtner-1997 e Kaschny-1998]. Acima desta temperatura, ficam apenas cavidades vazias. Como a literatura é um pouco controversa a esse respeito e não foi encontrada nenhuma informação sobre uma possível retenção devido à barreira de óxido, torna-se importante investigar como se dá a retenção de He.

A Tabela 3.1 apresenta dois conjuntos de dados sobre a retenção de He em amostras de Si(100) com e sem óxido. As amostras foram tratadas termicamente às temperaturas de 600, 800 e 1000 °C e comparadas com a amostra como-implantada. A partir da medida da área do pico de He extraído das medidas por ERD, pode-se obter uma estimativa do percentual de He em cada condição. Em relação a amostra como-implantada observa-se que o percentual de He presente na amostra decai com o tratamento térmico, mantendo-se próximo a 60% após tratamento a 600 °C e praticamente indo a zero quando tratada acima de 800 °C. Outra observação importante que podemos retirar da Tabela 3.1, é que não há diferença entre

as amostras sem óxido ou com óxido, comprovando que a retenção de He independe da camada de SiO₂.

Em resumo, fica claro que ocorre perda total de He para temperaturas de recozimento acima de 800 °C. O contrário ocorre com o Ne, que se mantém retido formando bolhas. Temos assim dois sistemas distintos após tratamento térmico a 1000 °C do Si implantado com os gases: um com bolhas de Ne e o outro com cavidades vazias.

Tabela 3.1: Percentual de He correspondente à medida de área obtida por ERD a diferentes temperaturas. He implantado em temperatura ambiente, fluência de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e energia de 20 keV.

Amostras	Camada de óxido	Temperatura de recozimento [°C]	Percentual de He [%]
Si+He	Não	25	100
		600	57
		800	0
		1000	0
SiO ₂ /Si+He	Sim	600	55
		800	1
		1000	0

c) Condições de processo adotadas

Nesse trabalho, as amostras de SiO₂/Si(100) foram implantadas com He em temperatura ambiente (TA) e posteriormente recozidas a 1000 °C para a formação do sistema de cavidades. O sistema de cavidades na matriz de silício foi obtido utilizando íons de He de 20 keV e fluência de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Na Fig. 3.6, pode-se observar uma distribuição de cavidades bem diferente da vista para as bolhas de Ne. As cavidades geradas através de tratamento térmico a 1000 °C se distribuem em uma região bem definida ($\approx 250 \text{ nm}$), próxima ao R_p dos íons, e com largura de aproximadamente 80 nm. O diâmetro médio das cavidades é de cerca de 23 nm com dispersão de 5 nm.

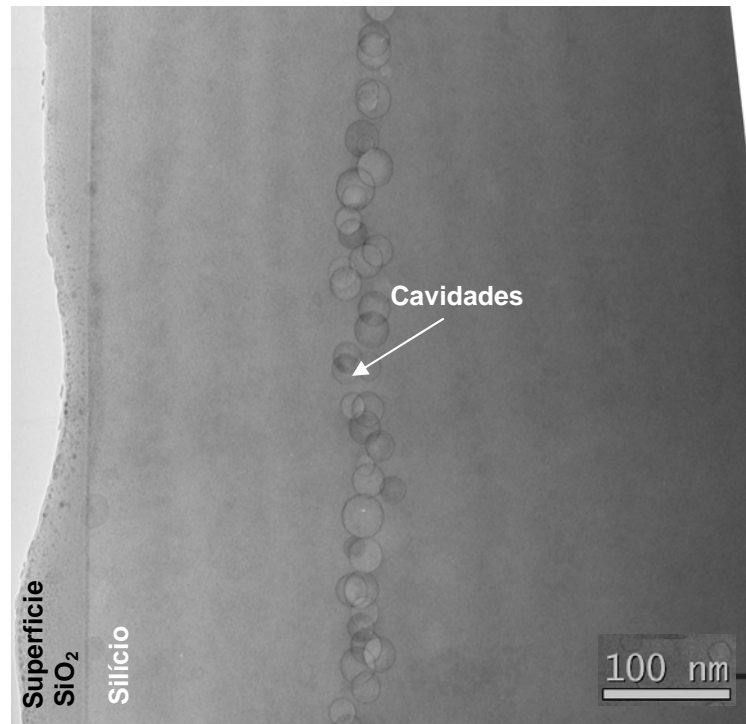


Figura 3.6: Micrografia (ST-TEM) de uma amostra de SiO₂/Si implantada com He com energia de 20keV, fluência de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, em temperatura ambiente e posteriormente recozida a 1000 °C durante 30 minutos.

3.2 – Amorfização por implantação de Sn, Pb e Se

3.2.1 – Amostras como-implantadas

De maneira similar ao caso das implantações de Ne, a implantação em altas fluências de íons de elementos mais pesados em substratos de Si(100) mantido à temperatura ambiente resulta na completa amorfização da rede do Si. A temperatura escolhida inicialmente para implantação de Sn no sistema de bolhas de Ne foi de 250 °C. No entanto, a essa temperatura a implantação de Sn, promove ainda a amorfização do Si. A Fig. 3.7 mostra medidas de RBS/C, para amostras de SiO₂/Si contendo um sistema de bolhas de Ne e implantadas com Sn a 100 keV na temperatura de 250 °C. Essa figura contém uma curva correspondente a uma medida em direção aleatória (quadrados) que representa a estrutura amorfa, uma medida em direção canalizada de uma amostra não-implantada (círculos) representando o nível mínimo de danos, e uma medida em direção canalizada da amostra como-implantada (triângulos invertidos). Na amostra como-implantada tem-se a indicação de que os danos se estendem numa região que corresponde às energias de 620 keV a 550 keV, com um número de contagens considerável

para a amorfização, mas só podendo ser confirmada através de TEM. As medidas realizadas em amostras recozidas em temperaturas mais altas (não mostradas), indicam haver uma recuperação gradativa dos danos gerados durante a implantação.

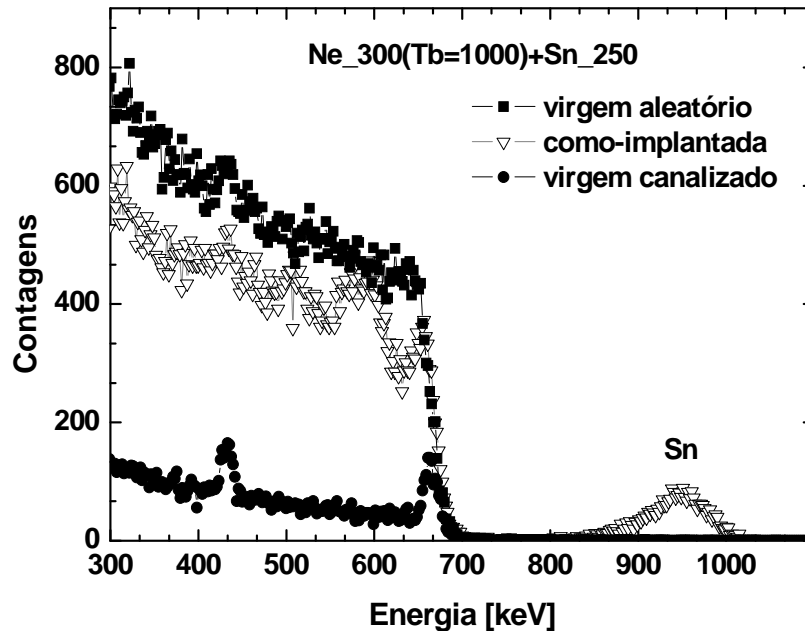


Figura 3.7: Medidas de RBS/C de amostras de SiO_2/Si com bolhas de Ne e implantada a $250\text{ }^\circ\text{C}$ com Sn. As medidas da amostra de SiO_2/Si em canalizada e aleatória servem apenas como padrão de referência

A Fig. 3.8(a) mostra uma imagem de TEM da amostra como-implantada apresentada na Fig. 3.7. A profundidade na amostra cresce da esquerda para a direita. Após a camada de óxido ($\approx 25\text{ nm}$) segue-se uma pequena região de silício cristalino que alcança aproximadamente 120 nm , vista como uma região mais clara. Posteriormente, vê-se uma região mais escura que se estende até aproximadamente 250 nm , sendo esta a região amorfa. A partir daí, o Si apresenta aglomerados de defeitos estendidos e pontuais (pontos pretos), que alcançam até 430 nm em profundidade. A imagem de TEM confirma a presença da região amorfa indicada pelo espectro de RBS. As bolhas distribuem-se em profundidade desde 70 até 540 nm . Bolhas pequenas (abaixo de 10 nm de diâmetro) encontram-se dispostas próximas à superfície e ao redor das bolhas maiores, aparentando satélites (ver detalhe na Fig 3.8(b)). As bolhas pequenas apresentam tamanho médio de $6,5\text{ nm}$ e dispersão de $1,6\text{ nm}$ e as bolhas grandes têm tamanho médio de $14,8\text{ nm}$ e dispersão de $4,2\text{ nm}$.

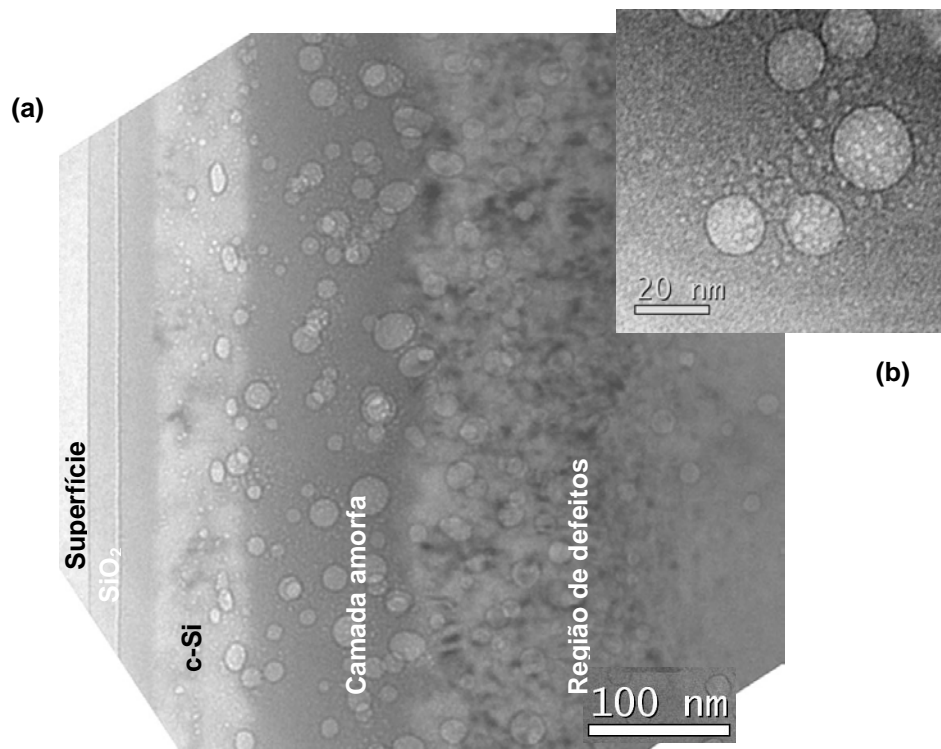


Figura 3.8: (a) Micrografia em ST de uma amostra contendo bolhas de Ne e implantada com Sn a $T_i=250\text{ }^\circ\text{C}$ e (b) ampliação da região de bolhas onde se observa bolhas grandes cercadas por bolhas tipo satélites.

As medidas de RBS/C para o caso das implantações de Pb e Se em diferentes T_i (250 e 350 $^\circ\text{C}$) sobre amostras de SiO_2/Si com cavidades de He são mostradas na Fig. 3.9. Observa-se nessa figura a presença de uma camada amorfa para ambas temperaturas de implantação. A diferença entre elas está apenas na extensão da camada amorfa: para $T_i = 350\text{ }^\circ\text{C}$ a camada amorfa é mais estreita.

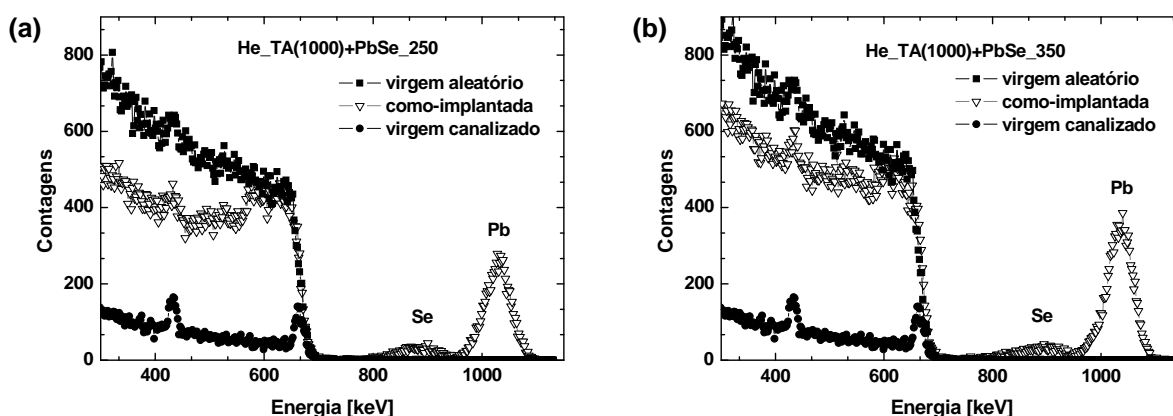


Figura 3.9: Medidas de RBS/C de amostras de SiO_2/Si com um sistema de bolhas de He implantadas com Pb e Se a temperatura do substrato de (a) 250 $^\circ\text{C}$ e (b) 350 $^\circ\text{C}$.

A micrografia da amostra como-implantada com Pb e Se ($T_i = 350\text{ }^\circ\text{C}$) é apresentada na Fig. 3.10. Nessa temperatura de implantação do Pb, a amorfização não ocorreu desde a superfície, ficando como uma camada amorfa enterrada entre duas regiões cristalinas. Os aglomerados de defeitos provocados pela implantação de Pb e Se são observados como regiões escuras ao fundo da amostra.

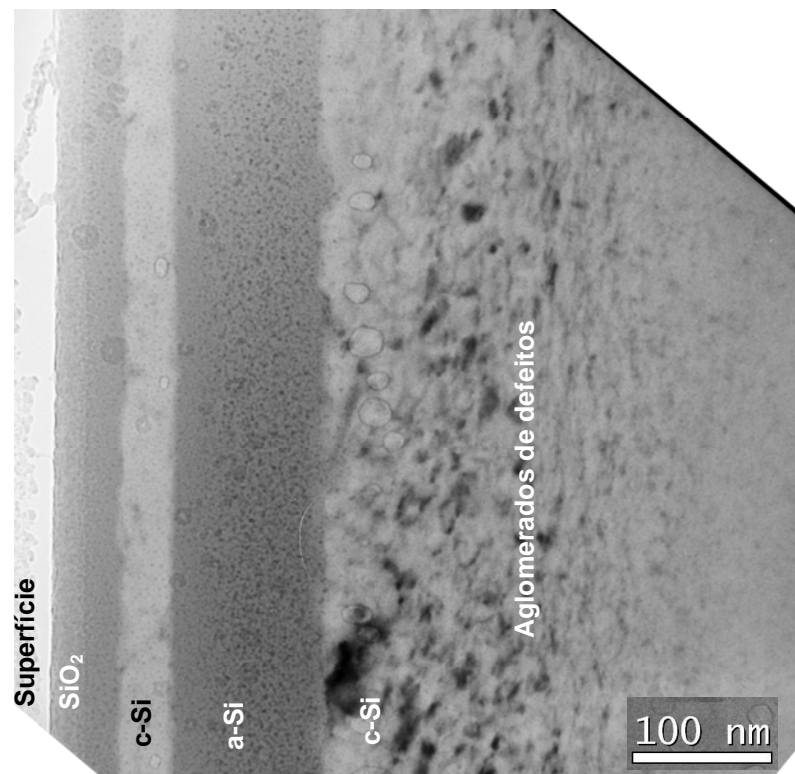


Figura 3.10: Micrografia de uma amostra de SiO_2/Si com sistema de cavidades geradas pela implantação de He e posteriormente implantada a temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$ com Pb e Se.

3.2.2 – Efeitos da amorfização

Implantações de Sn, Pb e Se à temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$ ou mais baixas causam a formação de uma camada amorfa. Isto promove a evolução da microestrutura durante os tratamentos térmicos pós-implantação e é influenciada pelo processo de recristalização epitaxial da fase sólida (SPEG – *Solid Phase Epitaxial Growth*). No silício, este é um processo com uma energia de ativação de $2,8\text{ eV}$ e se torna bastante rápido para temperaturas acima de $550\text{ }^\circ\text{C}$ [Souza-1992].

a) Amostras implantadas com Sn

As amostras de SiO_2/Si com sistema de bolhas de Ne e implantadas com Sn ($T_i = 250\text{ }^\circ\text{C}$) foram submetidas a tratamento térmico de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura necessária para a formação das nanopartículas. A Fig. 3.11(a) apresenta uma micrografia em seção transversal desse tipo de amostra, onde se vê a formação de uma bolha atípica (da ordem de 100 nm de diâmetro) numa camada bem definida de profundidade entre 150 e 250 nm . Essa camada de bolhas anômalas coincide com a posição de formação da camada amorfa decorrente da implantação de Sn. A Fig. 3.11(b) apresenta em detalhe uma destas bolhas anômalas, à qual aparece agregado um grande precipitado. Os precipitados também crescem, sendo aqui da ordem de 38 nm . Ainda nota-se que há presença de bolhas esféricas em praticamente toda a amostra e algumas bolhas facetadas, indicando que ali houve relaxação da bolha na matriz de Si. Estes resultados indicam que a recristalização da camada amorfa influencia no crescimento das bolhas e dos precipitados.

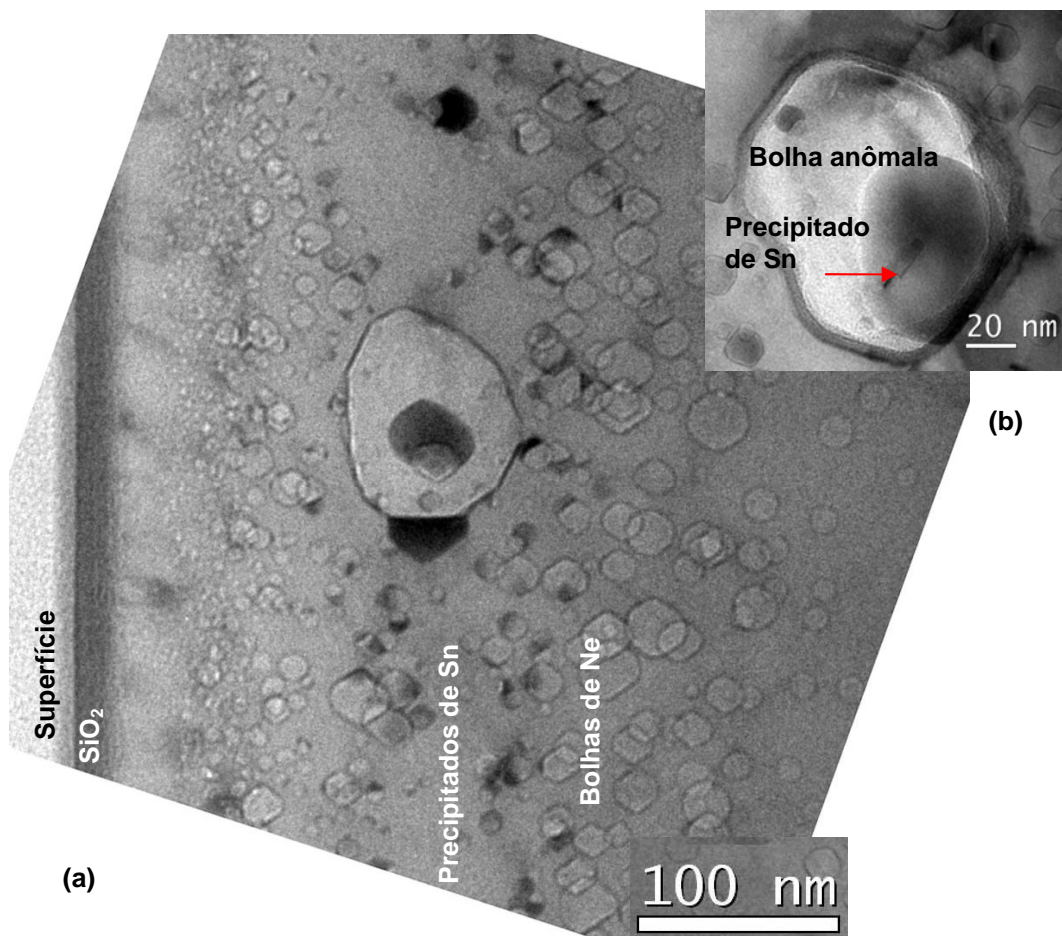


Figura 3.11: (a) Micrografia de uma amostra de SiO_2/Si com bolhas de Ne, com Sn implantado a $250\text{ }^\circ\text{C}$ e posteriormente recozida a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. (b) Ampliação de uma bolha anômala junto ao precipitado.

b) Amostras implantadas com Pb e Se

As implantações sequenciais de Pb e Se seguiram o mesmo padrão dos casos já apresentados de $T_i = 250\text{ }^\circ\text{C}$, onde também ocorre a amorfização da matriz. Nesse caso, a camada amorfa inicia na interface com o filme de óxido e vai até cerca de 250 nm (Fig. 3.12). Esta situação é diferente do observado anteriormente para amostras contendo Sn, onde a amorfização iniciou-se à profundidade de aproximadamente 80 nm. O aumento da região amorfa deve-se ao fato da implantação de elementos pesados como o Pb gerar grande quantidade de defeitos e da dose para formação do PbSe ser o dobro das amostras implantadas com Sn. Após recozimento a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, as amostras de SiO_2/Si com bolhas de Ne implantadas com Pb e Se também apresentam bolhas com tamanho anômalo, porém muitas aparecem acopladas à interface com o filme de SiO_2 . Em algumas amostras, observamos a ocorrência de ruptura da camada de óxido. Esses resultados mostram que a existência da camada amorfa influencia a evolução microestrutural das amostras implantadas com Pb e Se.

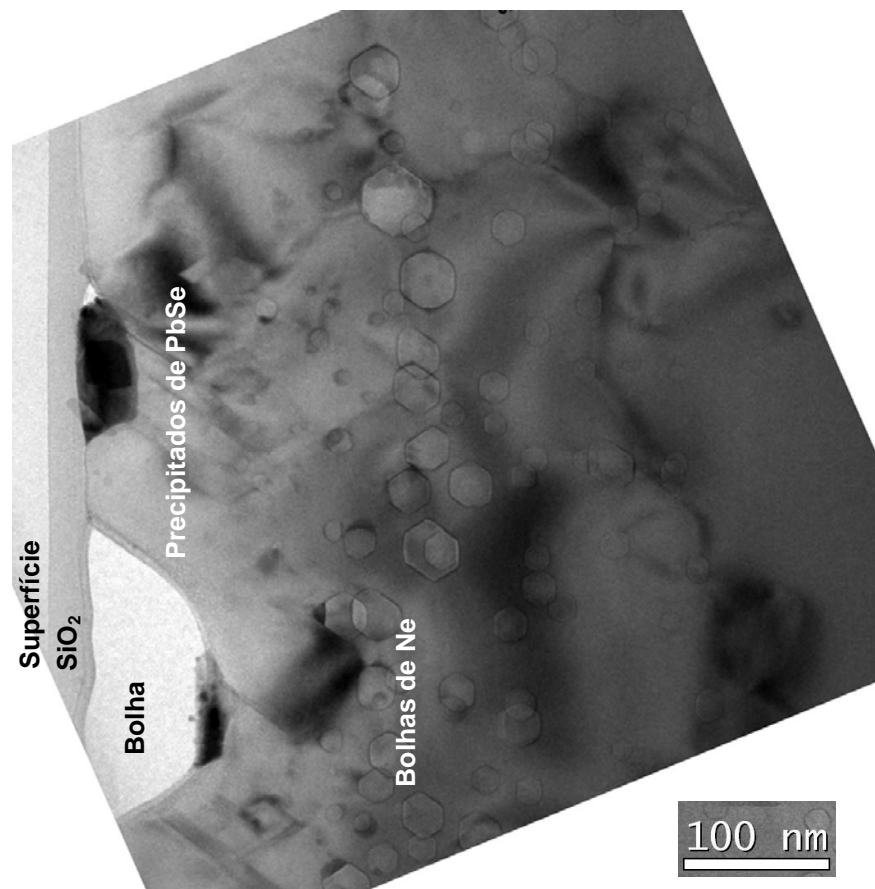


Figura 3.12: Micrografia de uma amostra de SiO_2/Si com sistema de bolhas de Ne, implantada sequencialmente com Pb e Se ($T_i = 250\text{ }^\circ\text{C}$) e posteriormente recozida a temperatura $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

3.3 – Retenção e redistribuição de íons pesados

Devido aos tratamentos térmicos necessários para a formação das nanopartículas, existe a possibilidade de ocorrer perda dos átomos implantados. A perda de material através da superfície prejudica a formação de nanopartículas dentro da matriz de silício e, por isso, procurou-se evitá-la. O uso de uma barreira de óxido já é bem conhecida em microeletrônica e é bastante usada para evitar que dopantes deixem o material. Contudo, no caso do Sn, Pb e Se não se conhece exatamente como a camada de óxido atua na retenção, sendo este um motivo de investigação. Com o objetivo de evitar a perda dos íons implantados foram testados dois procedimentos: i) utilizar uma camada superficial de SiO₂ sobre o Si(100) e ii) evitar a amorfização.

As estimativas de perda foram feitas por RBS. Para tanto, foi realizada a medida da área correspondente ao átomo implantado. A sensibilidade da técnica de RBS é da ordem de 0,05%. Esta técnica fornece medidas confiáveis para a análise de perda de átomos, quando tomados alguns cuidados prévios. As implantações foram realizadas com a mesma dose. O espectro aleatório foi definido com variação em ângulo (azimutal) e normalizado para todas as medidas. A canalização foi evitada para impedir uma medida errônea de perda de material. A análise de perdas foi realizada em amostras sem e com óxido na superfície, sendo a espessura da camada mantida em aproximadamente 25 nm. Os sistemas de bolhas de Ne ou cavidades de He foram tratados termicamente a 1000 °C durante 30 minutos.

3.3.1 – Retenção de Sn

A Fig. 3.13 mostra os espectros de RBS das amostras implantadas com Sn a 430 keV, com fluência de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $T_i = 350 \text{ °C}$ e posteriormente recozidas em diferentes temperaturas. Pode-se observar que na amostra com óxido, Fig. 3.13(a), independentemente da temperatura de recozimento, não é percebida a redução na área correspondente ao sinal de Sn. Para a amostra sem a camada de óxido (Fig. 3.13(b)), observa-se, para altas temperaturas, um início de perda de Sn e uma ligeira redistribuição em torno do Rp e em direção à interface. As perdas de Sn em 800 °C, são da ordem de 3%, e chegam a 5% quando a amostra é aquecida a 1000 °C. A redistribuição em profundidade é percebida a 1000 °C quando a curva sofre um aumento no número de contagens na região de energia em torno de 940 keV. Análises de micrografias feitas por TEM indicam que tal região é onde as nanopartículas se formam. As imagens de TEM serão apresentadas nas seções seguintes.

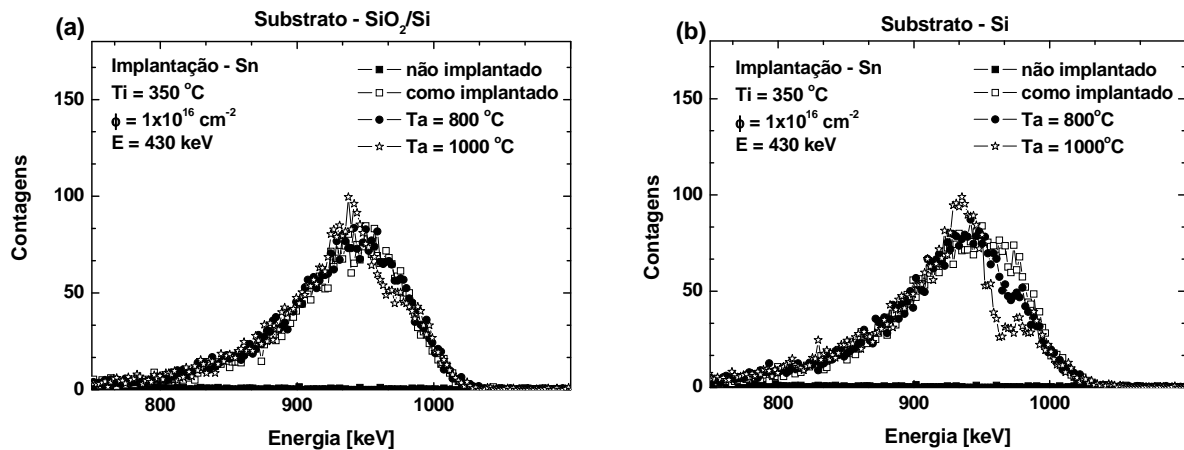


Figura 3.13: Medidas de RBS de amostras de Sn implantado à 350 °C e recozidas por 30 minutos nas temperaturas de 800 °C e 1000 °C, (a) com camada de SiO₂ de 25 nm e (b) sem camada de óxido.

Em amostras contendo sistema de bolhas de Ne e implantadas com Sn nas mesmas condições apresentadas acima, o padrão se repete: as amostras com óxido não apresentam perdas de Sn e nas amostras sem óxido há uma perda de até 9%, quando tratada termicamente a 1000 °C. Contudo, se as condições de implantação de Sn levam à amorfização do Si, o comportamento muda.

Esse é o caso mostrado na Fig. 3.14 que apresenta medidas de RBS de amostras contendo sistema de bolhas de Ne e implantadas a 250 °C com íons de Sn. Na amostra com óxido, Fig. 3.14(a), as perdas a 800 °C foram de 10% e a 900 °C foram de 12%, alcançando aproximadamente 15% quando o recozimento foi a 1000 °C. Na amostra sem óxido, Fig. 3.14(b), ocorreram perdas de 8% a 800 °C, 34% a 900 °C e 60% a 1000 °C. A dose de implantação das amostras mostradas na Fig. 3.14(b) foi de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, maior que das amostras mostradas na Fig. 3.14(a), o que justifica o número de contagens da área do pico de Sn. Tal resultado indica que as perdas de Sn dependem fortemente da cristalinidade do Si, e que não são completamente evitadas apenas pela presença do SiO₂.

O efeito da amorfização na retenção de Sn também foi investigado para amostras com cavidades geradas pela implantação de He. Na Fig. 3.15 pode-se ver o efeito do tratamento térmico em dois conjuntos de amostras implantadas com Sn a 250 °C e a 350 °C com posterior tratamento térmico. Novamente, quando não ocorre a amorfização, o conteúdo de Sn

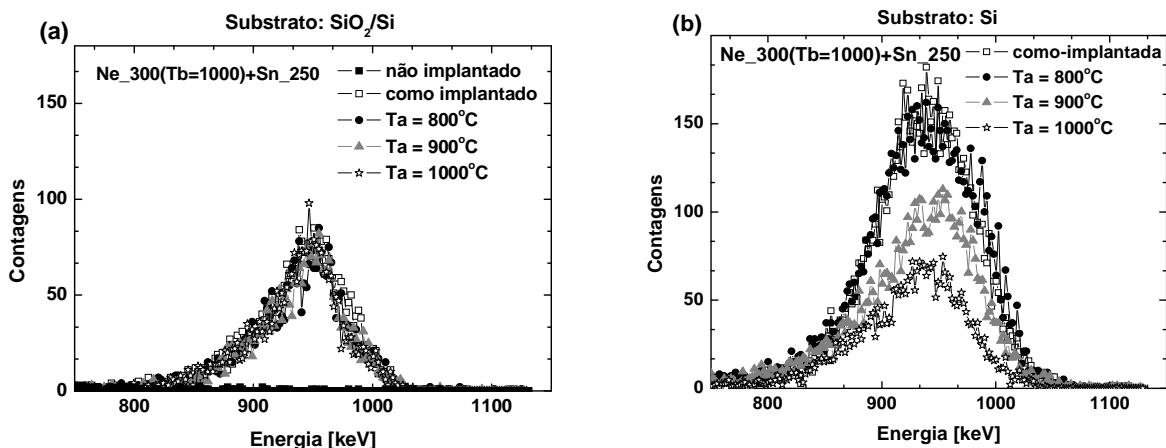


Figura 3.14: Medidas de RBS das amostras de Si com bolhas de Ne e implantadas com Sn a 250 °C e posteriormente recozidas a diferentes temperaturas. (a) Si com camada de SiO₂ e (b) sem camada de óxido.

permanece retido e não é percebida nenhuma redistribuição significativa do mesmo (Fig. 3.15(a)). Contudo, nota-se que mesmo na presença de óxido há perda de Sn e redistribuição em profundidade (Fig. 3.15(b)). As perdas de Sn nas amostras contendo a camada amorfa e tratadas termicamente foram de 6% a 800 °C, de 15% a 900 °C e de 24% a 1000 °C. No sistema com bolhas de Ne (Fig. 3.14(b)), a perda foi de até 60%. Esses resultados indicam que a pressão de gás dentro das bolhas pode aumentar as perdas.

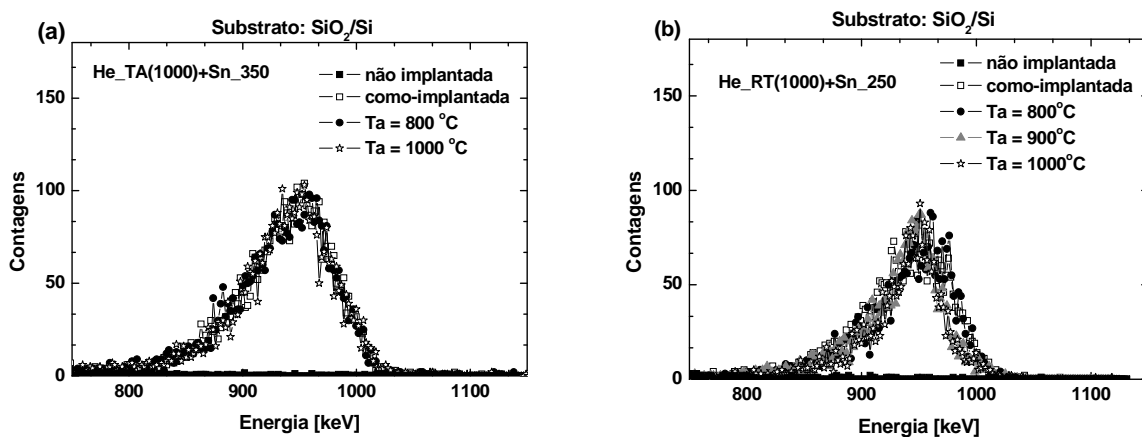


Figura 3.15: Medidas de RBS de amostras de SiO₂/Si com sistema de cavidades geradas pela implantação de He e implantadas com Sn: (a) a 350 °C e (b) a 250 °C.

Por fim, investigamos o efeito do tempo de recozimento na retenção do Sn. A Fig. 3.16 apresenta o resultado de amostras implantadas à temperatura de 350 °C com Sn e posteriormente recozidas durante 60 minutos a 1000 °C, na presença ou não de bolhas ou cavidades. Observa-se novamente que as perdas ocorrem apenas nas amostras sem a camada

de óxido e são maiores na presença de bolhas de Ne. Há um aumento da perda do material implantado com o tempo, embora 60 minutos não seja suficiente para que a perda total ocorra.

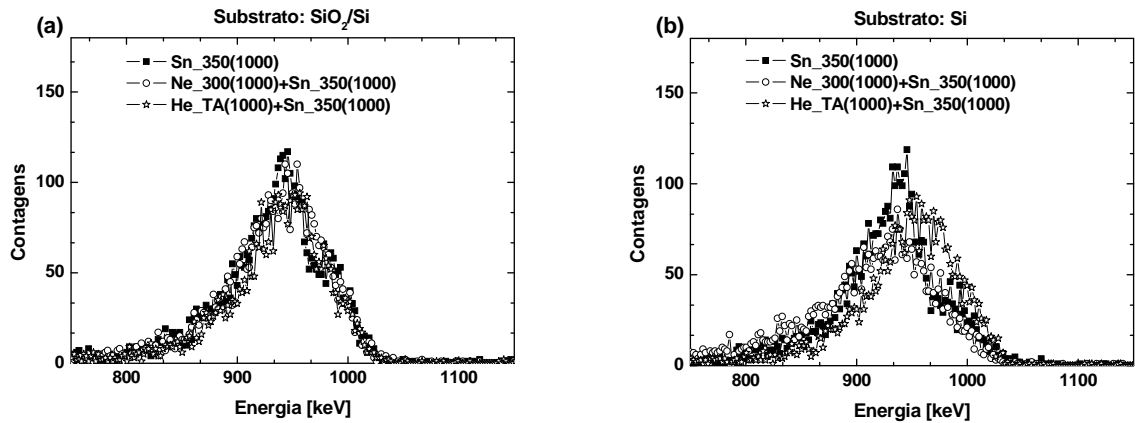


Figura 3.16: Medidas de RBS de amostras contendo Sn na presença ou não de cavidades (a) com camada de óxido e (b) sem SiO₂. Todas as amostras foram tratadas termicamente durante 60 minutos.

3.3.2 – Retenção de Pb e Se

Para o caso de amostras de Si implantadas com Pb e Se e posteriormente tratadas termicamente a altas temperaturas, observou-se também perda de material pela superfície da matriz, sem a camada de óxido. Abaixo apresentaremos apenas os efeitos da amorfização e da presença de cavidades, em amostras de Si que possuem camada de óxido.

A Fig. 3.17 apresenta resultados de medidas de RBS em amostras de SiO₂/Si com sistema de bolhas de Ne, implantadas sequencialmente com Pb e Se a T_i=250 °C e submetidas a tratamentos térmicos pós-implantação em temperaturas de 800, 900 e 1000 °C. Nessas medidas, observa-se que ocorre redistribuição dos elementos implantados em direção à superfície para todas as amostras tratadas termicamente. As perdas de material são bem significativas já quando recozidas a temperaturas de 800 e 900 °C. Os espectros das amostras recozidas a 1000 °C indicam uma perda do material implantado da ordem de 66% (Fig, 3.17(a)) e de 83% (Fig. 3.17(b)). O material que permanece na matriz fica retido principalmente na interface óxido-matriz. A sobreposição dos sinais do Pb e do Se não possibilita estimar, separadamente, seus conteúdos redistribuídos. Observa-se ainda que há uma influência devido à presença de bolhas. Na Fig. 3.17(b) o sistema de bolhas de Ne foi confeccionado à temperatura de 600 °C, apresentando uma população de bolhas menores e superpressurizadas. Como a amorfização do sistema chega até à superfície, as bolhas se

distribuem também ao longo da mesma, podendo romper, e causando maior quantidade de danos e perdas de material.

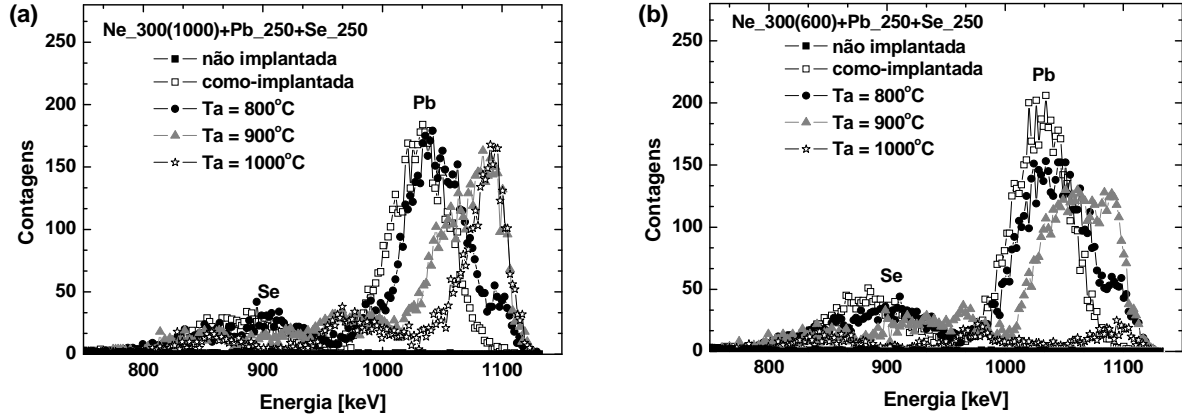


Figura 3.17: RBS de dois conjuntos de amostras implantadas com Pb e Se sobre um sistema de bolhas recozido às temperaturas (T_b) de (a) 1000 °C e (b) de 600 °C.

A Fig. 3.18 mostra medidas de RBS para amostras com sistema de cavidades gerados pela implantação de He e posteriormente implantadas com Pb e Se em duas temperaturas de implantação (350 e 250 °C). Para $T_i = 350$ °C (Fig. 3.18(a)) pode-se observar que ocorre retenção de Pb e Se. As perdas dos mesmos foram de 3% para $T_a = 600$ °C, de 4% para $T_a = 800$ °C e de 9% a $T_a = 1000$ °C. A redistribuição em profundidade foi mais significativa a 1000 °C: parte do material permaneceu na região de implantação junto às bolhas e a outra parte se deslocou em direção à superfície, provavelmente devido à formação da camada amorfa. Para $T_i = 250$ °C (Fig. 3.18(b)), percebe-se que houve redistribuição do Pb e Se na direção da interface óxido-matriz a partir de 600 °C, sem grandes mudanças a 800 °C. Na

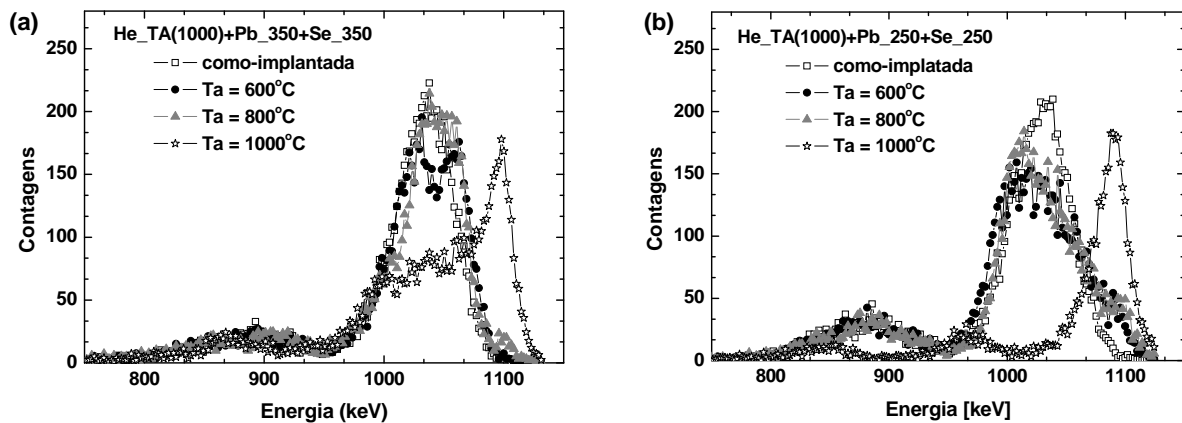


Figura 3.18: Espectro de RBS para amostras implantadas com Pb e Se em Si com sistema de cavidades geradas pela implantação de He. (a) $T_i = 350$ °C e (b) $T_i = 250$ °C.

temperatura de 1000 °C as perdas chegaram a 46%. Perdas maiores já eram esperadas devido à amorfização da matriz.

Para evitar a amorfização provocada pelo chumbo foi aumentada a temperatura de implantação do mesmo para 400 °C. Assim, para $T_i = 400$ °C e implantação em matriz de Si sem sistema de bolhas, não se observou redistribuição nem perdas de nenhum dos átomos implantados, independentemente da temperatura de recozimento (Fig. 3.19).

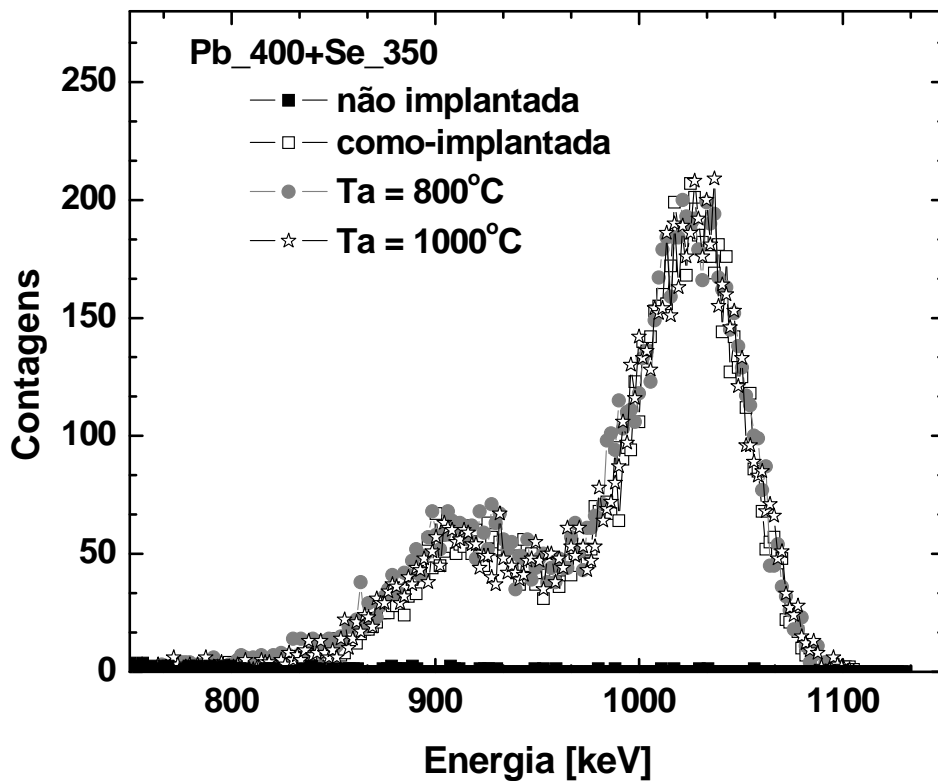


Figura 3.19: Medidas de RBS para amostras de SiO₂/Si implantadas com Pb e Se onde evitou-se a amorfização.

3.3.3 – Resumo

A Tabela 3.2 mostra um resumo das informações obtidas nas medidas de RBS, sobre as perdas de Sn ou Pb e Se sob diversas condições de implantação e tratamentos térmicos. Observa-se que a camada de óxido na superfície do silício ajuda a conter os materiais implantados, embora o efeito mais significativo seja o da amorfização. A amorfização provoca grandes perdas dos íons implantados, quando as amostras são recozidas a altas temperaturas, mesmo na presença de SiO₂. Quando é evitada a formação da camada amorfa, independentemente de haver ou não sistema de bolhas ou cavidades, não há perdas.

Tabela 3.2 Resumo da capacidade de retenção dos íons implantados no Si sob diversas condições experimentais.

Amostras	óxido	Amorfização	Perdas			
			600 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
Sn_350	Sim	Não	Não houve perdas			
Sn_350	Não		-	3%	-	5%
Ne_300(1000)+Sn_350	Sim		Não houve perdas			
Ne_300(1000)+Sn_350	Não		-	2%	-	9%
Ne_300(1000)+Sn_250	Sim	Sim	-	10%	12%	15%
Ne_300(1000)+Sn_250	Não		-	8%	34%	60%
Ne_300(600)+Sn_350	Sim	Não	Não houve perdas			
He_TA(1000)+Sn_350						
He_TA(1000)+Sn_250		Sim	-	6%	15%	24%
Ne_300(1000)+PbSe_250			-	9%	9%	34%
Ne_300(600)+PbSe_250			-	2%	12%	83%
He_TA(1000)+PbSe_350			3%	4%	-	9%
He_TA(1000)+PbSe_250			-	2%	-	46%
Pb_400+Se_350			Não	Não houve perdas		

3.4 – Implantação de metais na matriz de SiO₂/Si (não-amorfizada)

As observações acima demonstraram que a retenção dos metais implantados frente a tratamentos térmicos a altas temperaturas depende tanto da presença de uma camada de óxido como da amorfização do substrato. Assim, as amostras subsequentes foram todas tipo SiO₂/Si virgem, com bolhas ou cavidades recozidas com T_b = 1000 °C e evitados os efeitos da amorfização.

3.4.1 – Características do perfil de implantação

As energias de implantação dos íons trabalhados foram selecionadas de modo a garantir a sobreposição dos perfis de implantação com a posição da camada contendo as nanocavidades. As energias foram escolhidas com base nas simulações de Monte Carlo, utilizando o programa SRIM-2008 [Ziegler-1985]. A Fig. 3.20 apresenta os perfis de implantação de Ne e Sn em SiO₂/Si. Cabe ressaltar que a implantação de Sn foi feita em

amostras já contendo bolhas e com camada de óxido, como ilustrado pela micrografia de fundo da figura. As simulações realizadas pelo programa SRIM não consideram o sistema de bolhas em seus cálculos. Assim, devido a uma diminuição na densidade atômica do alvo de Si provocada pela presença das bolhas, o alcance dos átomos de Sn é um pouco maior que o estimado em aproximadamente 50 nm.

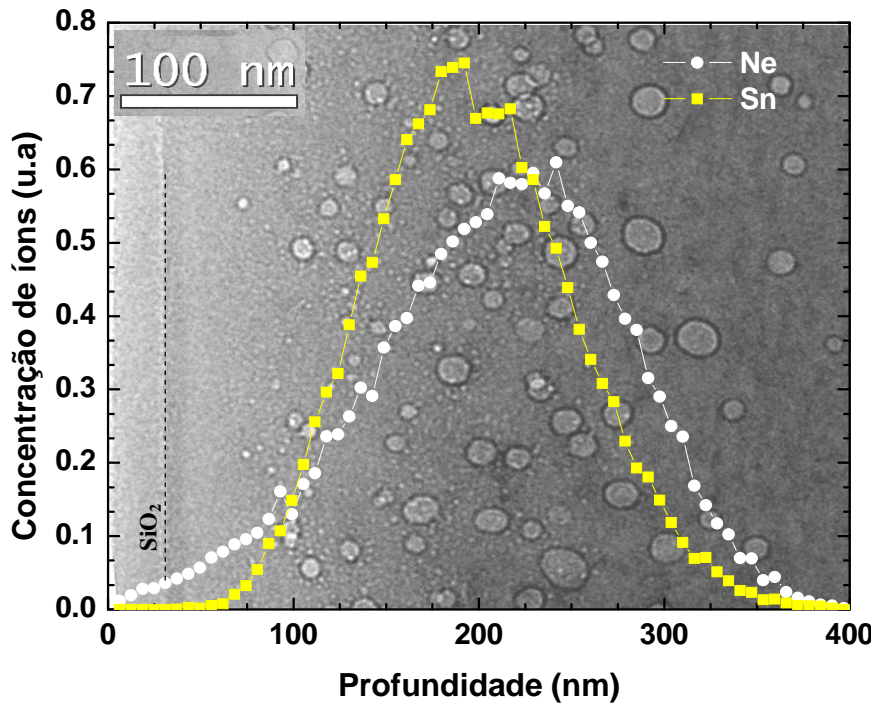


Figura 3.20: Perfis de implantação (concentração em função da profundidade) de Ne e Sn estimados pelo programa SRIM. Os perfis estão sobrepostos a uma micrografia de uma amostra como-implantada.

Uma ilustração dos perfis de implantação de todos os elementos utilizados neste trabalho é apresentada na Fig. 3.21(a). Exceto para o caso de íons de Pb, todos os outros casos tiveram seus máximos de concentração próximos à profundidade de 200 nm. A implantação de Pb é peculiar, e por limites do acelerador não se ultrapassou a energia de 430 keV. Mesmo assim, os valores de alcance obtidos foram da ordem de 140 nm, não ficando longe dos 200 nm utilizados para outros íons.

A implantação de tais elementos também tende a gerar acumulação de danos estruturais sobrepostos à região onde se formam as bolhas. A Fig. 3.21(b) mostra as estimativas do programa SRIM para a distribuição de vacâncias decorrentes das colisões atômicas. A concentração de vacâncias tende a crescer com o aumento do número atômico do íon implantado. Isto ocorre porque a seção de choque para espalhamento elástico aumenta com Z^2 e a transferência de energia para colisões elásticas aumenta com a massa atômica, A .

Por isso, a distribuição de danos também tende a aumentar com o aumento de Z e de A, estendendo-se principalmente para a superfície.

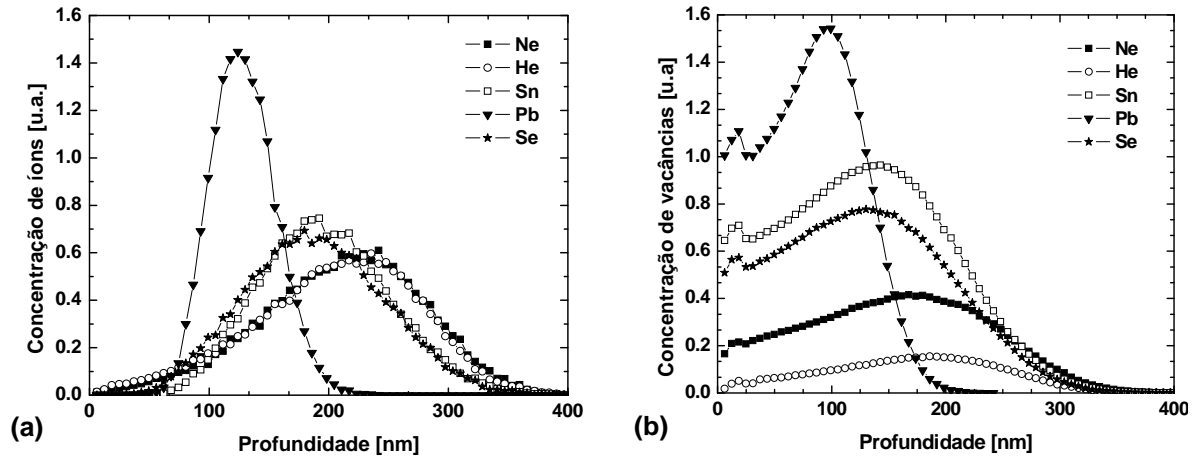


Figura 3.21: (a) Perfis de implantação para Ne, He, Sn, Pb e Se estimados pelo programa SRIM e (b) estimativas de perfil de concentração de vacâncias decorrentes de colisões elásticas correspondente aos íons listados em (a).

3.4.2 – Microestrutura

Para evitar o efeito da amorfização, as amostras passaram a ser implantadas com T_i entre 300 e 400 °C, dependendo do íon. A essas temperaturas, os átomos da matriz têm suficiente mobilidade para proporcionar a recuperação dinâmica dos danos de implantação. A mobilidade dos íons metálicos implantados também aumenta com T_i . Isto significa que eventualmente pode ocorrer aglomeração dos átomos implantados formando embriões ou núcleos de precipitados, localizados tanto na matriz como nas interfaces cavidades-matriz. Como já mencionado, a formação de nanopartículas estáveis ocorre mediante tratamentos térmicos pós-implantação para valores de T_a mais altos.

A amorfização da matriz de Si devido à implantação de Sn foi evitada tendo-se o substrato de SiO₂/Si aquecido durante a sua implantação a 350 °C. A Fig. 3.22 mostra medidas de RBS/C para amostras sem implantação e com implantação de Sn sobre o sistema de bolhas de Ne. Observa-se que a camada de danos da amostra como-implantada, não alcança o mesmo número de contagens da amostra medida para um valor máximo de danos (virgem aleatório), indicando assim que não ocorre amorfização.

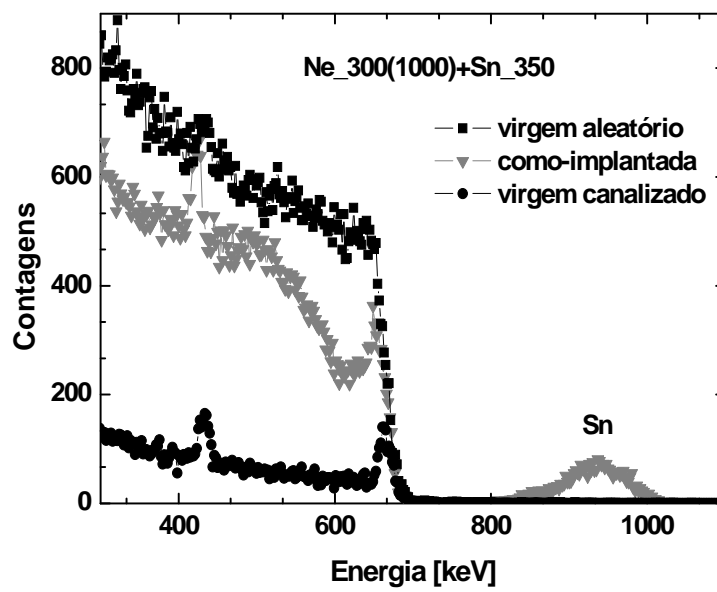


Figura 3.22: Medidas de RBS em condições aleatória e canalizada de amostras de SiO₂/Si. A amostra como-implantada é a única que possui sistema de bolhas de Ne e Sn implantado a T_i = 350 °C.

Quando essa mesma amostra foi vista por TEM em condição cinemática, Fig 3.23(a), pôde-se observar a distribuição em profundidade do seu sistema de bolhas, que inicia em 70 nm e alcança até aproximadamente 500 nm, seguida ao fundo por uma região de defeitos. A

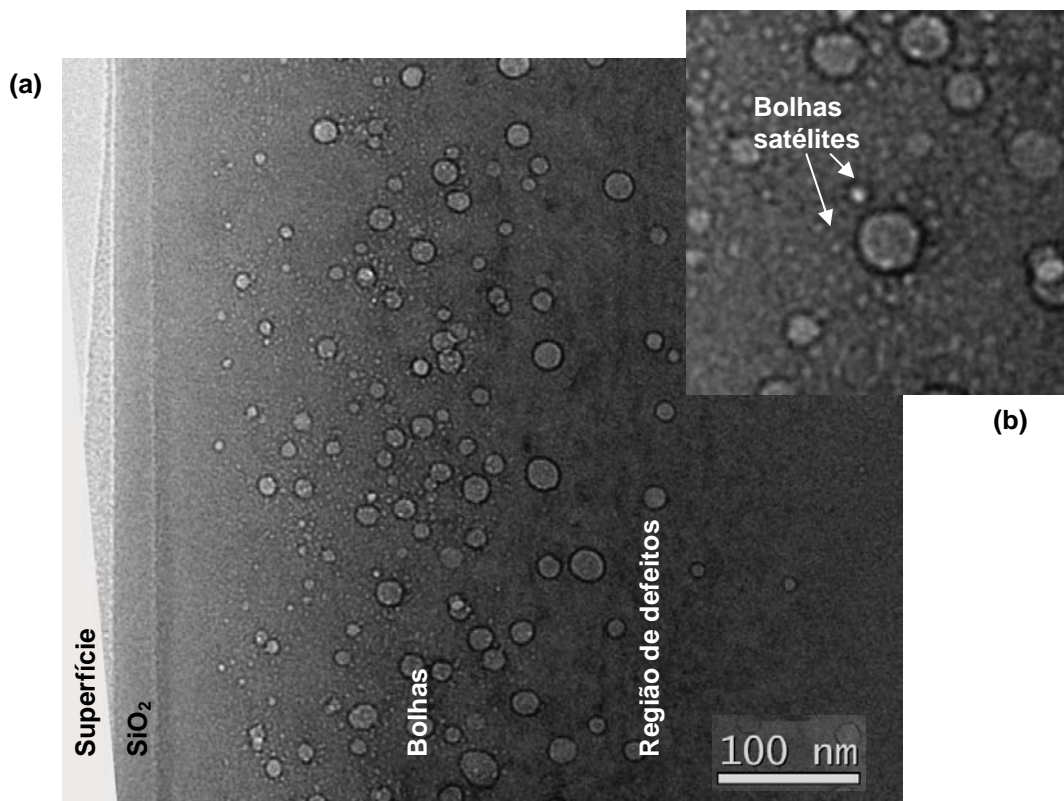


Figura 3.23: (a) Micrografia de uma amostra de SiO₂/Si com sistema de bolhas de Ne e implantada a quente (T_i = 350 °C) com Sn de 430 keV e fluência de 1x10¹⁶ cm⁻². (b) Ampliação da região de bolhas.

população de bolhas se divide em dois grupos, sendo as menores (< 10 nm) da ordem de 4,2 nm e dispersão de 1,5 nm, e as maiores (>10 nm) em torno de 14,8 nm e dispersão de 3,6 nm. Bolhas satélites ampliadas na Fig. 3.23(b) aparecem ao redor das bolhas grandes.

Observando a região de defeitos próxima às cavidades em condição de alta resolução, (Fig. 3.24) pode-se ver em detalhe os defeitos estendidos. Esses apresentam um contraste atípico, com um núcleo apresentando pontos mais claros, o que indica uma acumulação preferencial de átomos de Sn ao longo destes defeitos. Observações detalhadas da interface bolha-matriz não apresentam evidências de que os átomos de Sn estejam aglomerando-se nas mesmas. Neste sentido, os resultados indicam que os átomos implantados se encontram ou dissolvidos na matriz, ou parcialmente aglomerados em defeitos estendidos.

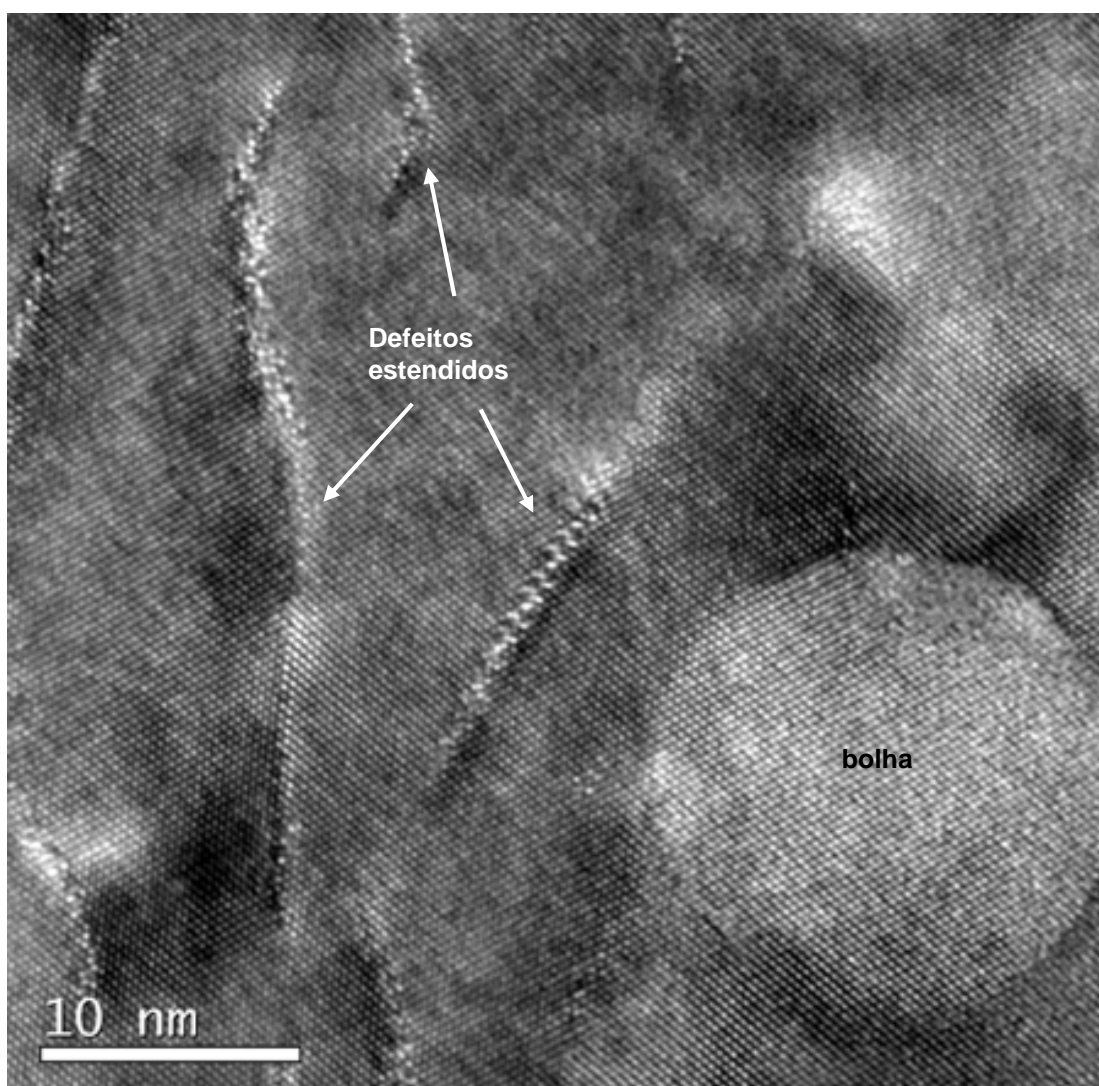


Figura 3.24: Micrografia em condição de alta resolução de uma amostra de SiO₂/Si com sistema de bolhas de Ne e implantada a quente ($T_i=350$ °C) com Sn de 430 keV e fluência de 1×10^{16} cm⁻².

Para o caso dos substratos de SiO₂/Si com cavidades geradas pela implantação de He e implantadas com Sn a 350 °C, as medidas de RBS/C apresentaram o mesmo padrão descrito para as amostras com sistema de bolhas de Ne. A Fig. 3.25 mostra a micrografia em seção transversal da amostra como-implantada, apresentando o sistema de cavidades de He com duas populações. O diâmetro médio das cavidades menores foi medido em 4,0 nm e dispersão de 1,3 nm e as cavidades maiores com diâmetro médio de 23,8 nm e dispersão de 9,2 nm. A distribuição em profundidade das cavidades de He está centrada na região próxima a 250 nm. Observa-se em maior profundidade uma grande região de defeitos, aglomerados de defeitos pontuais ou defeitos estendidos, que acaba por gerar contraste mais escuro na imagem.

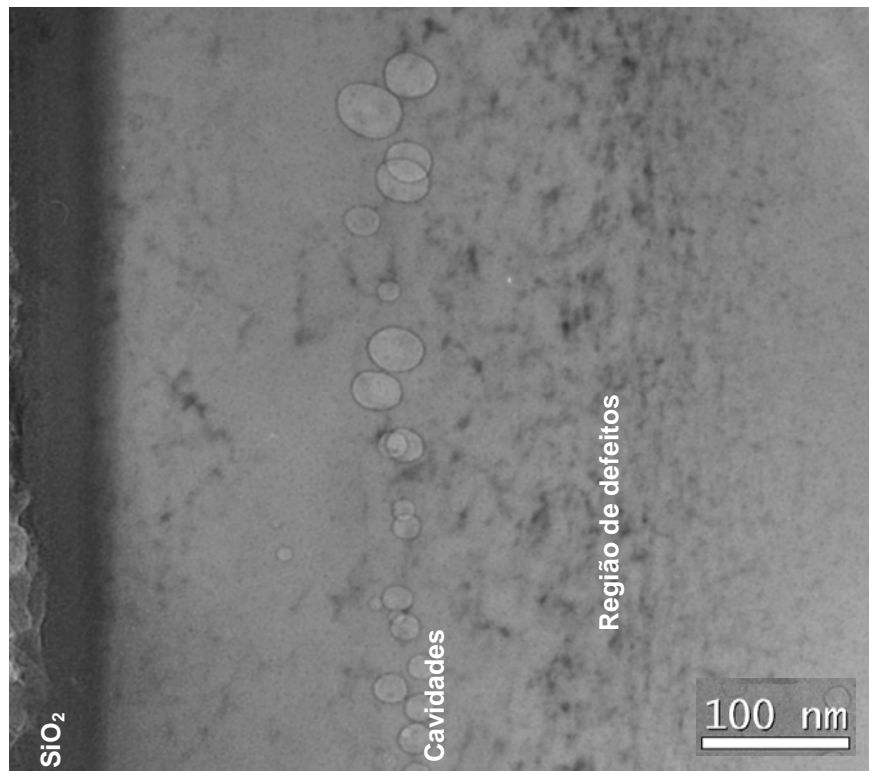


Figura 3.25: Micrografia de uma amostra de SiO₂/Si com sistema de cavidades geradas pela implantação de He e posteriormente implantada com Sn à temperatura de 350 °C.

3.5 – Tratamento térmico para obtenção de nanopartículas

O objetivo principal desta seção é avaliar a evolução dos elementos implantados sobre SiO₂/Si com sistema de bolhas ou cavidades através de tratamentos térmicos a altas temperaturas até a obtenção das nanopartículas.

3.5.1 – Implantação de Sn (caso modelo)

O Sn foi escolhido como caso modelo por exigir apenas duas implantações (gás+Sn), para a formação de nanopartículas. Investigamos como os átomos de Sn se comportam na presença do sistema de cavidades ou bolhas quando recozidos a altas temperaturas, e como elas podem influenciar na agregação dos mesmos.

a) Evolução de precipitados na matriz de SiO₂/Si

A micrografia foi obtida de uma amostra implantada apenas com Sn a 350 °C e posteriormente recozida a 800 °C. Com o tratamento térmico, o Sn ganha mobilidade e passa a se aglomerar em defeitos pontuais e estendidos. Esses defeitos (contrastes escuros) encontram-se próximos ao valor de Rp (250 nm), como mostra a Fig. 3.26. Devido a limitações na imagem não foi possível medir o tamanho médio desses defeitos. Em maior profundidade na amostra têm-se, além disso, os defeitos {311}. A formação desses defeitos está relacionada à implantação de elementos pesados que acabam por injetar auto-intersticiais de Si na matriz. Este fenômeno está amplamente documentado nas referências [Goss-2002 e 2004]. O tamanho médio medido dos defeitos {311} foi de 114 nm com dispersão de 58 nm.

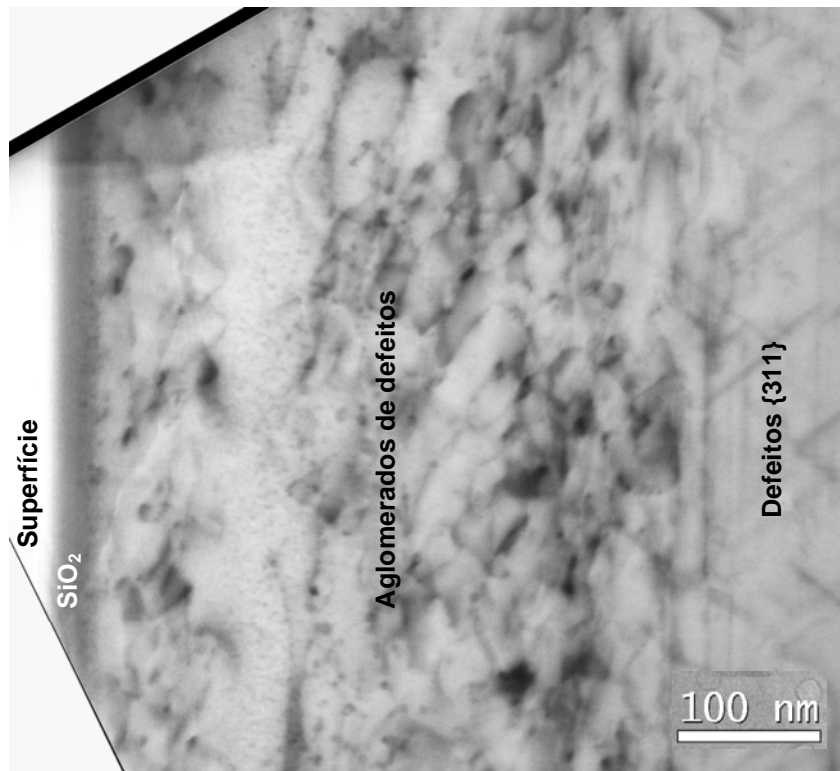


Figura 3.26: Micrografia de uma amostra de SiO₂/Si, implantada com Sn de 430 keV, fluência de 1×10^{16} cm⁻² e recozida à temperatura de 800 °C.

Aumentando a temperatura de recozimento para 1000 °C, têm-se outras características. A Fig. 3.27(a) mostra que, nesse caso, o Sn precipita na matriz de silício, formando nanopartículas. Estas foram divididas em duas populações, tendo as menores tamanho médio de $6,8 \pm 1,7$ nm e as maiores de $14,0 \pm 3,3$ nm. Os precipitados maiores localizam-se em torno do Rp e toda a população de nanopartículas aparece ao longo de uma região de aproximadamente 380 nm de largura. As “franjas de Moiré” são observadas em vários precipitados. Observa-se também na Fig. 3.27(b) que alguns precipitados possuem cavidades vazias associadas, apesar dessas amostras não terem sistema de bolhas ou cavidades induzida por implantação de gás nobre.

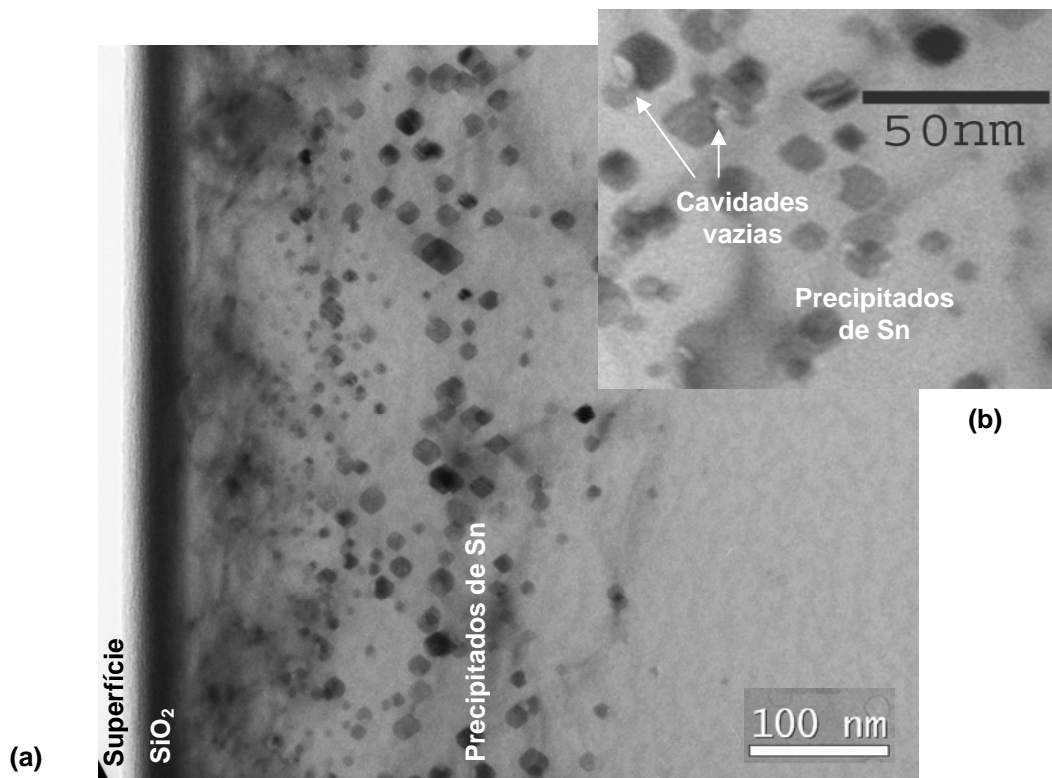


Figura 3.27: (a) Micrografia de uma amostra de SiO₂/Si implantada com Sn com o substrato aquecido a 350 °C e posteriormente recozida a 1000 °C. (b) Ampliação das nanopartículas na região próxima ao Rp.

Na Fig. 3.28 é apresentada uma comparação da distribuição de tamanho dos precipitados de Sn, após recozimento a 1000 °C em diferentes matrizes: (a) SiO₂/Si, (b) SiO₂/Si com bolhas de Ne e (c) SiO₂/Si com cavidades de He. As nanopartículas formadas por implantação direta no Si têm diâmetros que variam desde 3 nm até valores próximos a 26 nm, sendo o diâmetro médio em torno de 10,4 nm e dispersão de 2,5 nm. Os precipitados formados junto ao sistema de bolhas de Ne apresentam uma maior homogeneidade. O diâmetro médio fica em torno de 8,8 nm e dispersão de 2,0 nm. Os precipitados ficaram

menores e mais concentrados. No caso das amostras implantadas em Si, com sistema de cavidades de He, observa-se que não há grandes mudanças quando comparadas com a amostra de Sn puro. Assim, há uma indicação de que o sistema de cavidades tem uma pequena influência sobre a formação dos precipitados, principalmente na distribuição de tamanho junto ao sistema de bolhas de Ne.

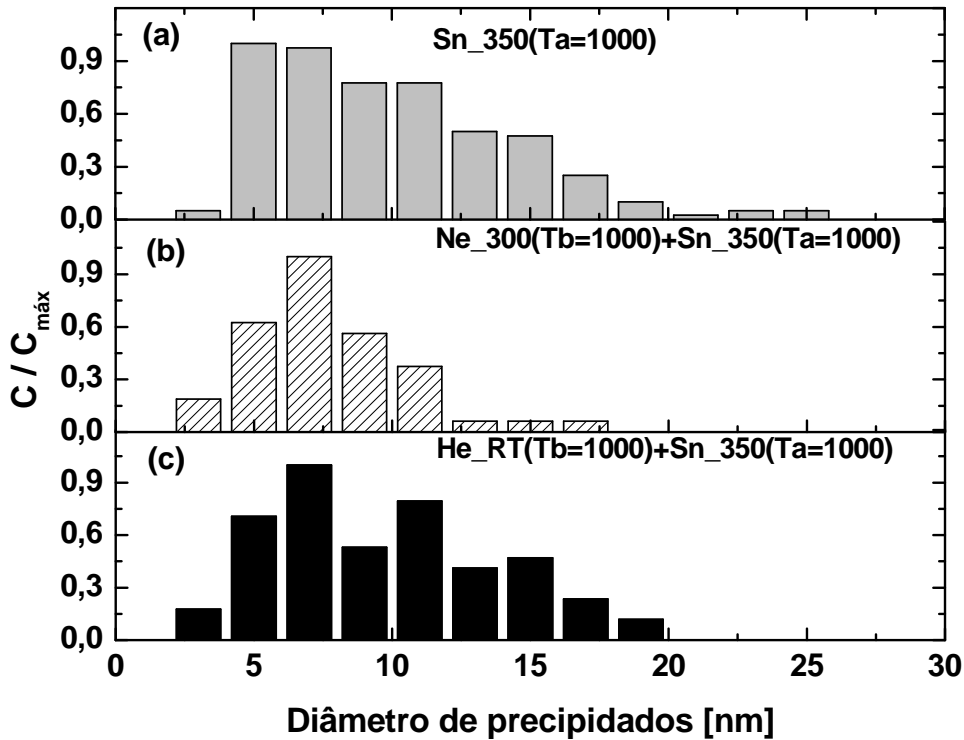


Figura 3.28: Histograma de distribuição de tamanhos dos precipitados de Sn após tratamento a 1000 °C em amostras de: (a) SiO₂/Si, (b) SiO₂/Si com bolhas de Ne e (c) SiO₂/Si com cavidades geradas pela implantação de He. $C/C_{máx}$ é o número de contagens de precipitados correspondentes a um dado diâmetro dividido pelo número correspondente ao valor máximo obtido de contagens.

b) Evolução de precipitados de Sn junto ao sistema de bolhas de Ne

A Fig. 3.29(a) apresenta uma micrografia de uma amostra de SiO₂/Si com sistema de bolhas de Ne e Sn implantado a 350 °C. Para a formação das nanopartículas, a amostra foi tratada termicamente a 800 °C. Observa-se que o Sn se comporta na matriz de Si da mesma forma que o sistema anteriormente apresentado (sem a presença de bolhas), quando recozido na mesma temperatura. Assim, as bolhas estão independentes dos precipitados característicos para este tratamento, não sendo percebida nenhuma interação entre os mesmos. Uma ampliação da região de defeitos, Fig. 3.29(b), permitiu observar a forma losangular (contraste escuro) de alguns dos aglomerados próximos aos defeitos {311}.

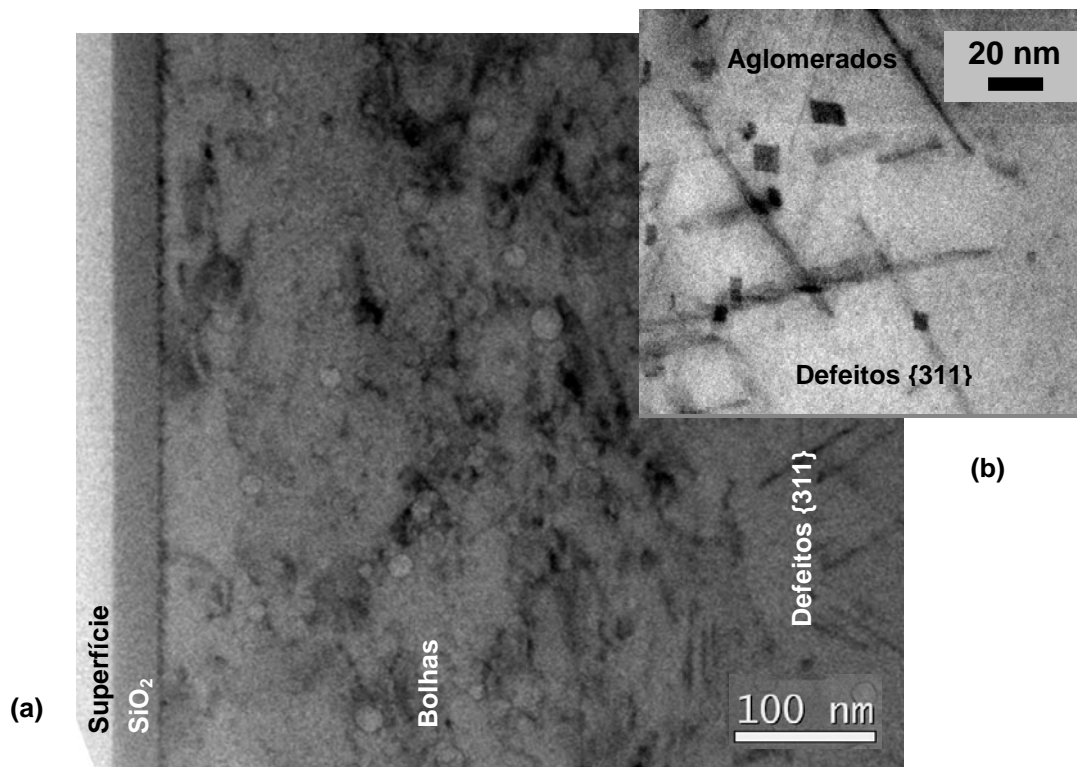


Figura 3.29: (a) Micrografia de uma amostra de SiO₂/Si com bolhas de Ne implantada com Sn e recozida a 800 °C. (b) Ampliação da região onde aparecem os defeitos {311} e os aglomerados de Sn.

Outros tipos de aglomerados possuem a forma de defeitos alongados, Fig. 3.30(a), onde o Sn também se encontra segregado. A Fig. 3.30(b) mostra uma micrografia em alta resolução dos defeitos.

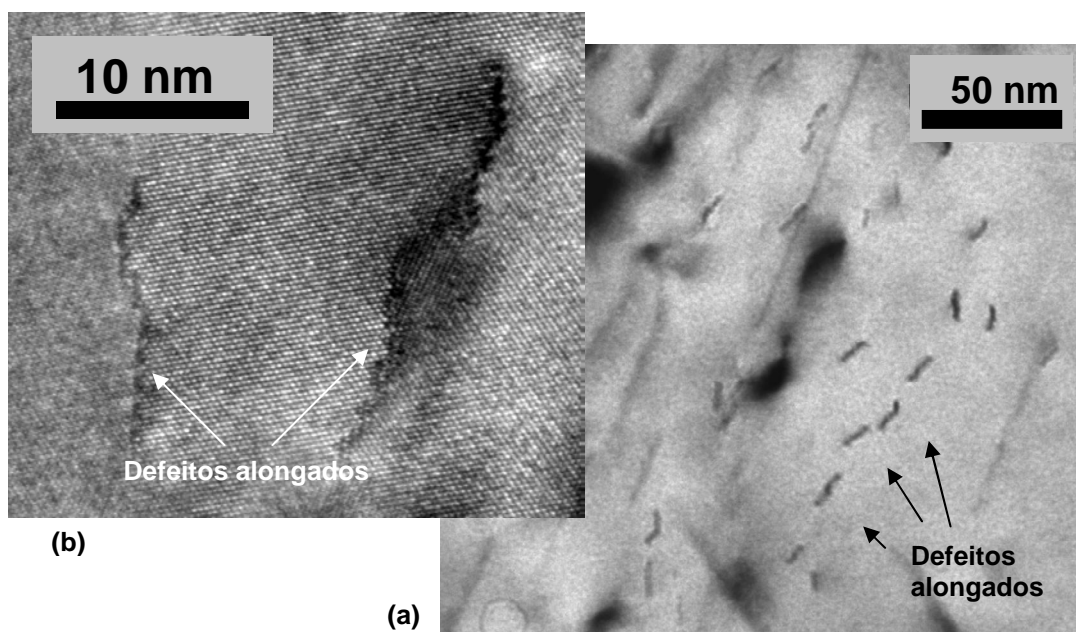


Figura 3.30: (a) Micrografia de uma amostra de SiO₂/Si com bolhas de Ne implantada com Sn e recozida a temperatura de 800 °C, mostrando os defeitos alongados. (b) Região de defeitos vista em condição de HR.

Após o tratamento térmico a 900 °C, observa-se uma nova situação (Fig. 3.31). A maior parte dos defeitos tipo {311} e dos defeitos estendidos contendo Sn se dissolveram e os átomos de Sn começaram a segregar nas bolhas. Além disso, o sistema de bolhas começa a relaxar, apresentando um facetamento correspondente a planos de baixo índice da matriz de Si. A aglomeração de Sn nestas interfaces pode ser observada pelo aumento do contraste. Em alguns casos, também já se observa a formação de pequenos precipitados, aparentemente dentro das cavidades ou na interface cavidade-matriz.

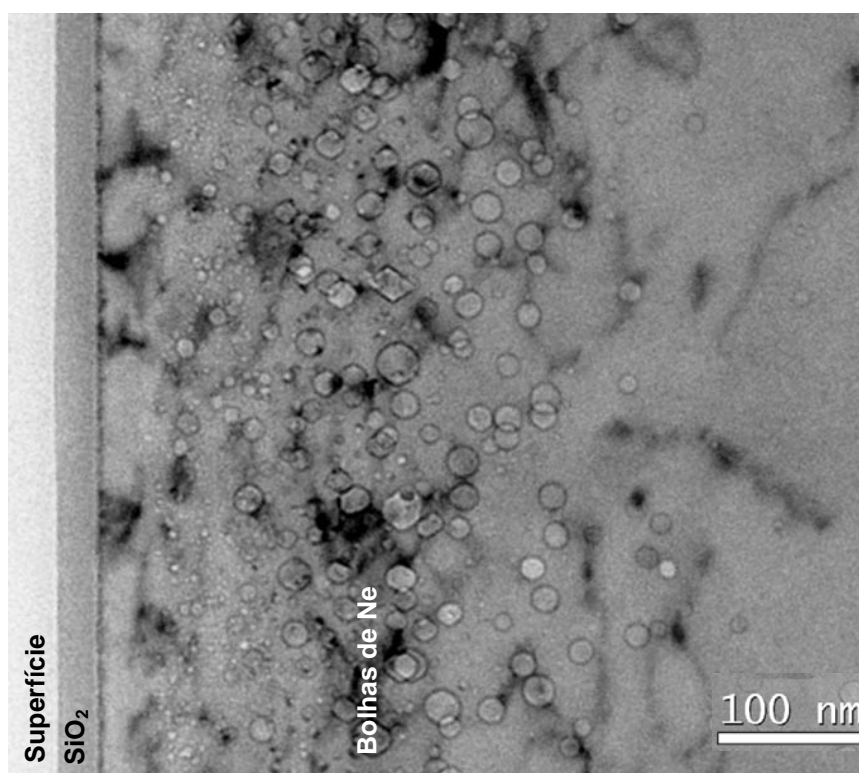


Figura 3.31: Micrografia de uma amostra de SiO₂/Si (com sistema de bolhas de Ne) implantada com Sn a temperatura de 350 °C e recozida a 900 °C.

Nas amostras tratadas a 1000 °C, Fig. 3.32, o facetamento das bolhas aumenta e não se observam defeitos estendidos que possam conter Sn. Praticamente todo o conteúdo de Sn parece estar localizado na forma de precipitados junto ou dentro das bolhas nas regiões de intersecção dos planos cristalinos que caracterizam as interfaces. Geralmente o volume ocupado pelos precipitados é bem menor do que o volume das bolhas (Fig. 3.32(b)). Os precipitados estão confinados pelas bolhas a uma profundidade entre 130 e 270 nm. Isto indica que o sistema de Ne também influencia na distribuição em profundidade dos precipitados.

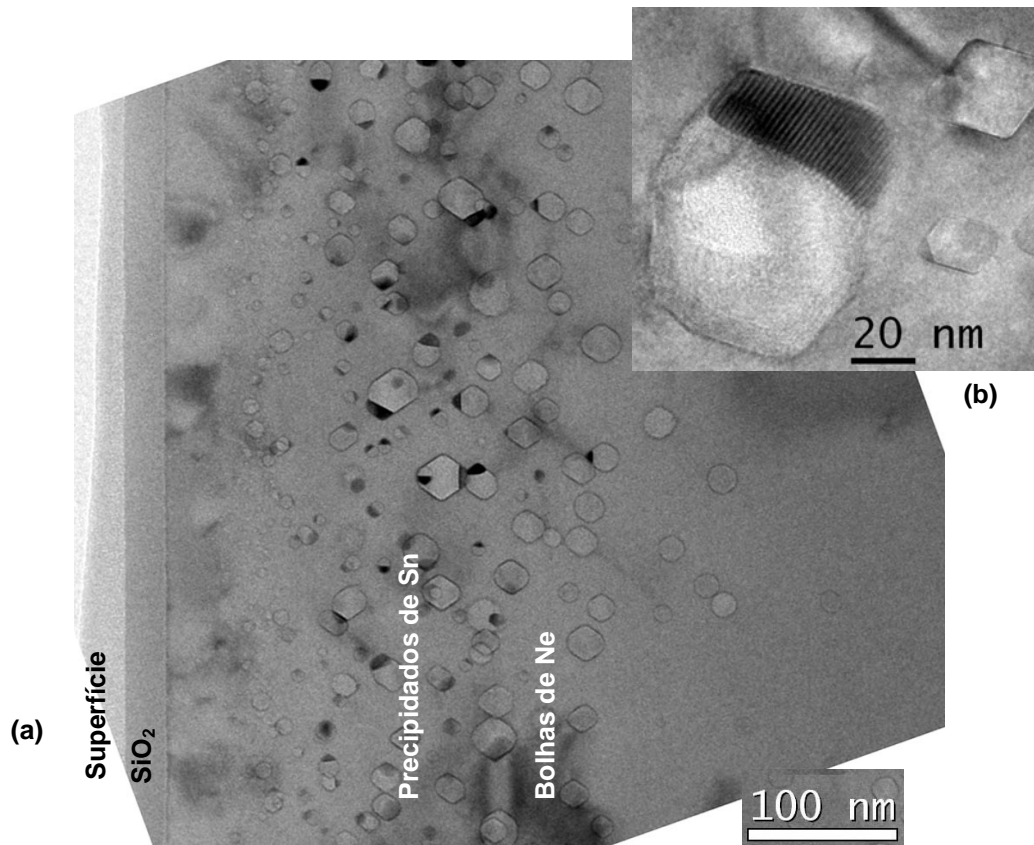


Figura 3.32: (a) Micrografia de uma amostra de SiO₂/Si (com sistema de bolhas de Ne) implantada com Sn e recozida a 1000 °C. (b) Ampliação sobre uma região dos precipitados junto às bolhas.

A Fig. 3.33 representa um diagrama da evolução do sistema de bolhas com o aumento da temperatura de recozimento pós-implantação de Sn. A título de comparação, também se acrescentou uma amostra apenas com bolhas de Ne. Na figura, tem-se a representação do diâmetro médio de bolhas em função da profundidade. Observa-se que a amostra sem implantação de Sn possui bolhas com tamanho médio maior que as implantadas com Sn. A implantação de Sn afeta o sistema de bolhas gerando bolhas pequenas até profundidades próximas ao Rp (250 nm). Com o tratamento térmico, observa-se que o sistema de bolhas evolui através do crescimento das bolhas maiores em detrimento das bolhas pequenas. A amostra tratada termicamente a 1000 °C apresenta características próximas da amostra apenas com bolhas de Ne, porém o diâmetro médio de bolhas ainda é menor do que o observado no sistema sem implantação de Sn. As observações desta seção indicam claramente que não há somente uma influência do sistema de bolhas na formação das nanopartículas, mas há também uma influência do material implantado no sistema de bolhas.

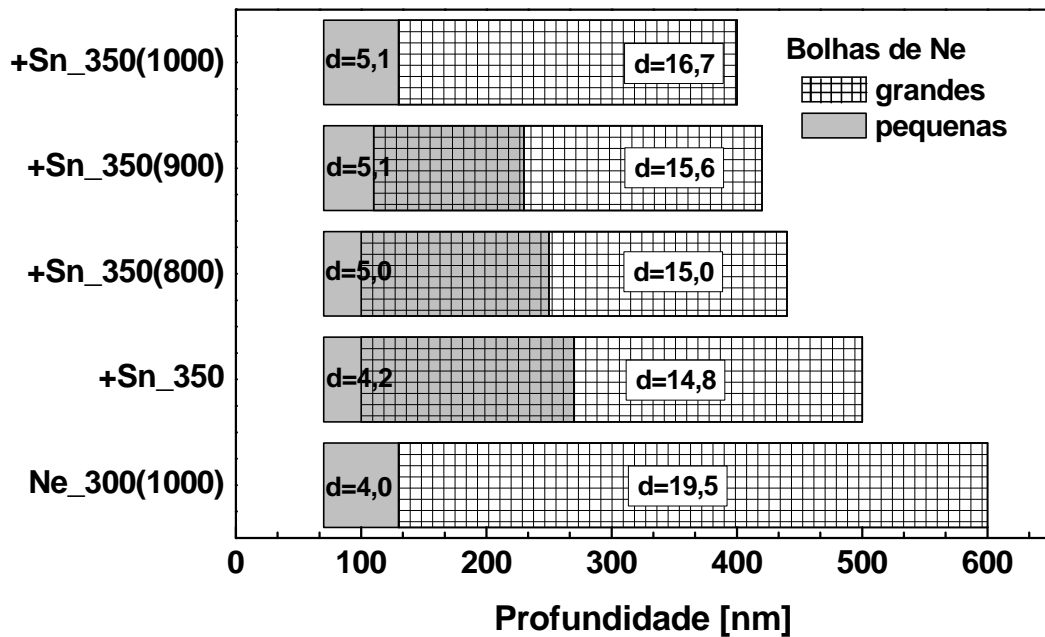


Figura 3.33: Diâmetro médio de bolhas de Ne em função da profundidade para amostras com sistema de bolhas de Ne implantadas com Sn e posteriormente recozidas em diferentes temperaturas. A área escura e quadriculada apresenta bolhas grandes e pequenas.

A distribuição em tamanho das bolhas de Ne sem e com implantação de Sn na matriz de SiO_2/Si é apresentada na Fig. 3.34. Na Fig. 3.34(a), tem-se a amostra apenas com Ne implantado a 300 °C e posteriormente recozido a 1000 °C. O diâmetro das bolhas apresenta

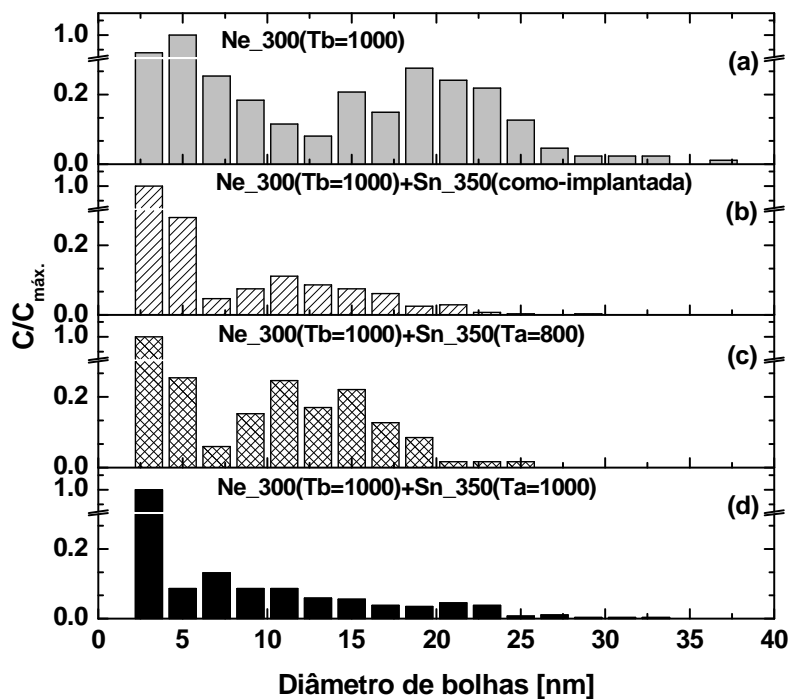


Figura 3.34: Distribuição de tamanho de bolhas de Ne em amostras de SiO_2/Si : (a) sem nenhuma implantação adicional, (b) após implantação de Sn, (c) após implantação de Sn e recozimento a 800 °C e (d) após implantação de Sn e recozimento a 1000 °C.

dois valores que se sobressaem em relação aos demais no número de contagens, indicando um sistema bimodal. Com a implantação de Sn no sistema de Ne, observa-se que a quantidade de bolhas grandes se reduz. Ao tratar termicamente a amostra implantada à temperatura de 800 °C, observa-se que o diâmetro das bolhas grandes começa a aumentar em relação à amostra como-implantada. Novamente, têm-se duas populações bem distintas. As bolhas pequenas começam a ser consumidas pelas maiores. No caso da amostra recozida a 1000 °C, as bolhas se distribuem em tamanhos maiores, crescendo até valores próximos aos 35 nm, mas sem superar o diâmetro do sistema puro de Ne, onde as bolhas alcançam valores próximos a 40 nm.

c) Evolução de precipitados de Sn junto ao sistema de cavidades de He

Para o caso de amostras de SiO₂/Si implantadas com Sn sobre um sistema de cavidades geradas pela implantação de He e posteriormente recozidas a 1000 °C, observam-se poucas diferenças em comparação com as amostras implantadas apenas com Sn. Como visto anteriormente, o sistema de cavidades de He concentra-se em uma região bem definida (Fig. 3.35) junto ao Rp. O efeito de aprisionamento das cavidades em relação aos precipitados

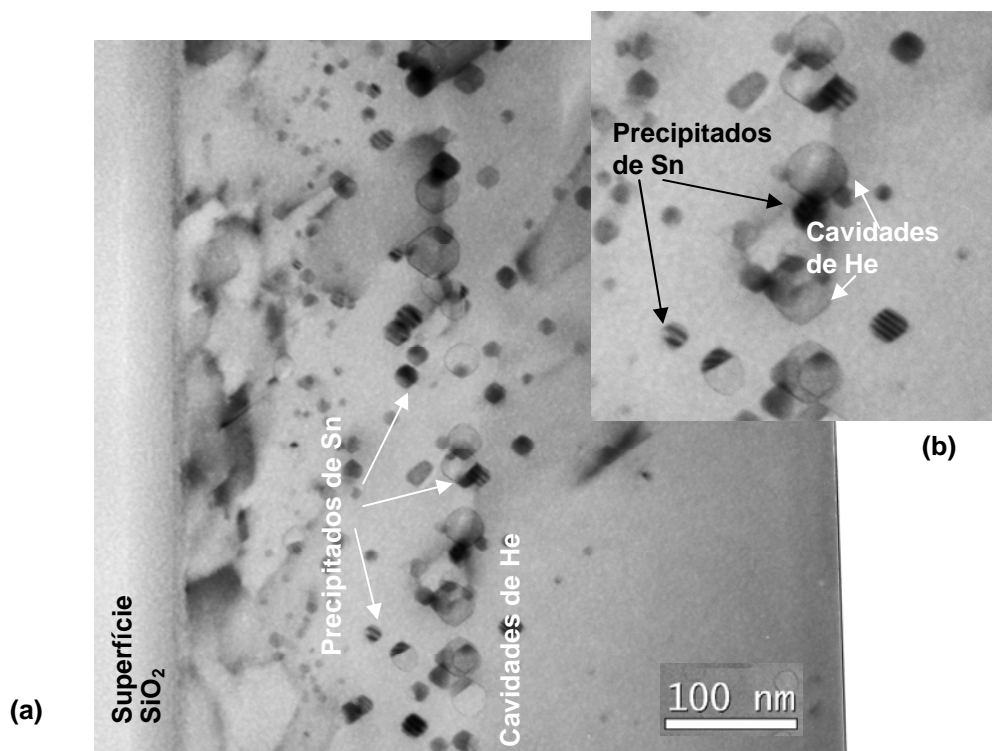


Figura 3.35: (a) Micrografia de uma amostra de SiO₂/Si com cavidades geradas pela implantação de He, implantada com Sn e recozida a 1000 °C. (b) Ampliação numa região próxima ao Rp.

apresenta ter um alcance próximo ao R_p , não atingindo toda sua extensão. O volume das cavidades preenchido pelas nanopartículas é parcial, semelhante ao visto nas amostras com sistema de bolhas de Ne, embora fosse esperado para este caso um preenchimento total das cavidades, já que as mesmas não contêm gás em seu interior. Algumas cavidades, Fig. 3.35(b), aparecem vazias, sem qualquer precipitado de Sn junto às mesmas.

O efeito da implantação e recozimento na distribuição em tamanho das cavidades de He está mostrada na Fig. 3.36. Observa-se neste caso o mesmo efeito da implantação de Sn sobre o sistema de bolhas de Ne: a implantação elimina parte das cavidades e faz surgir novos centros nucleadores de cavidades, as chamadas cavidades satélites. Com o recozimento a altas temperaturas o sistema de cavidades cresce novamente, embora não se recupere totalmente.

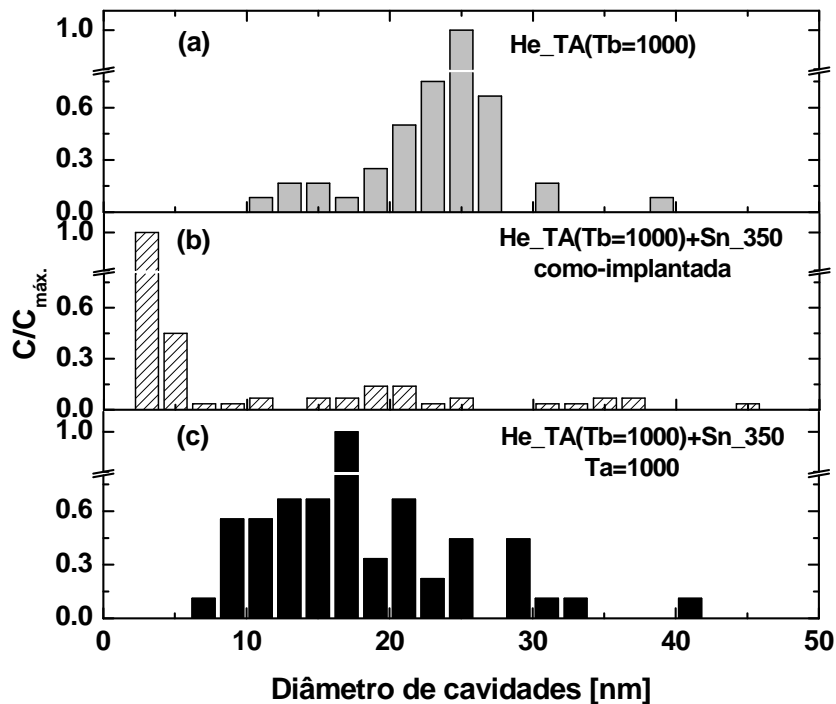


Figura 3.36: Distribuição em tamanho das cavidades de He presentes nas amostras de SiO_2/Si : (a) sem nenhuma implantação de metal; (b) após implantação de Sn e (c) após implantação de Sn e recozimento a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

d) Resumo da geometria das nanopartículas de Sn

A Fig. 3.37 mostra um esquema das geometrias típicas das nanopartículas observadas nas Figs. 3.27, 3.32 e 3.35. A representação esquemática serve para auxiliar nas discussões posteriores. Observando-se as geometrias das amostras com bolhas de Ne ou cavidades geradas pela implantação de He, pode-se notar que a maior parte do volume não é ocupada pelo Sn. No caso das amostras com sistema de cavidades, os precipitados são formados tanto

dentro como fora das mesmas, apresentando tanto o precipitado como o conjunto precipitado+cavidade. Quanto ao Sn implantado diretamente na matriz de Si e posteriormente recozido para a formação de precipitado, observa-se uma pequena cavidade não ocupada mesmo sem a presença de um sistema de bolhas.

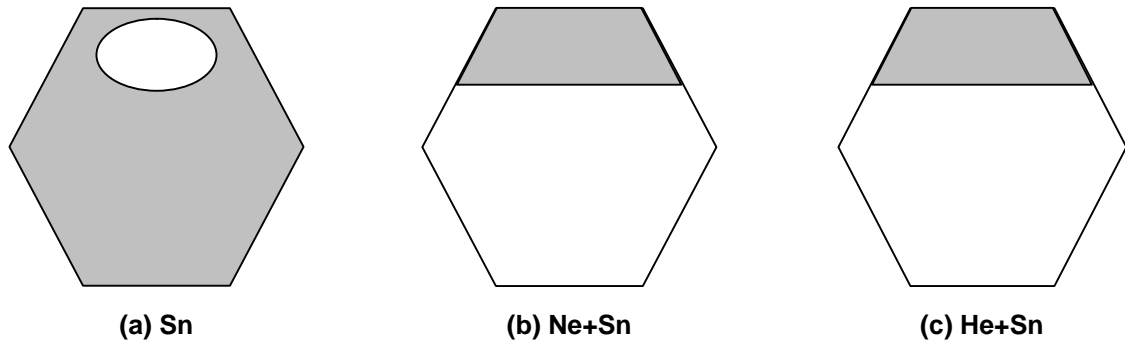


Figura 3.37: Representação esquemática do formato de nanopartículas de Sn em diferentes sistemas: (a) SiO_2/Si , (b) SiO_2/Si com bolhas de Ne e (c) SiO_2/Si com Sn cavidades geradas pela implantação de He.

3.5.2 – Implantação de Pb e Se

A segregação de Pb e Se, formando o composto chamado seleneto de chumbo, é uma das motivações deste trabalho (ver capítulo 1). Como no caso do Sn, a formação de nanopartículas de PbSe requer tratamento térmico a altas temperaturas. Usando o conhecimento adquirido para o caso modelo, partiu-se diretamente para os recozimentos a 1000 °C e avaliou-se o desenvolvimento do composto junto ao sistema de bolhas ou cavidades.

a) Precipitados de Pb e Se na matriz de SiO_2/Si

O Pb e o Se ganham grande mobilidade a altas temperaturas e acabam por segregar na matriz de Si. A micrografia da Fig. 3.38 apresenta a amostra de SiO_2/Si , implantada sequencialmente com Pb a $T_i = 400$ °C e Se a $T_i = 350$ °C, e posteriormente recozida a 1000 °C. Observa-se na Fig. 3.38(a) que as nanopartículas ficaram concentradas a uma profundidade próxima a 150 nm. O tamanho médio dos precipitados foi dividido em duas populações, sendo a maior em torno de 14,8 nm com dispersão de 4,3 nm e a menor de 6,5 nm e dispersão de 1,8 nm. A Fig. 3.38(b) mostra alguns precipitados ligados a cavidades vazias, embora não houvesse, inicialmente, sistema de bolhas ou cavidades.

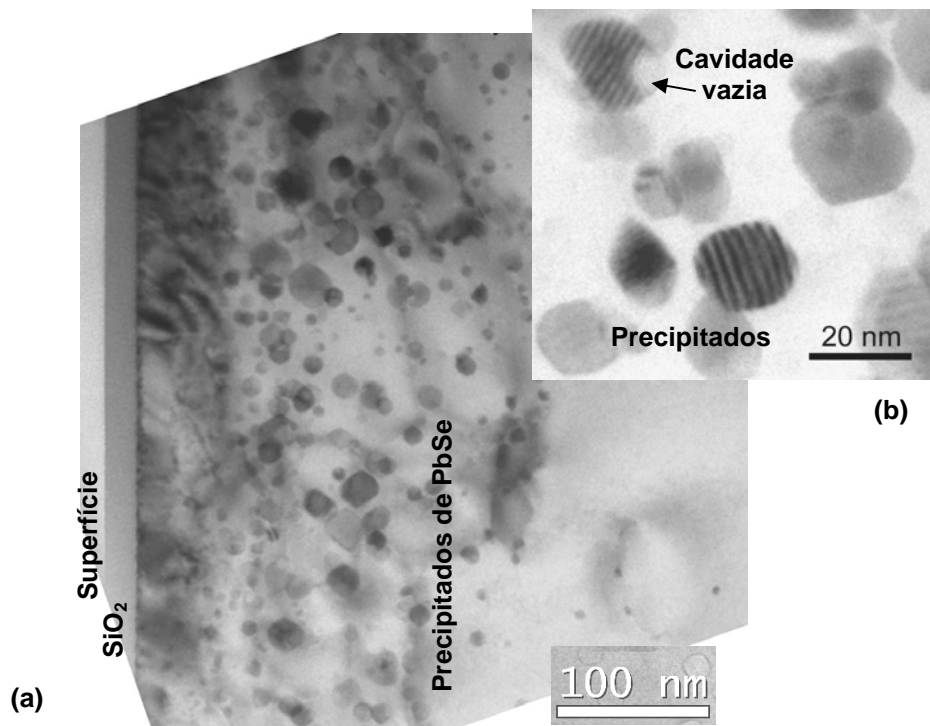


Figura 3.38: (a) Micrografia de uma amostra de SiO₂/Si implantada diretamente com Pb e Se e posteriormente recozida à temperatura de 1000 °C. (b) Ampliação dos precipitados.

Medidas de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foram feitas focando nas nanopartículas para confirmar a presença de Pb e Se. A Fig. 3.39 mostra um espectro de EDS, que possibilita a identificação dos elementos presentes em cada partícula. Nesta medida utilizou-se um feixe de elétrons com diâmetro de 7 nm, tendo sido medidas várias partículas. As medidas realizadas confirmaram a presença de Pb e Se em todas as partículas analisadas.

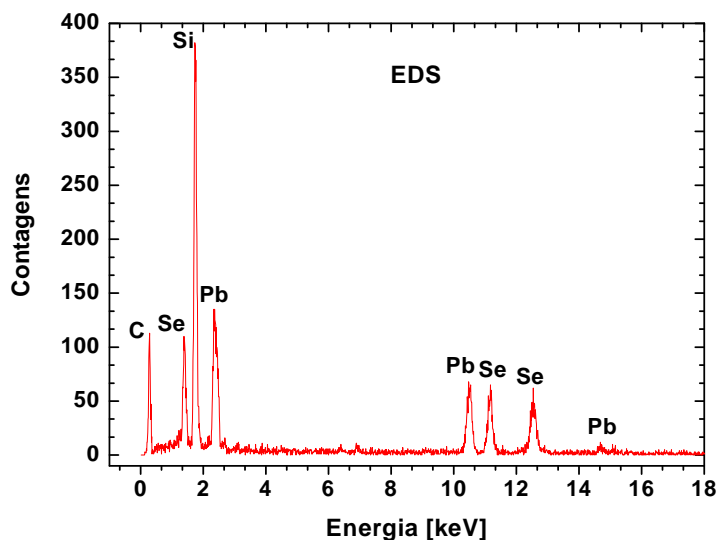


Figura 3.39: Espectro de EDS realizado em uma partícula crescida em um substrato de SiO₂/Si implantado com Pb e Se e recozidos a T_a = 1000 °C.

b) Precipitados de Pb e Se junto ao sistema de bolhas de Ne

A Fig. 3.40 mostra uma micrografia de uma amostra de SiO_2/Si , com sistema de bolhas de Ne e com implantação a quente de Pb e Se e posteriormente recozida à temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Observam-se duas bolhas de Ne em destaque, onde se pode ver, em contraste mais escuro, uma estrutura semelhante a uma casca. Esta casca é atribuída à precipitação de Pb e/ou Se na interface da bolha. Observa-se no interior da bolha uma interface esférica que pode ser interpretada como um efeito da pressão de gás sobre a mesma. A pressão de gás impede que os precipitados se desenvolvam no interior da bolha.

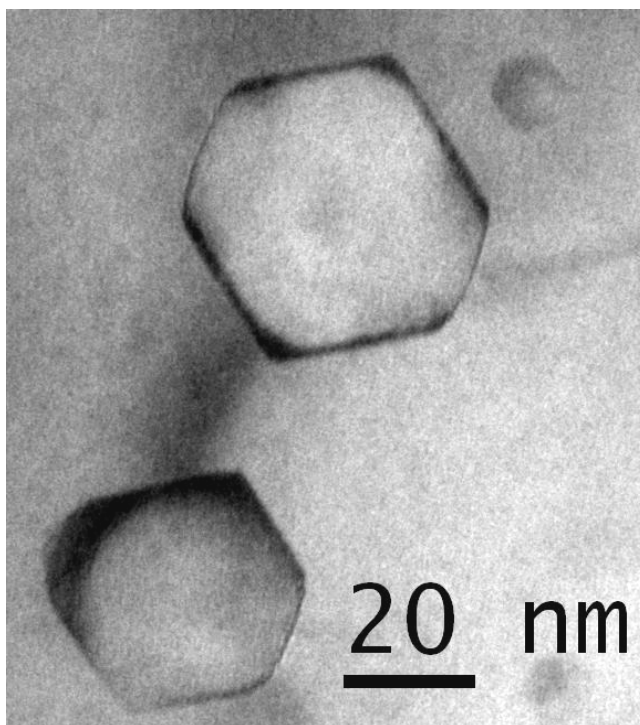


Figura 3.40: Micrografia de uma amostra de SiO_2/Si com bolhas de Ne e implantada com Pb e Se a $T_i=350\text{ }^\circ\text{C}$. A amostra foi tratada termicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. O gás de Ne presente na cavidade compete com a formação do precipitado que concentrava-se ao longo da interface Si/bolha.

c) Precipitados de Pb e Se junto ao sistema de cavidades

Para o Si com sistema de cavidades, observa-se que as nanopartículas se formam no interior das cavidades, cobrindo quase que completamente seu espaço, restando apenas pequenos cantos vazios. A Fig. 3.41 mostra uma micrografia de uma amostra de SiO_2/Si com sistema de cavidades e implantada com Pb e Se e posteriormente recozida a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. As nanopartículas estão distribuídas próximas ao R_p (250 nm). Observam-se algumas cavidades

de tamanhos anômalos devido à temperatura de implantação, ainda insuficiente para evitar por completo a amorfização.

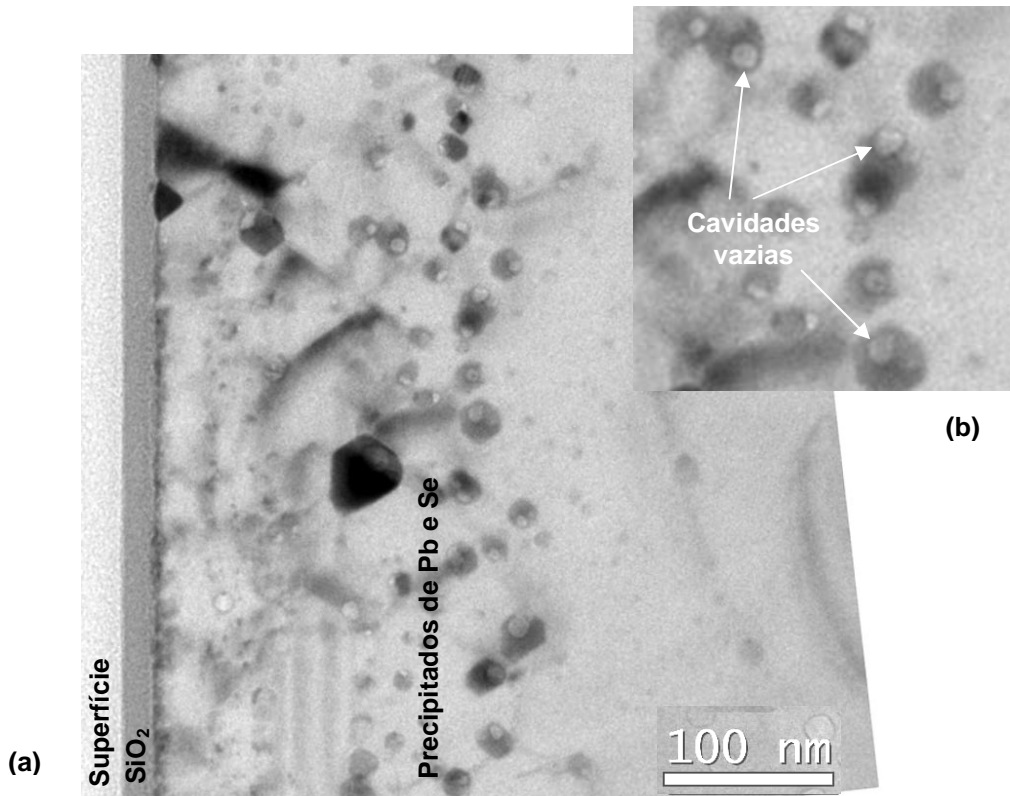


Figura 3.41: (a) Micrografia de uma amostra de SiO₂/Si com cavidades implantada com Pb e Se à $T_i=350$ °C. A amostra foi posteriormente recozida à temperatura de 1000 °C. Observam-se algumas bolhas em tamanhos anômalos. (b) Ampliação das cavidades ligadas aos precipitados.

d) Resumo da geometria das nanopartículas de Pb e Se

A Fig. 3.42 mostra um esquema das geometrias típicas das nanopartículas observadas nas Figs. 3.38, 3.40 e 3.41. Ao comparar as três representações esquemáticas, pode-se perceber que há uma certa semelhança entre os sistemas de nanopartículas sem e com cavidades, enquanto os precipitados gerados no Si com bolhas de Ne são bem peculiares. No caso da implantação de Pb e Se para formar o composto PbSe, o gás dentro das bolhas influencia diretamente no desenvolvimento da nanopartícula, enquanto as cavidades produzidas pela implantação de He parecem facilitar o processo dentro de uma certa faixa próxima ao R_p (± 60 nm).

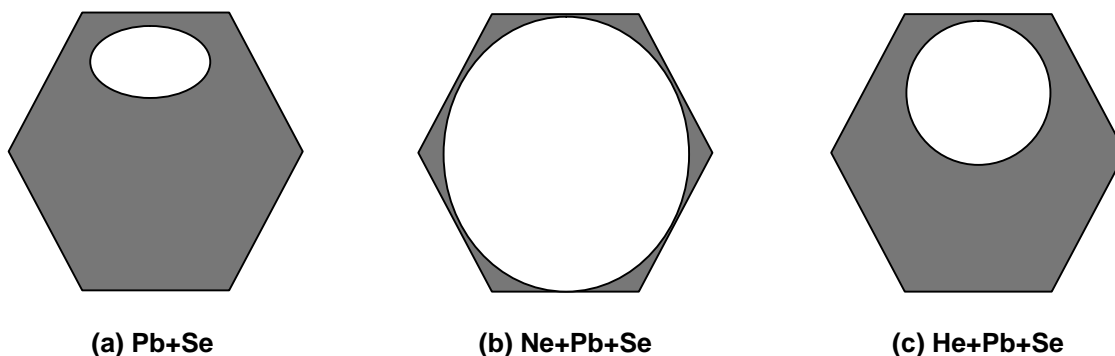


Figura 3.42: Representação esquemática do formato de nanopartículas de Pb e Se em diferentes sistemas: (a) SiO_2/Si , (b) SiO_2/Si com bolhas de Ne e (c) SiO_2/Si com cavidades geradas pela implantação de He. Após recozimentos a 1000°C .

A distribuição em tamanho dos precipitados de Pb e Se apenas foi realizada para as amostras de SiO_2/Si , sem implantação de gás e com a presença de cavidades. Para as amostras contendo sistema de bolhas de Ne, não foi possível realizar as medidas devido ao formato de casca dos precipitados. O tamanho médio dos precipitados de PbSe foi de $9,8\text{ nm}$ com dispersão de $5,0\text{ nm}$ para as amostras sem cavidades, e de $11,1\text{ nm}$ com dispersão de $7,0\text{ nm}$ para as amostras com cavidades de He. Observa-se que a distribuição de tamanho dos precipitados é praticamente a mesma para ambos os casos.

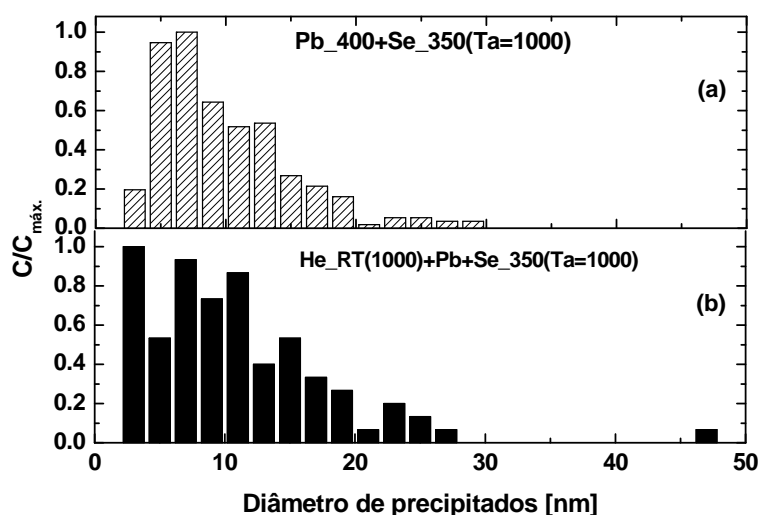


Figura 3.43: Distribuição de tamanho dos precipitados de PbSe: (a) em Si sem bolhas ou cavidades e (b) com cavidades geradas pela implantação de He. Ambas amostras foram recozidas a 1000°C pós-implantação.

Capítulo 4 – Discussões

A discussão dos resultados considera inicialmente o processamento dos substratos com respeito ao sistema de bolhas ou cavidades (seção 4.1). Os danos de implantação que levam a amorfização serão considerados na seção 4.2. Os efeitos de implantação sobre as bolhas e cavidades, a formação e evolução dos precipitados em diferentes substratos e temperaturas, a identificação de fases das nanopartículas de Sn e PbSe e o efeito do substrato são discutidos na seção 4.3.

4.1 – Caracterização dos substratos

A formação de nanopartículas foi estudada em três tipos de substrato: matriz de SiO_2/Si (Fig. 4.1(a)), matriz de SiO_2/Si com bolhas de Ne (Fig. 4.1(b)) e matriz de SiO_2/Si com cavidades geradas pela implantação de He (Fig. 4.1(c)).

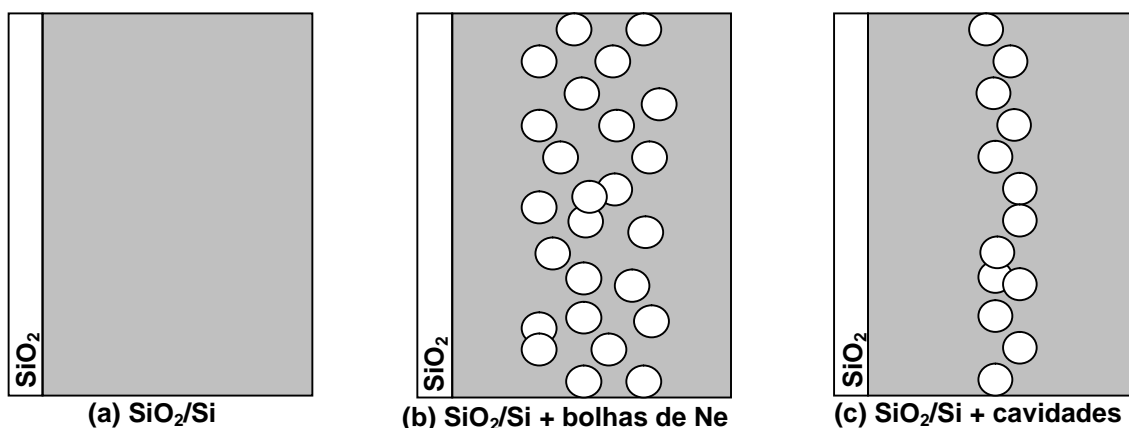


Figura 4.1: Representação esquemática dos substratos preparados nesse trabalho e suas respectivas distribuições em tamanho de bolhas ou cavidades.

Recentemente, foi demonstrado que não ocorrem perdas de Ne em sistemas de bolhas produzidos por implantação iônica em matriz de Si(100), mesmo após tratamentos térmicos a temperaturas $T \leq 1150$ °C [Peripolli-2007]. Isto significa que as amostras contendo Ne são caracterizadas pela formação de cavidades contendo átomos de gás (bolhas). Salvo observações contrárias, consideraremos que as mesmas encontram-se em condições de

equilíbrio termodinâmico. Nesse estado a pressão p de gás se relaciona com o raio r da cavidade por

$$p = 2\gamma/r \quad (1)$$

sendo γ a densidade de energia de interface, caracterizada como uma propriedade da matriz.

No caso do He, por ser um átomo mais leve e possuir grande mobilidade na matriz de Si, perdas significativas podem ocorrer para temperaturas superiores a 600 °C. Os mecanismos de dessorção de He ainda não são bem conhecidos. Para tratamentos térmicos relativamente curtos, parte do He pode ficar retido na matriz mesmo a temperaturas da ordem de 800 °C [Fichtner-1997]. Como demonstrado por Kaschny *et al.*, as perdas de He geralmente ocorrem a taxas inferiores às previstas por modelos baseados em coeficiente de permeação. Recozimentos a 1000 °C de bolhas de He resultam na formação de sistemas de cavidades vazias (*voids*). Contudo, tais estudos foram geralmente realizados em amostras sem filme espesso de SiO₂, ou apenas filme de óxido nativo. Assim, tendo em vista a nossa sistemática experimental de utilizar amostras com camadas de SiO₂ da ordem de 25 nm de espessura, cabe questionar se a presença de óxido pode provocar alguma retenção de He. Neste sentido, foram realizadas medidas de perfil de concentração de He pela técnica de ERD em amostras de Si com e sem óxido. Os resultados obtidos mostram que, dentro da sensibilidade da técnica, não foi possível detectar a presença de He em amostras recozidas acima de 800 °C por 30 minutos (Tab. 3.1).

Portanto, a situação dos substratos pode ser resumida como: i) substratos como crescidos, ou seja, sem danos, bolhas ou cavidades; ii) substratos contendo uma camada de bolhas de Ne; e iii) substratos contendo uma camada estreita de cavidades. As amostras de SiO₂/Si com bolhas de Ne (Fig. 3.5) possuem bolhas com tamanho médio da ordem de 19 nm. Essas se encontram distribuídas em uma camada de cerca de 530 nm de espessura, quando recozidas a 1000 °C. Já as cavidades induzidas pela implantação de He (Fig. 3.6) possuem um tamanho médio de 23 nm distribuídas em uma camada de 80 nm de espessura. Tais características são dependentes do processo de implantação.

4.2 – Amorfização e seus efeitos

Como visto anteriormente, o processo de implantação ou irradiação de íons pode causar amorfização da matriz de silício cristalino [Pelaz-2004]. A mudança de fase de Si cristalino para amorfo ocorre devido à acumulação de danos na matriz. Esse comportamento

pode ser explicado com base na energia livre de Gibbs, já que a acumulação de danos no Si cristalino (c-Si) provoca um aumento ΔG da energia livre. Quando a energia total do sistema excede a energia livre da fase amorfa, a transição de fase é favorecida. Para evitar a amorfização do Si devido à implantação de íons de Ne, o substrato foi aquecido à temperatura de 300 °C durante a implantação (ver Fig. 3.5). Resultados empíricos mostram que a amorfização do Si implantado com Ne já pode ser evitada quando os substratos são aquecidos a temperaturas $T \geq 150$ °C [Peripolli-2007]. Diferentemente do caso do Ne, a implantação de íons leves como o He não causa amorfização (Fig. 3.6), pois tais elementos apresentam uma taxa de geração de danos relativamente baixa e, mesmo à temperatura ambiente, a aniquilação de danos é eficiente. Resultados empíricos [Silva-2001 e 2002] mostram que o acúmulo de danos em implantações de He em c-Si ($E = 40$ keV, $\Phi = 1 \times 10^{16}$ cm⁻²) começa a ser significativo a temperaturas inferiores a -143 °C e que, no intervalo $-143 \geq T(\text{°C}) \geq 25$, os danos acumulados são relativamente baixos. Existem outros fatores além da temperatura do substrato que podem acarretar em acúmulo de danos na matriz, sendo esses: energia, massa dos íons, fluência e corrente do feixe.

Os danos de implantação gerados podem ser estimados através do cálculo do número de deslocamentos de átomos da matriz por íon incidente (*dpa* – *displacement per atom*), bem como através de estimativas de geração de vacâncias. Em ambos os casos se considera tanto o efeito direto dos íons incidentes como o das cascatas de colisões decorrentes dos átomos da matriz deslocados com energia suficientemente alta. Os valores de *dpa* são estimados com base na seguinte equação [Nastasi-1991]:

$$dpa = D_{desl.} \left(\frac{10^8 \text{ \AA}}{\text{cm}} \right) \left(\frac{\text{dose (íons/cm}^2\text{)}}{N(\text{átomos/cm}^3)} \right) \quad (2)$$

Nesta equação $D_{desl.}$ é o valor máximo do número de deslocamentos e N é a densidade atômica do Si. Os valores de $D_{desl.}$ foram estimados através de simulações utilizando-se o programa SRIM 2008, sendo o valor máximo do número de deslocamentos obtido pelo pico mais alto da curva a uma dada profundidade [Ziegler-1985].

A tabela 4.1 apresenta tanto os valores de *dpa* como a geração de vacâncias por íons. Esses dados mostram que o processo de implantação é bastante intrusivo e pode modificar significativamente a estrutura da matriz, mesmo para o caso de um íon leve como o He. Contudo, durante a implantação os átomos do substrato podem se deslocar, havendo uma significativa recombinação de intersticiais com vacâncias. As vacâncias em Si já são razoavelmente móveis à temperatura de -123°C [Partyka-2001] e os auto-intersticiais à

temperatura de -83°C [Nielsen-1987]. Assim, o processo de recozimento dinâmico de danos depende fortemente da temperatura do substrato. Para substratos aquecidos, a taxa de aniquilação de defeitos aumenta.

Tabela 4.1: Resultados dos cálculos de *dpa* e de geração de vacâncias. Dados obtidos através de simulações no programa SRIM 2008 [Ziegler].

Íons	Dose [cm^{-2}]	Energia [keV]	<i>R_p</i> [nm]	Profund. [nm]	<i>dpa</i>	<i>D_{desl.}</i> [desloc./íon/Å]	Geração de vacâncias [vac./ íons]
He ⁺	2×10^{16}	20	200	150	2,8	0,07	126
Ne ⁺	2×10^{16}	100	200	180	28	0,7	1332
Se ⁺	1×10^{16}	290	200	120	58	2,9	5251
Sn ⁺	1×10^{16}	430	200	130	88	4,4	7643
Pb ⁺	1×10^{16}	430	140	90	142	7,1	7874

No caso de elementos mais pesados como Sn e o Pb, os valores de *dpa* e geração de vacâncias, mostrados na Tabela 4.1 indicam um aumento significativo na geração de danos. As implantações de Sn, Pb e Se com $T_i = 250^{\circ}\text{C}$ causaram amorfização do Si. A temperatura de implantação de 350°C possibilitou o recozimento dinâmico dos efeitos de implantação nas amostras de SiO_2/Si implantadas com Sn (Fig. 3.23). No entanto, nas amostras de SiO_2/Si implantadas seqüencialmente com Pb e Se ainda ocorreu amorfização (Figs. 3.10 e 3.9(b)).

A tabela 4.1 mostra que os valores de *dpa* para Pb são 60% superiores aos do Sn. Além disso, como as amostras foram implantadas seqüencialmente com Pb e Se, a fluência acumulada é o dobro da utilizada para Sn. Em geral, defeitos extrínsecos, existentes antes da implantação, favorecem a nucleação da fase amorfa. Como exemplo, pode-se relacionar superfícies livres [Williams-2000], contornos de grãos em matriz policristalina [Atwater-1990], discordâncias [Goldberg-1999] ou pequenas interfaces pré-existentes em sistemas contendo bolsões de a-Si [Battaglia-1994]. Assim, as implantações seqüenciais de Pb e Se só deixaram de causar amorfização quando realizadas à temperatura de 400°C .

Recentemente, Williams *et al.* mostraram que cavidades apresentam amorfização da sua interface, induzidas pela implantação de He em Si após serem irradiadas com Si, As ou Ne. A explicação dada pelos autores para esse fenômeno se baseia na presença de um excesso de volume livre de Si associado às cavidades, que acabam favorecendo a troca de fase. Para que a troca de fase ocorra na matriz de Si é necessário um aumento da energia livre do

sistema e um excesso de volume livre de Si devido à menor densidade da fase amorfa. Se o excesso de volume livre se encontra disponível, a tendência do sistema é reduzir a energia livre necessária para que a troca de fase ocorra. Isso indica que a presença de bolhas facilita a amorfização da matriz de Si quando irradiada. No entanto, como não foi realizada a implantação de Sn à temperatura de 250 °C para um substrato de Si puro, os dados aqui apresentados não são suficientes para confirmar os dados de Williams *et al.*

Conclui-se que amostras de SiO₂/Si com cavidades ou bolhas, quando implantadas com íons de Sn ou Pb e Se à temperatura de 250 °C, amorfizam a matriz. Aumentando-se a temperatura de implantação para 350 °C a amorfização não ocorre para as amostras implantadas com Sn. A implantação sequencial de Pb e Se em substratos sem danos (bolhas ou cavidades) não causa amorfização quando a implantação é feita a temperaturas iguais ou superiores a 400 °C.

4.2.1 – Crescimento anômalo de bolhas

As amostras contendo bolhas de Ne, amorfizadas pela implantação de metais (ver seção 3.2.1), foram submetidas a tratamento térmico à temperatura de 1000 °C durante 30 minutos. O resultado obtido foi a formação de bolhas com tamanhos anômalos (da ordem de 100 nm de diâmetro). No caso do Sn (Fig. 3.11), as bolhas de tamanho anômalo encontram-se

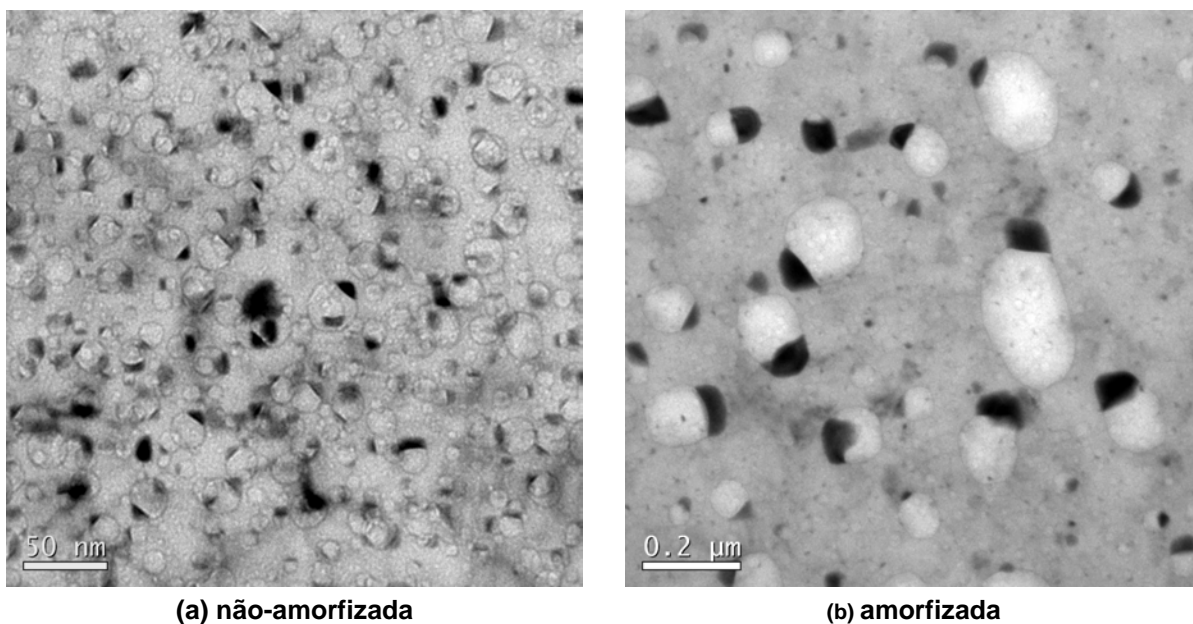


Figura 4.2: Micrografias em seção planar de amostras de SiO₂/Si com sistema de bolhas de Ne e implantadas com Sn às temperaturas de (a) 350 °C e (b) 250 °C e posteriormente recozidas a 1000 °C.

distribuídas ao longo da região de Rp (a profundidades de ≈ 200 nm). No caso das implantações de Pb e Se (Fig. 3.12), as bolhas de tamanho anômalo encontram-se próximas da superfície. A Fig. 4.2 apresenta micrografias de TEM em seção planar de amostras de SiO₂/Si com sistema de bolhas de Ne implantadas com Sn após recozimento a 1000 °C. Comparando-se os tamanhos de bolhas entre os sistemas amorfizado (Fig. 4.2(b)) e não-amorfizado (Fig. 4.2(a)), pode-se observar que as bolhas das amostras amorfizadas são menos homogêneas e apresentam uma redução na densidade numérica.

A distribuição em tamanho das bolhas (Fig. 4.3) permite evidenciar a diferença no tamanho das mesmas. Para amostras não-amorfizadas o diâmetro máximo das bolhas é 48 nm. Nas amostras amorfizadas o diâmetro fica até 6 vezes maior.

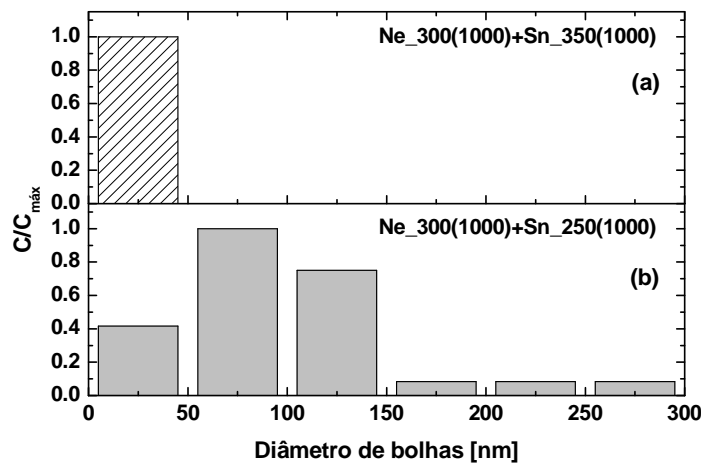


Figura 4.3: Distribuição em tamanho das bolhas de Ne em amostras de SiO₂/Si implantadas com Sn e recozidas a 1000°C (a) não-amorfizada ($T_i = 350^\circ\text{C}$) e (b) com amorfização ($T_i = 250^\circ\text{C}$).

Bolhas crescem através da absorção de átomos de gás e vacâncias. Esta evolução ocorre por dois mecanismos: (1) migração e coalescência e (2) Ostwald *ripening* [Fischmeister-1973]. A camada amorfa possui excesso de volume livre por ser aproximadamente 1,8% menos densa que a fase cristalina [Custer-1994]. Ao ocorrer recristalização, é gerado um excesso de vacâncias que eventualmente pode ser absorvidos pelas bolhas. Nesse sentido, pode ser interessante testar a influência do volume livre da camada amorfa sobre o crescimento das bolhas. Isto foi realizado comparando-se o excesso de volume livre da fase amorfa com o aumento de volume das bolhas (V_b) localizadas na região amorfa.

Em uma primeira aproximação, o excesso de volume livre de Si da fase amorfa pode ser convertido em número de vacâncias equivalentes por unidade de área. Isto se dá através do seguinte cálculo:

$$N_V = \frac{V_C (\rho_{c-Si} - \rho_{a-Si})}{A} \quad (3)$$

onde V_C é o volume livre da camada amorfa, $\rho_{c-Si} = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ é a densidade da fase cristalina para o Si, $\rho_{a-Si} = 4,9 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ a densidade correspondente à fase amorfa e A é a área utilizada para normalizar o sistema. Para o caso de uma camada amorfa enterrada com espessura de 130 nm, N_V calculado pela equação (3) resulta em $0,13 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Para o caso de amostra amorfizada desde a superfície até uma profundidade de 200 nm, N_V é da ordem de $0,20 \times 10^{17}$ vacâncias cm^{-2} .

Para amostras recozidas a 1000 °C, o aumento de volume das bolhas decorrente do processo de recristalização da camada amorfa foi obtido comparando-se amostras com e sem amorfização. Essa comparação foi realizada com base na contagem do volume livre (σ_L) de sistemas de bolhas obtidos em micrografias de seção planar, sendo $\sigma_L = V_b \cdot \rho_{Si}$. Essas micrografias (Fig. 4.2) fornecem uma imagem que integra todas as bolhas existentes na espessura da amostra de microscopia (ver seção 2.4). Nas amostras em que não ocorreu amorfização (onde não houve crescimento anômalo de bolhas) também foram contadas bolhas existentes na região cristalina, uma vez que tais bolhas não podem ser discriminadas. Nas amostras amorfizadas, foram contadas apenas as bolhas que apresentaram crescimento anômalo. Como se trata de bolhas comparativamente bem menores, a sua contribuição para o volume livre é pequena e está sendo desprezada.

Tabela 4.3: Volume e densidade das bolhas de Ne em amostras de SiO₂/Si implantadas com Sn.

Amostras (P-TEM)	Camada amorfa	ϕ_m [nm]	ρ_b [bolhas/cm ²]	σ_L [at. Si/ cm ²]
(a) Ne+Sn (como-implantada)	Não	$13,6 \pm 2,0$	$3,7 \times 10^{11}$	$0,29 \times 10^{17}$
(b) Ne+Sn (recozida a 1000 °C)		$21,3 \pm 3,8$	$4,1 \times 10^{11}$	$1,03 \times 10^{17}$
(c) Ne+Sn (recozida a 1000 °C)	Sim	$102,4 \pm 57,0$	$2,0 \times 10^9$	$1,19 \times 10^{17}$

ϕ_m = diâmetro médio ρ_b = densidade de bolhas e σ_L = volume livre = $V_b \cdot \rho_{Si}$

A Tabela 4.3 apresenta os dados obtidos de três micrografias realizadas em seção planar de amostras de SiO₂/Si com bolhas de Ne e posteriormente implantadas com Sn. As amostras (a) e (b) correspondem às amostras sem amorfização. A primeira apresenta uma amostra como-implantada e a segunda mostra o resultado do recozimento a 1000 °C. O diâmetro médio das bolhas passa de $13,6 \pm 2,0$ nm para $21,3 \pm 3,8$ nm, indicando um crescimento em decorrência do aumento da temperatura. Ao compararmos as medidas da amostra sem amorfização (b) com a amostra amorfizada (c), ambas recozidas a 1000 °C,

vemos que o diâmetro médio aumenta significativamente, passando de aproximadamente 21 nm para 102 nm. Através da contagem do número de bolhas por unidade de área e de seus diâmetros, estima-se o excesso de volume livre por unidade de área de cada sistema de bolhas pela relação [Peripolli-2007]:

$$V_b = \frac{\sum_i \left(\frac{\pi}{6} \phi_i^3 \right)}{A}, \quad \text{para } i = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (4)$$

onde ϕ corresponde ao diâmetro de cada bolha e A é a área utilizada nas contagens. Estes volumes podem ser expressos em termos da quantidade equivalente (σ_L) de átomos de Si por cm^2 quando multiplicados pela densidade ρ_{eSi} , que corresponde ao número de vacâncias contido em cada sistema. Os resultados encontram-se na Tabela 4.3.

A amostra sem amorfização, recozida a 1000°C , apresentou um volume livre equivalente a $1,03 \times 10^{17}$ Si/ cm^2 . O volume livre existente no sistema de bolhas com crescimento anômalo foi estimado em $1,19 \times 10^{17}$ Si/ cm^2 . A diferença entre estes volumes corresponde a $0,16 \times 10^{17}$ Si/ cm^2 . Em uma aproximação de primeira ordem, este número representa o excesso de volume introduzido através da captura de vacâncias resultantes da recristalização da fase amorfa. Para uma camada amorfa enterrada com 130 nm de espessura, estimamos um volume livre equivalente a $0,13 \times 10^{17}$ Si/ cm^2 , que é um valor bem próximo ao estimado pela diferença de volume entre os sistemas de bolhas das amostras amorfizadas ou não. Portanto, este resultado mostra-se compatível com o tamanho anormal das bolhas, sendo esse decorrente da absorção de vacâncias geradas pela recristalização da camada amorfa.

Contudo, observamos (Tab. 4.3) que além do aumento de tamanho das bolhas, também ocorre uma redução na densidade de bolhas das amostras amorfizadas. Isto indica que o processo de crescimento não foi decorrente apenas da absorção de vacâncias. Para tanto, cabe considerar a possibilidade de haver outros efeitos relacionados ao crescimento das bolhas ocorrendo simultaneamente. O processo de recristalização via epitaxia de fase sólida (SPEG) do Si tem uma energia de ativação bem definida (2,8 eV) e se torna razoavelmente rápido, com velocidade de 0,9 nm/s a $T = 550^\circ\text{C}$ [Souza-1992]. Em amostras com camada amorfa enterrada recozidas a $T = 1000^\circ\text{C}$, portanto, a recristalização é extremamente rápida e ocorre a partir das duas interfaces originais. Em amostras onde a amorfização se estendeu até a superfície, a recristalização ocorre apenas a partir da interface amorfo-cristal, pois é onde existe epitaxia. O movimento da interface amorfo-cristal tende a alterar a localização das bolhas. Isto foi determinado através de observações *in situ* via TEM [Gandy-2007]. Neste trabalho, foi documentado que bolhas de He localizadas na fase amorfa acompanham o

movimento da interface. Em outras palavras, de acordo com o autor, as bolhas são literalmente “empurradas” pela interface. Este resultado indica que o movimento das interfaces pode causar coalescência de bolhas, explicando assim o aumento de volume livre com diminuição de densidade como observado neste trabalho. Também cabe ressaltar que o mesmo fenômeno pode ser invocado para explicar porque as bolhas com crescimento anômalo se localizam numa faixa muito estreita de profundidade (≈ 320 nm) quando comparado com a dispersão em profundidade do sistema como-implantado (≈ 600 nm). Finalmente, no caso de amostras onde a amorfização se estendeu até a superfície, após o

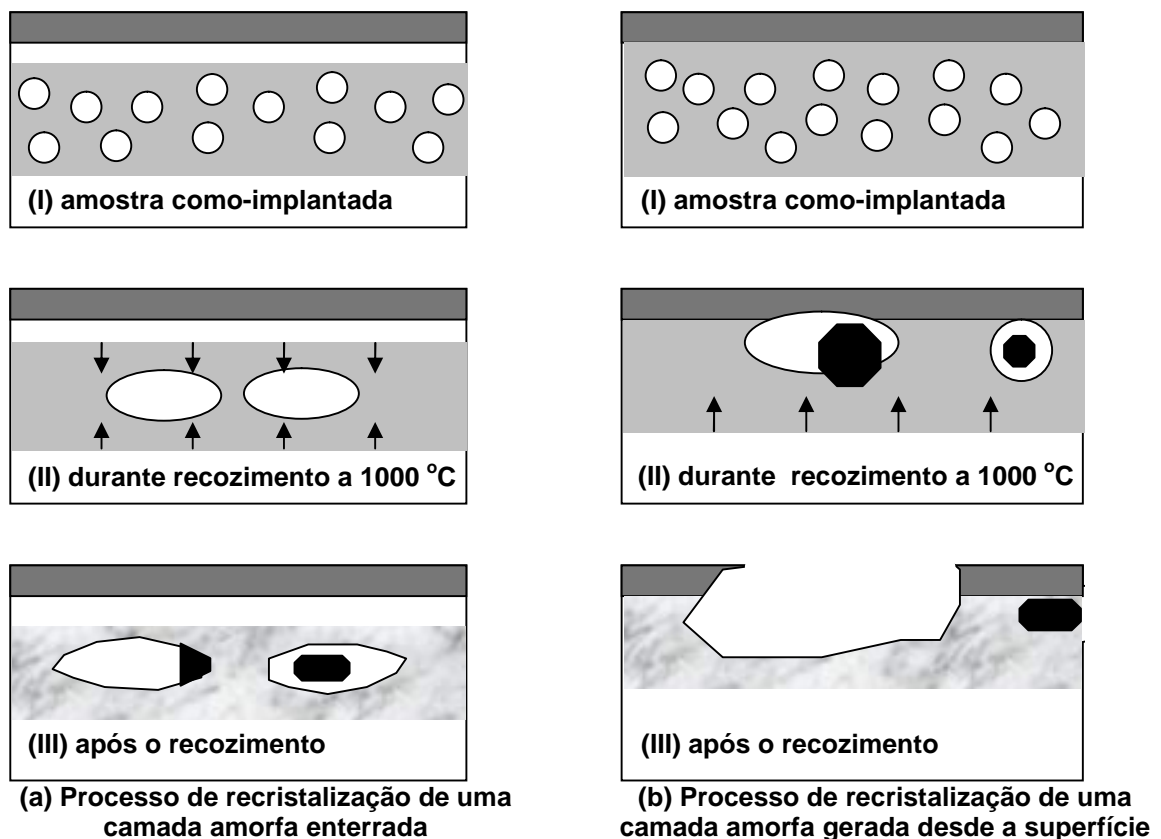


Figura 4.4: Etapas do processo de recristalização. (a) Camada amorfa enterrada: as frentes de recristalização partem da superfície e do material em volume; (b) camada amorfa gerada desde a superfície: possui apenas uma frente de recristalização que parte do material em volume.

recozimento foram observadas grandes perdas de Ne e de Pb e Se implantados. Este fato também pode ser interpretado como decorrente da movimentação das bolhas, empurradas até a superfície pela interface amorfo-cristal. Ambos os efeitos são apresentados esquematicamente na Fig. 4.4.

Em resumo, durante os recozimentos a 1000 °C, ocorre a recristalização das camadas amorfas e isto parece induzir crescimento e movimentação das bolhas. O crescimento se dá

tanto pela absorção do excesso de vacâncias geradas pela recristalização da fase amorfa como através de coalescência de bolhas. Contudo, o volume livre tende a se conservar para as amostras com camada amorfa enterrada. Isto foi verificado pela diferença de volume entre o sistema de bolhas em amostras amorfizadas e não-amorfizadas, que se mostrou bastante próximo do valor do volume livre estimado para uma camada amorfa enterrada.

4.2.2 – Perdas de material implantado

Outro efeito advindo da formação da camada amorfa é a perda de material. Isto está demonstrado através de medidas de RBS apresentadas na seção 3.3 (retenção de metais) e resumidas na Tabela 3.2. Para orientar as discussões, vamos inicialmente considerar apenas o caso do Sn. Medidas de RBS das amostras amorfizadas ($T_i = 250\text{ }^\circ\text{C}$) durante o processo de implantação e posteriormente recozidas, mostram haver perdas significativas de Sn a partir de $800\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 3.14(b)). Mesmo em amostras com camada de SiO_2 na superfície, a barreira não é totalmente eficiente para evitar a evaporação dos materiais implantados, devido a amorfização (Fig. 3.14(a)). No caso das amostras implantadas sequencialmente com Pb e Se, além de ocorrer grandes perdas dos materiais implantados com o aumento da temperatura de recozimento, também ocorreu redistribuição em profundidade em direção à superfície (Figs. 3.17 e 3.18). As perdas de Pb e Se foram maiores quando a amorfização ocorreu até a superfície da amostra.

Os mecanismos que atuam nas perdas dos materiais aqui tratados são basicamente dois. O primeiro está relacionado com o processo de recristalização da camada amorfa e o segundo se dá através de centros de difusão rápida. As frentes de recristalização, ao avançarem na matriz de Si podem arrastar bolhas presentes na camada amorfa [Gandy-2007]. O mesmo fenômeno de arraste pode ocorrer com materiais implantados [Souza-1992]. No caso das amostras implantadas com Pb e Se com amorfização desde a superfície da matriz, sugere-se que a frente de recristalização empurra tanto as bolhas quanto os aglomerados metálicos. As bolhas presentes na matriz absorvem vacâncias aumentando em tamanho e migram em direção à superfície. As mesmas, ao chegarem na superfície, acabam se rompendo, causando rugosidade superficial na matriz e, conseqüentemente, aumentando as perdas de Pb e Se (Fig. 3.12). No entanto, a recristalização ocorre logo nos primeiros minutos, não sendo o único fator atuante no processo de perda. A recristalização da fase amorfa acaba reconstruindo estruturalmente a matriz com alguns defeitos como maclas e discordâncias,

mostrados na Fig. 4.6. Contornos de grão, mesmo no caso de interfaces de maclas, bem como discordâncias são caminhos de difusão rápida [Porter-1992], por onde o Pb e o Se podem escoar rapidamente pela matriz e evaporar pela superfície.

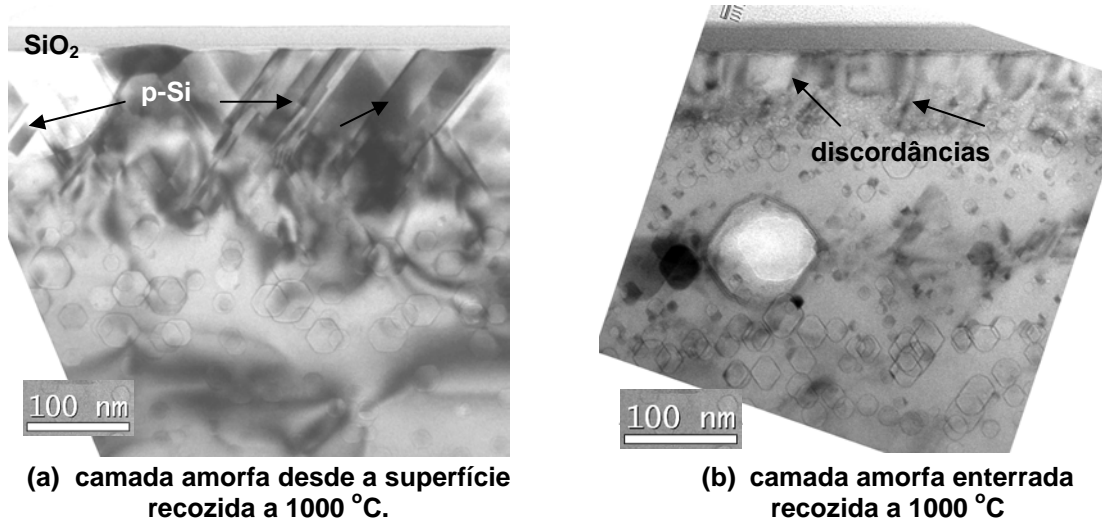


Figura 4.6: Microscopia em ST de amostras com bolhas de Ne (a) implantada com Pb e Se a 250 °C – camada amorfa desde a superfície e (b) implantada com Sn a 250 °C – camada amorfa enterrada.

4.3 – Amostras não-amorfidadas

Nessa seção discutiremos como se dá a evolução da microestrutura em amostras onde a amorfização foi evitada através do aquecimento do substrato a $T_i = 350$ °C para o Sn e o Se e a 400 °C para o Pb. O foco aqui é a síntese por feixe de íons de sistemas de nanopartículas em matriz de Si cristalina com ou sem sistemas de bolhas ou cavidades. A formação de nanopartículas de Sn foi estudada mais sistematicamente, servindo como caso modelo para o caso da formação de sistemas de nanopartículas de PbSe. Os estudos foram realizados apenas em substratos com camada superficial de SiO_2 .

4.3.1 – Redução em tamanho de bolhas ou cavidades pela implantação

A implantação de íons pesados em amostras contendo bolhas ou cavidades tem como primeiro efeito causar uma modificação morfológica nesses sistemas. As Figs. 3.23 e 3.25 ilustram bem este fato. Em amostras implantadas com Sn, logo após as implantações, já se pode observar que ocorre a formação de pequenas bolhas ou cavidades “satélites” em torno de bolhas ou cavidades existentes antes da implantação. A distribuição de tamanho destas bolhas

mostra que ocorre uma diminuição no tamanho médio das bolhas maiores de aproximadamente 24% (Fig. 3.34). Além disso, cabe ressaltar que a formação de estruturas satélites também ocorre em bolhas ou cavidades existentes em camadas amorfas (ver, por exemplo, Fig. 3.8(b)). A redução de tamanho de cavidades foi reportada previamente através de observações *in situ* realizadas em amostras de a-Si irradiadas com As [Rualt-2003]. Os autores sugerem que a redução ocorre devido ao espalhamento de átomos de Si da matriz para as cavidades. Complementando esses resultados, conceitos teóricos e análises experimentais sugerem que o Sn se encontra na matriz de Si formando ligações complexas do tipo SnV_2 (Sn+vacância) e Sn_2V_2 [Kaukonen-2001]. Isso quer dizer que o Sn, além de espalhar átomos de Si para as cavidades reduzindo o tamanho das mesmas, também acaba aprisionando parte das vacâncias dispersas na matriz. As vacâncias acabam sendo impedidas de se difundir, criando uma barreira para o processo de crescimento de cavidades. No entanto, mesmo encontrando uma explicação para a redução de cavidades após a implantação de elementos pesados como o Sn, ainda se mantém em aberto a formação das bolhas ou cavidades satélites.

Observações empíricas de nanopartículas de Au em substrato de SiO_2 , posteriormente irradiadas com íons de Au mostram a ocorrência de um anel de inclusões ao redor de precipitados maiores [Rizza-2007]. Uma sugestão dada pelos autores para descrever tal comportamento está baseada num comportamento anômalo do processo de Ostwald *Ripening* (OR). Este comportamento anômalo é denominado de Ostwald *ripening* inverso (ORI) [Heinig-2003]. O fenômeno descrito por Rizza *et al.*, onde precipitados sólidos em amostras de SiO_2 apresentam uma redução de tamanho após irradiação com íons pesados, é bastante similar ao observado no presente estudo para o caso de bolhas e cavidades modificadas pela implantação de Sn.

O modelo convencional de OR consiste no crescimento de nanopartículas, bolhas ou cavidades induzidas pela redução da área total de interface ou pela pressão de gás em bolhas. Nanopartículas mantêm-se em equilíbrio termodinâmico (Fig. 4.4) através da equiparação do potencial químico entre seus componentes internos e o campo de solução sólida na matriz em torno da partícula. Isto pode ser expresso em função do raio de curvatura das partículas R_n através da equação de Gibbs-Thomson:

$$C(R_n) = C_\infty \times (1 + R_M/R_n) \quad (5)$$

onde C_∞ é o limite de solubilidade em condições de equilíbrio e R_M é o comprimento de capilaridade. Quando uma nanopartícula imersa em uma matriz possui um raio pequeno, sua condição de equilíbrio requer uma concentração alta de soluto ao seu redor. No caso de uma

partícula de raio maior a concentração de soluto deve ser menor. Portanto, entre partículas de tamanhos diferentes existe um gradiente de concentração de soluto na matriz que tende a se equilibrar via difusão atômica. Assim, a concentração de soluto ao redor da nanopartícula de raio pequeno começa a diminuir e, para manter-se em equilíbrio, a partícula tende a fornecer material para o campo de soluto e diminui de tamanho. Por outro lado, o material que se difunde para a nanopartícula de raio maior termina aumentando a concentração de soluto ao seu redor. Para manter-se em equilíbrio, esta partícula procura diminuir a concentração de soluto ao seu redor, e isto é feito através da absorção de soluto que acarreta aumento de tamanho da partícula.

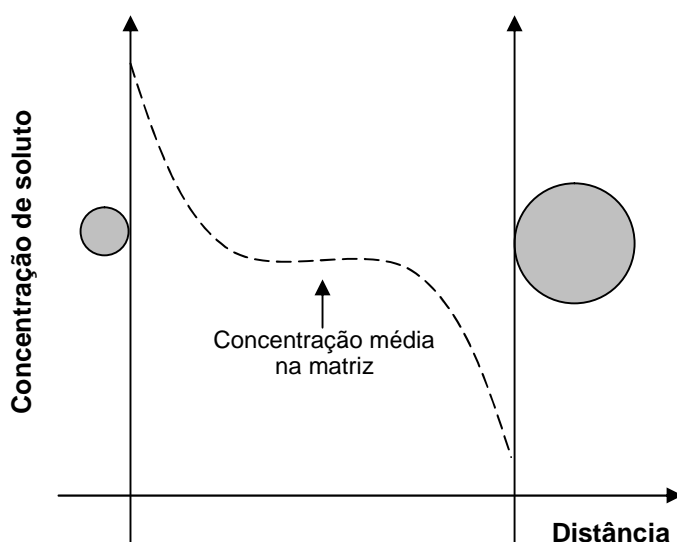


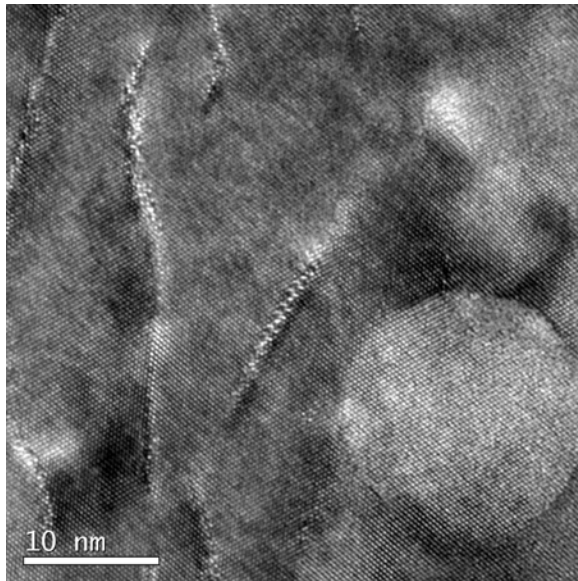
Figura 4.4: Esquema ilustrativo das diferentes concentrações de soluto que envolve o crescimento de nanopartículas através do *Ostwald Ripening* Convencional (ORC).

No caso de redução de uma nanopartícula por irradiação iônica com o surgimento de um anel de inclusões menores, como observado neste trabalho e também por outros autores [Rizza-2007], a explicação proposta é a de que a irradiação afeta o potencial químico da matriz causando um processo de *Ostwald Ripening* Inverso (ORI). Ou seja, ao invés de partículas maiores consumirem as menores, são as partículas maiores que fornecem material para que os precipitados menores cresçam. Contudo, apesar de fornecer uma descrição fenomenológica apropriada, o modelo de ORI não esclarece quais são os mecanismos físicos que causam este efeito de crescimento inverso, requerendo maior fundamentação.

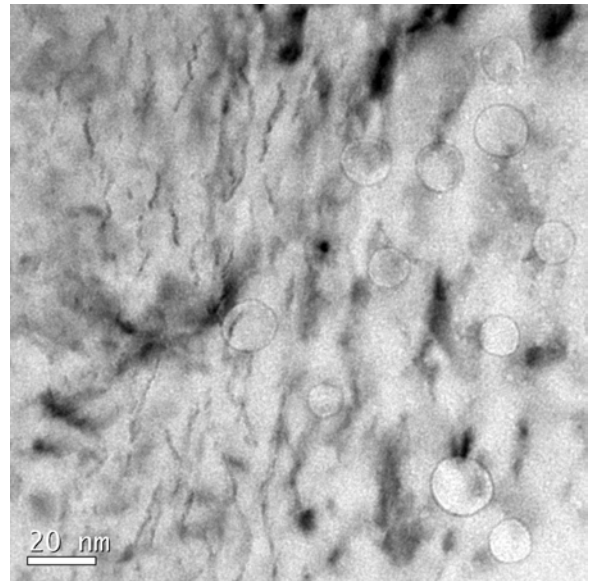
4.3.2 – Formação e evolução dos precipitados com a temperatura

O estudo da formação e evolução dos precipitados de Sn foi realizado em amostras puras, com sistema de bolhas e amostras com sistema de cavidades, todas implantadas com Sn a 350 °C e posteriormente submetidas a tratamentos térmicos a temperaturas de 800, 900 e 1000 °C. Como os precipitados observados seguiram praticamente o mesmo padrão de comportamento independentemente de o substrato conter ou não bolhas ou cavidades, foi escolhido o substrato de SiO₂/Si com bolhas de Ne para representar de maneira mais sistemática e detalhada todos os passos de formação e evolução dos mesmos.

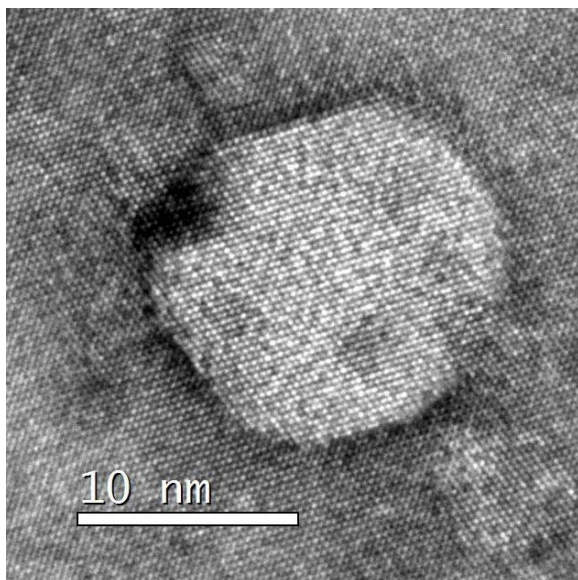
A Fig. 4.5 apresenta imagens de TEM de amostras contendo bolhas de Ne, recém implantadas com Sn. As imagens mostram detalhes das aglomerações de Sn observadas na matriz. Na amostra implantada à temperatura de 350 °C e sem recozimento, observam-se discordâncias apresentando um contraste mais intenso, sugerindo uma aglomeração de elementos mais pesados em todo o seu segmento (Fig. 4.5(a)). Por outro lado, a interface matriz-bolha, não apresenta alteração de contraste que possa sugerir acúmulo de átomos de Sn. Isso indica haver uma preferência inicial dos átomos pelas discordâncias. Após tratamento térmico à temperatura de 800 °C (Fig. 4.5(b)), o contraste apresentado pelos segmentos de discordância não corresponde à imagem clássica de contraste por difração, mas sim a uma imagem decorrente de contraste de massa. Isto representa uma clara evidência de aglomeração de elementos mais pesados, sendo atribuída à presença de Sn. Como estas discordâncias encontram-se distribuídas na mesma região de profundidade que as bolhas, pode-se inferir que a aglomeração de Sn ocorreu preferencialmente nas discordâncias e não nas interfaces bolha-matriz. Além disso, pequenos precipitados retangulares também são observados distribuídos numa profundidade de aproximadamente 250 nm. Nas amostras recozidas a 900 °C, as discordâncias comentadas acima não são mais observadas. O que se observa nesse caso são pequenas nanopartículas localizadas nas bolhas. Isto significa que ocorreu uma dissolução do conteúdo de Sn localizado nas discordâncias, e que o mesmo difundiu pela matriz e acabou segregando, formando aglomerados ou partículas nas interfaces bolha-matriz (Fig. 4.5(c)). Com o aumento da temperatura de tratamento para 1000 °C, os precipitados crescem e encontram-se todos localizados nas bolhas (Fig. 4.5(d)). A forma geométrica dos precipitados parece ser influenciada pela interface bolha-matriz ou até mesmo pela presença de gás dentro da bolha.



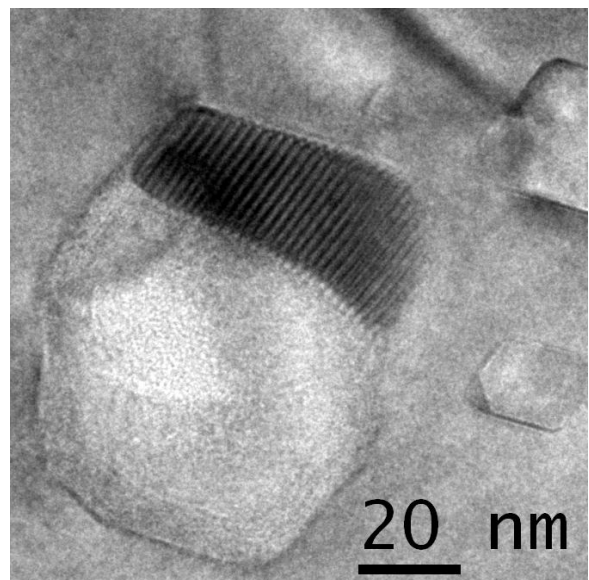
(a) Ne+Sn (sem recozimento)



(b) Ne+Sn ($T_a = 800\text{ }^\circ\text{C}$)



(c) Ne+Sn ($T_a = 900\text{ }^\circ\text{C}$)



(d) Ne+Sn ($T_a = 1000\text{ }^\circ\text{C}$)

Figura 4.5: Evolução dos precipitados de Sn na matriz de SiO_2/Si com bolhas de Ne (a) como-implantada, (b) recozida a $800\text{ }^\circ\text{C}$, (c) recozida a $900\text{ }^\circ\text{C}$ e (d) recozida a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Elementos como o Cu, o Au e o Pd implantados a quente em matriz de Si cristalino também tendem a segregar em discordâncias e formar precipitados aproximadamente esféricos mediante tratamento térmico a temperaturas entre 800 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [Brett-2006]. Esse tipo de comportamento experimental é esperado: a formação de estruturas esferoidais diminui a área total de interface e, portanto, a energia livre total da partícula. Além disso, devemos ressaltar que, com a diminuição de tamanho para dimensões nanoscópicas, espera-se que o ponto de fusão (T_m) de um sólido metálico venha a diminuir. Assim, é possível que as

partículas de Au ($T_m = 1064 \text{ }^\circ\text{C}$), Cu ($T_m = 1083 \text{ }^\circ\text{C}$) e Pd ($T_m = 1549 \text{ }^\circ\text{C}$) mencionadas acima tenham efetivamente se tornado líquidas, mesmo à temperatura abaixo do ponto de fusão T_m do material massivo, fato que deve influenciar ainda mais a formação de partículas esféricas. No entanto, para o caso do Sn, cujo ponto de fusão é bastante baixo ($T_m = 232 \text{ }^\circ\text{C}$), mesmo após tratamento térmico à temperaturas de 800 e 900 $^\circ\text{C}$, os aglomerados de Sn apresentaram uma forma bastante fina e alongada. Isto indica que paradoxalmente neste caso não ocorreu fusão.

O comportamento dos aglomerados de Sn descritos acima é bastante peculiar e ainda não foi reportado na literatura. Entretanto, em um trabalho recente sobre a formação de nanocristais de Sn em filmes de SiO_2 , ficou evidente que aglomerados de Sn podem se comportar de maneira muito distinta dos metais de transição ou metais nobres [Kremer-2007]. Em escala nanoscópica, está sendo sugerido que aglomerados de Sn tendem a formar preferencialmente ligações covalentes em detrimento a ligações metálicas usualmente observadas em sistemas massivos. De um lado, isso não é tão surpreendente, pois o Sn pertence ao grupo IV da tabela periódica, logo abaixo do Ge, que tem características semicondutoras como as do Si. Contudo, os argumentos mais fortes surgem de cálculos de primeiros princípios. Estes cálculos [Joshi-2003] efetivamente mostram que, para aglomerados de 6 a 20 átomos, ocorre a formação preferencial de ligações covalentes e que devido a isto o ponto de fusão dos aglomerados pode alcançar temperaturas da ordem de 700 a 1500 $^\circ\text{C}$. De fato, os conceitos de estabilidade decorrentes desses cálculos e as evidências experimentais obtidas por Kremer *et al.*, podem explicar a estabilidade térmica dos aglomerados alongados de Sn observados a temperaturas $T \leq 800 \text{ }^\circ\text{C}$. Assim, apenas a temperaturas mais altas ($T \geq 900 \text{ }^\circ\text{C}$) é que os aglomerados covalentes começam a se dissociar, e isto possibilita a formação de partículas mais esféricas localizadas nas interfaces bolha-matriz.

Para Pb e Se não se realizou um estudo mais detalhado a temperaturas abaixo de 1000 $^\circ\text{C}$ e, portanto, não se pode inferir se o mesmo tipo de fenômeno ocorre. Contudo, se observa, para $T = 1000^\circ \text{C}$, sistemas de nanopartículas para todos os tipos de substrato.

4.3.3 – Caracterização de fase

Para a determinação de fase das nanopartículas, foi realizada uma análise mais detalhada explorando-se as técnicas de alta resolução (HR-TEM), Difração de Área Seleccionada (SAD) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Nanopartículas de Sn

A Fig. 4.6(a) mostra uma micrografia em visão planar de uma amostra tipo SiO₂/Si com sistema de bolhas de Ne implantada com Sn à temperatura de 350 °C e recozida à temperatura de 900 °C, onde pode se observar nanocristais de Sn dentro das cavidades. Essas partículas possuem um formato piramidal em sua maioria que, projetado no plano da micrografia, apresenta uma forma aproximadamente triangular com dimensões características de 8 nm.

A geometria de visão planar permite que uma grande área da amostra possa ser iluminada pelo feixe, possibilitando a obtenção de informação estrutural através da técnica de SAD. A Fig. 4.6(b) mostra um padrão de difração obtido da amostra na Fig. 4.6(a). Os pontos escuros mais intensos são atribuídos à estrutura do Si, e foram indexados segundo o eixo de zona [114]. Os pontos menos intensos são compatíveis com a estrutura da fase β -Sn [PDF]. Estes cristalitos apresentam quatro orientações diferentes em relação à rede do Si, resultando numa distribuição de pontos que recaem sobre dois círculos concêntricos de raio $r_{hkl} = \lambda L/d_{hkl}$, onde λ é o comprimento de onda dos elétrons, L é ao comprimento de câmara do microscópio e d_{hkl} as distâncias características dos planos hkl, sendo $d_{020} = 0,2915$ nm e $d_{011} = 0,2793$ nm. A Fig. 4.6(c) mostra uma simulação onde se encontram sobrepostos os pontos de difração do Si na direção [114] e os anéis de difração do β -Sn, dentro dos quais, os dois primeiros correspondem à difração nos planos (020) e (011) respectivamente. O programa usado para simular o padrão de difração das partículas de Sn e da matriz de Si foi o Electron Diffraction (versão 3.6).

Outro método de medida usado para análise de fase de nanopartículas se baseia no contraste das franjas de Moiré (ver seção 2.4). As franjas de Moiré são o resultado de um padrão de interferência gerado ao se sobrepor duas redes cristalinas com parâmetro de rede diferentes, como por exemplo, a rede das estruturas do Si e do Sn.

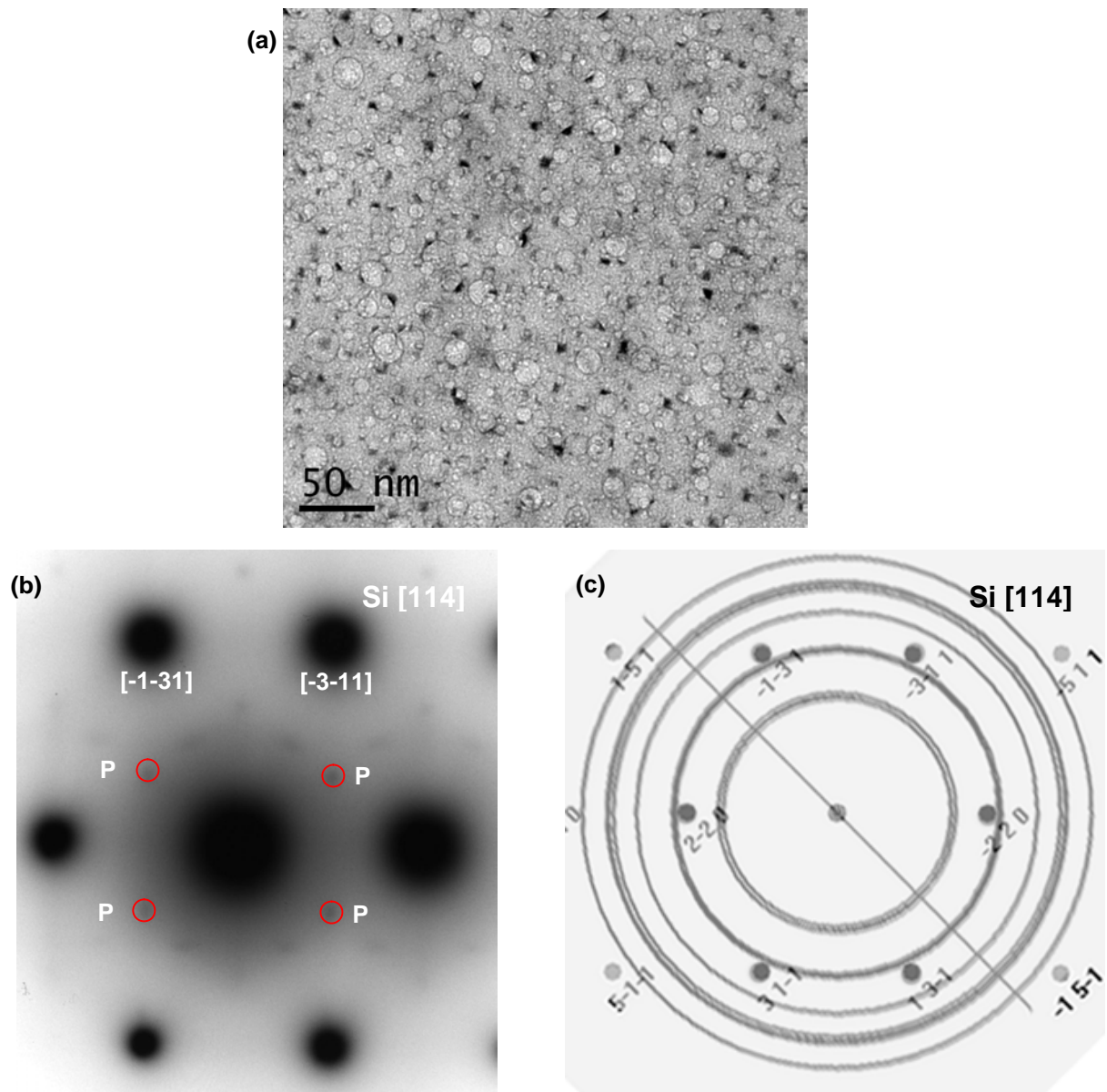


Figura 4.6: Amostra de SiO_2/Si com sistema de bolhas de Ne implantado com Sn à temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$ e recozida a $900\text{ }^\circ\text{C}$. (a) micrografia em geometria em vista planar do sistema de cavidades com nanopartículas; (b) padrão de difração das nanopartículas (indicado por P) e da estrutura do Si; (c) simulação do padrão de difração do Si na direção [114], representado pelos pontos, e o padrão de difração do $\beta\text{-Sn}$, representado pelos anéis.

A Fig. 4.7 mostra como aparecem as nanopartículas de Sn na matriz de Si. Esta imagem foi obtida de uma amostra de SiO_2/Si com sistema de bolhas, tratada termicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e preparada em geometria de seção transversal. As observações em seção transversal são geralmente feitas na direção [011], para amostras de Si(100). Devido às características de orientação preferencial entre as nanopartículas de Sn e a rede cristalina da matriz, as imagens dessas nanopartículas geralmente apresentam contraste de Moiré. O batimento pode aparecer em várias direções e segue sempre o padrão de linhas claras e escuras. Este tipo de contraste nos permite, mediante uma hipótese sobre a estrutura da partícula, verificar se o espaçamento

entre as franjas é consistente com a hipótese estrutural e assim inferir sobre a fase e orientação relativa da partícula. A equação usada para o cálculo do espaçamento M [Williams-1996] entre franjas de Moiré é:

$$M = \frac{d_{Si} \cdot d_{Sn}}{\sqrt{(d_{Si} - d_{Sn})^2 + (d_{Si} \cdot d_{Sn} \cdot \beta^2)}} \quad (6)$$

onde d_{Si} e d_{Sn} são os espaçamentos entre os planos das duas estruturas e β é o ângulo existente entre as mesmas. A obtenção de M através da imagem de HR-TEM pode ser feita diretamente (Fig. 4.7). Para tanto, mede-se o intervalo máximo de franjas e divide-se pelo número total de franjas existentes na mesma direção. Neste caso, podemos observar que existem três famílias de planos de interferência representados pelas cores amarela, vermelha e azul. Isso indica que os feixes difratados por diferentes planos da rede do Si e do Sn estão interferindo destrutivamente ou construtivamente entre si, formando a imagem das franjas. Um número maior de famílias de planos observadas permite testar com mais segurança as hipóteses estruturais sobre a partícula. No entanto, através da análise direta da imagem de TEM fica difícil determinar o ângulo de rotação existente entre as redes. Isso ocorre devido ao contraste de franjas de Moiré acabar mascarando a imagem de rede da nanopartícula. Utiliza-se assim, o recurso de análise via transformada de Fourier (FFT) das imagens, onde podemos determinar a estrutura da nanopartícula. Os espectros FFT correspondentes à imagem de rede do Si e à da nanopartícula são mostrados nos detalhes da Fig. 4.7. Com base nesses espectros é possível verificar os parâmetros de rede do Si e do Sn, o ângulo existente entre eles e as franjas de Moiré. No caso das franjas de Moiré, posteriormente, podemos confrontar as medidas obtidas através do espectro de FFT com as medidas obtidas diretamente na imagem de TEM. O espectro FFT apresentado à direita da imagem de TEM corresponde ao padrão da estrutura do Si na direção [011]. Do outro lado, o espectro FFT foi obtido da área que cobre a região da nanopartícula. Observa-se através do espectro os pontos correspondentes à estrutura do Si (círculos), as três famílias de planos das franjas de Moiré (pontos mais internos) e mais fracamente os pontos correspondentes à estrutura do Sn. Assim, tendo-se sempre como base os valores da rede conhecida (aqui, a rede do Si) e sabendo-se a direção dos planos correspondentes, também se pode calcular as direções dos planos que interagem de maneira a formar um padrão de interferência usando a equação (6). Cabe ressaltar que um espectro de FFT é sempre o inverso da medida obtida diretamente na imagem de TEM.

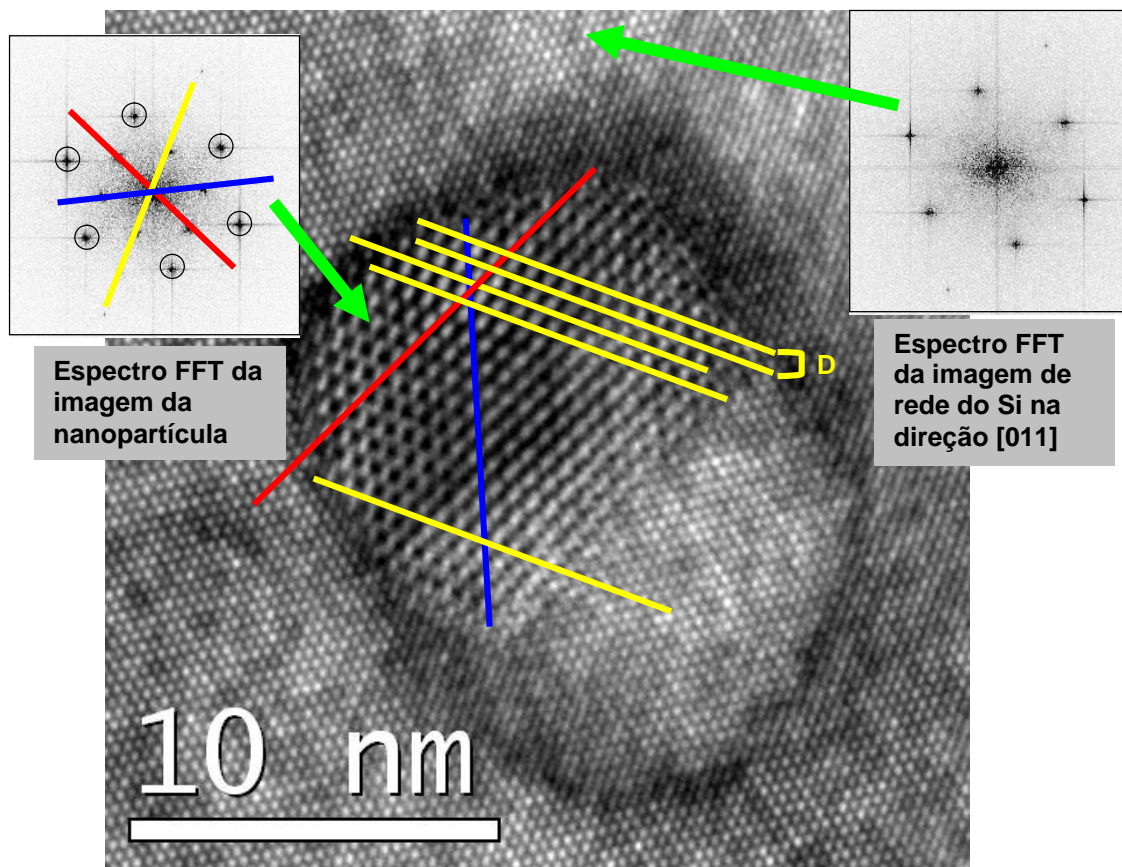


Figura 4.7: Imagem de rede mostrando um nanocristal de Sn formado dentro de uma bolha em uma amostra de SiO_2/Si , implantada com Sn a $T_i = 350^\circ\text{C}$ e recozida a 1000°C . Os destaques mostram o padrão de frequências obtido pela transformada de Fourier da imagem de rede do Si (detalhe à direita) e do nanocristal (detalhe à esquerda). Os pontos demarcados com um círculo correspondem a estrutura da rede do Si.

A Tabela 4.4 apresenta os valores obtidos das franjas de Moiré para diferentes nanopartículas de Sn em substrato de SiO_2/Si . Ao observarmos os valores de espaçamento entre franjas obtidos diretamente das micrografias de TEM e os valores medidos através do espectro de FFT, podemos afirmar que eles são muito próximos. Esses valores, quando comparados com os resultados de M obtidos através da equação (6), indicam uma discrepância máxima de 5%. Apesar desse erro ser pequeno, ainda não podemos afirmar com certeza absoluta as fases e direções analisadas, mas há um grande indicativo de que a hipótese inicial esteja correta. Uma maior certeza pode ser obtida através da análise dos espectros de difração das nanopartículas. Assim, com os resultados apresentados na Tabela 4.4, também indicamos os planos e a orientação do Sn na matriz, bem como a estrutura do Sn correspondente a cada partícula. Em nenhuma das partículas analisadas foi observado um padrão estrutural que indicasse a existência da fase α -Sn (cúbica), sendo predominante a fase β -Sn.

Tabela 4.4: Espaçamento entre franjas de Moiré e orientações das nanopartículas de Sn na matriz.

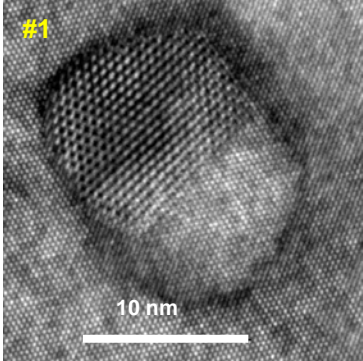
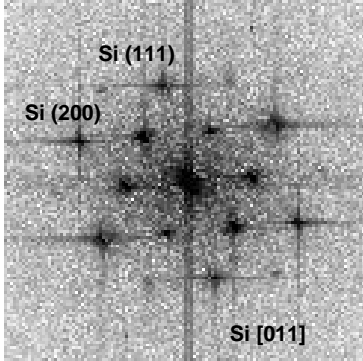
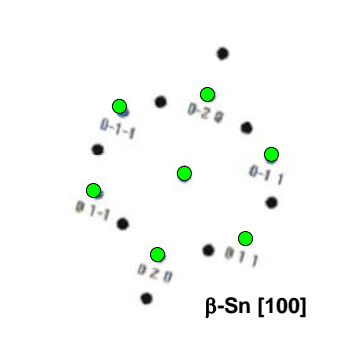
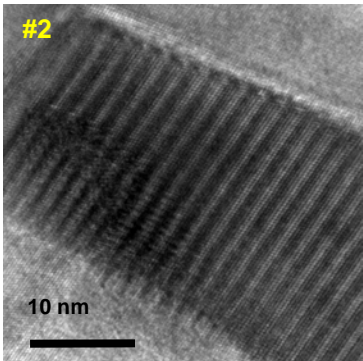
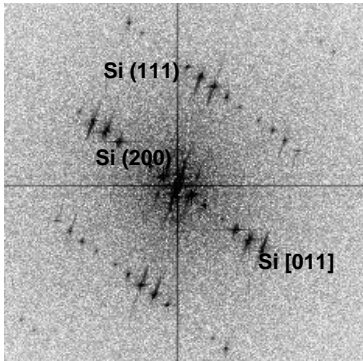
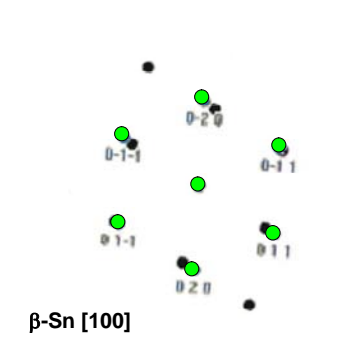
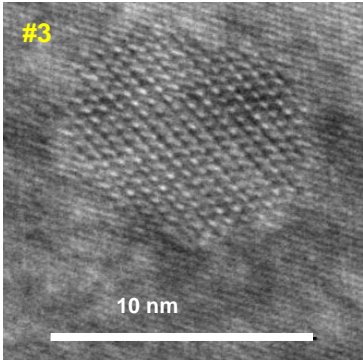
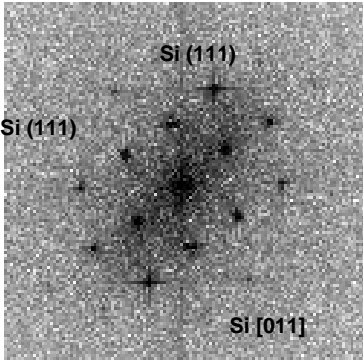
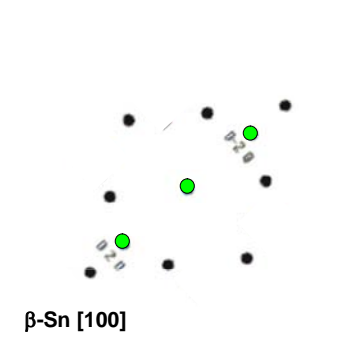
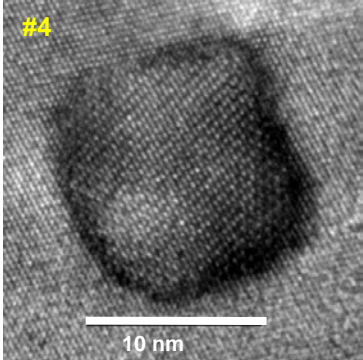
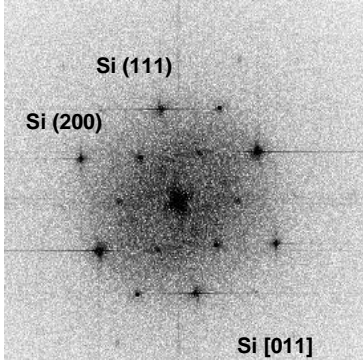
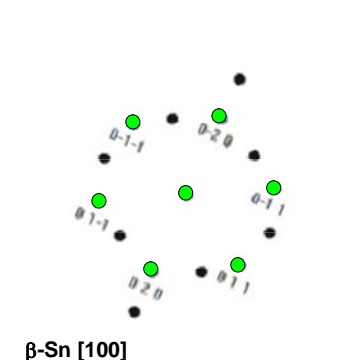
Amostra	Franjas de Moiré		Direção dos planos [Å]		β [rad]	M [Å]	Orientação	
	TEM [Å]	FFT [Å]	Silício	Estanho			Matriz	NCs
#1	4,9	4,8	Si(111)	β -Sn(020)	0,61	4,92	Si[011]	β -Sn[100]
	5,37	5,3	Si(111)	β -Sn(011)	0,53	5,45		
	5,66	5,62	Si(022)	β -Sn(020)	0	5,62		
#2	19,8	19,26	Si(111)	β -Sn(020)	0,14	19,1	Si[011]	β -Sn[100]
#3	5,16	4,92	Si(111)	β -Sn(020)	0,61	4,92	Si[011]	β -Sn[100]
	5,47	5,33	Si(111)	β -Sn(011)	0,53	5,45		
	6,26	5,91	Si(200)	β -Sn(011)	0,44	6,24		
#4	4,4	4,8	Si(111)	β -Sn(020)	0,61	4,92	Si[011]	β -Sn[100]
	5,09	4,91	Si(111)	β -Sn(011)	0,53	5,45		
	5,21	5,55	Si(200)	β -Sn(011)	0,44	6,24		

O quadro 4.1 apresenta as micrografias, as FFTs obtidas e as simulações das amostras citadas na tabela acima. Os pontos correspondentes aos contrastes de Moiré não são simulados pelo programa utilizado. No entanto, através das simulações podemos ver a viabilidade do casamento entre as direções das redes calculadas. Em preto está representada a rede do Si na direção [011] e em verde a simulação correspondente aos pontos da rede do β -Sn na direção [100]. Nem todos os pontos aqui são explicitados, podendo alguns ser difrações duplas ou artefatos de imagem.

A formação de nanopartículas de Sn em Si vem sendo estudada há muitos anos. O β -Sn tem como características a estrutura tetragonal e o caráter metálico. A outra fase mais provável é o α -Sn, com característica semicondutora de *gap* direto ($E_g = 0,1\text{eV}$) [Vnuk-1984]. O problema encontrado para formar a fase α -Sn é sua instabilidade térmica à temperatura ambiente [Raynor-1958]. O α -Sn até hoje foi obtido através de recozimentos ou resfriamentos de filmes depositados pela técnica de MBE. Os filmes são depositados sobre silício ou sobre InSb(111), onde o crescimento é realizado apenas com a deposição simples de Sn [Osaka-1994], ou com Sn e Si [Karim-2005], ou mais recentemente com Sn e Ge [Ragan-2005]. A deposição dupla é a que mais favorece a formação do α -Sn. No entanto, grande parte das

nanopartículas acaba apresentando a formação das duas fases no mesmo precipitado [Fyhn-1999].

Quadro 4.1: Micrografias com contraste de franjas de Moiré e simulações das estruturas de Sn e Si.

Amostras (TEM)	FFT (NCs)	Simulação
		
		
		
		

A técnica de implantação iônica usada neste trabalho teve como objetivo favorecer a formação da fase alfa. O parâmetro de rede do Si (5,43 Å) é um pouco menor que o parâmetro de rede do α -Sn (6,49 Å), e ambas estruturas são cúbicas como a do diamante. Assim, devido a tensões da rede do silício durante a formação do precipitado, a formação do α -Sn seria facilitada, como já proposto anteriormente por Fyhn *et al.* No entanto, os resultados apresentados indicam apenas a formação de nanopartículas na fase β -Sn com tamanho médio de 10,4 nm e dispersão de 2,5 nm quando o Sn foi implantado diretamente na matriz de Si recoberta com SiO₂.

Nanopartículas de PbSe

No caso das implantações de Pb e Se para obtenção do composto PbSe, foi realizado o mesmo padrão de investigação apresentado para o Sn. Além disso, para obter informação matriz ao sobre a formação de liga, também foram realizadas medidas espectrométricas por

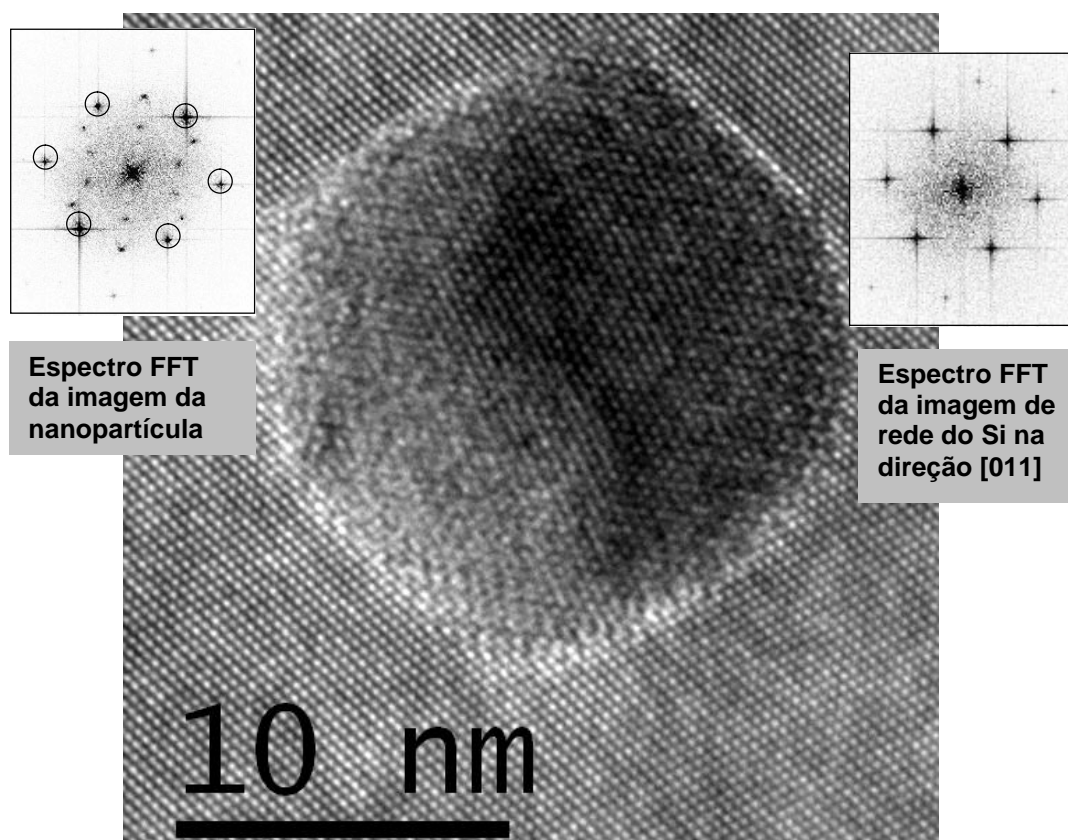


Figura 4.8 Imagem de rede mostrando um nanocristal de PbSe formado em uma amostra de SiO₂/Si com sistema de cavidades de He, implantada com Pb e Se a T_i = 350 °C e recozida a 1000 °C. Os destaques mostram o padrão de frequências obtido pela transformada de Fourier da imagem de rede do Si (detalhe à direita) e do nanocristal (detalhe à esquerda). Os pontos demarcados com um círculo correspondem aos das estruturas da rede do Si.

EDS. A Fig. 4.8 apresenta uma micrografia em alta resolução, onde se observa uma nanopartícula e a seu redor. O detalhe à esquerda mostra o espectro FFT obtido da nanopartícula. O detalhe à direita corresponde ao espectro FFT da rede do Si.

A Fig. 4.9 mostra uma simulação do padrão de difração da rede do Si na direção [011] (Fig. 4.9(a)), com os respectivos índices de Miller e o mesmo para o caso de um cristal de PbSe na direção [101] (Fig. 4.9(b)). A combinação dessas duas simulações aparece na Fig. 4.9(d) juntamente com o espectro FFT reproduzido na Fig. 4.9(c). Como se podem observar, os pontos simulados possibilitam descrever o espectro FFT exceto para os pontos destacados por círculos na Fig. 4.9(c). Isto indica que a estrutura da nanopartícula pode ser considerada como a do composto PbSe cúbico, descrito na base de dados de difração de pó [PDF] de acordo com a ficha 06-0354. Os únicos pontos que não foram descritos pela simulação são os pontos mais internos (destacados na Fig. 4.9(c)), que podem ser interpretados como uma componente do contraste de Moiré.

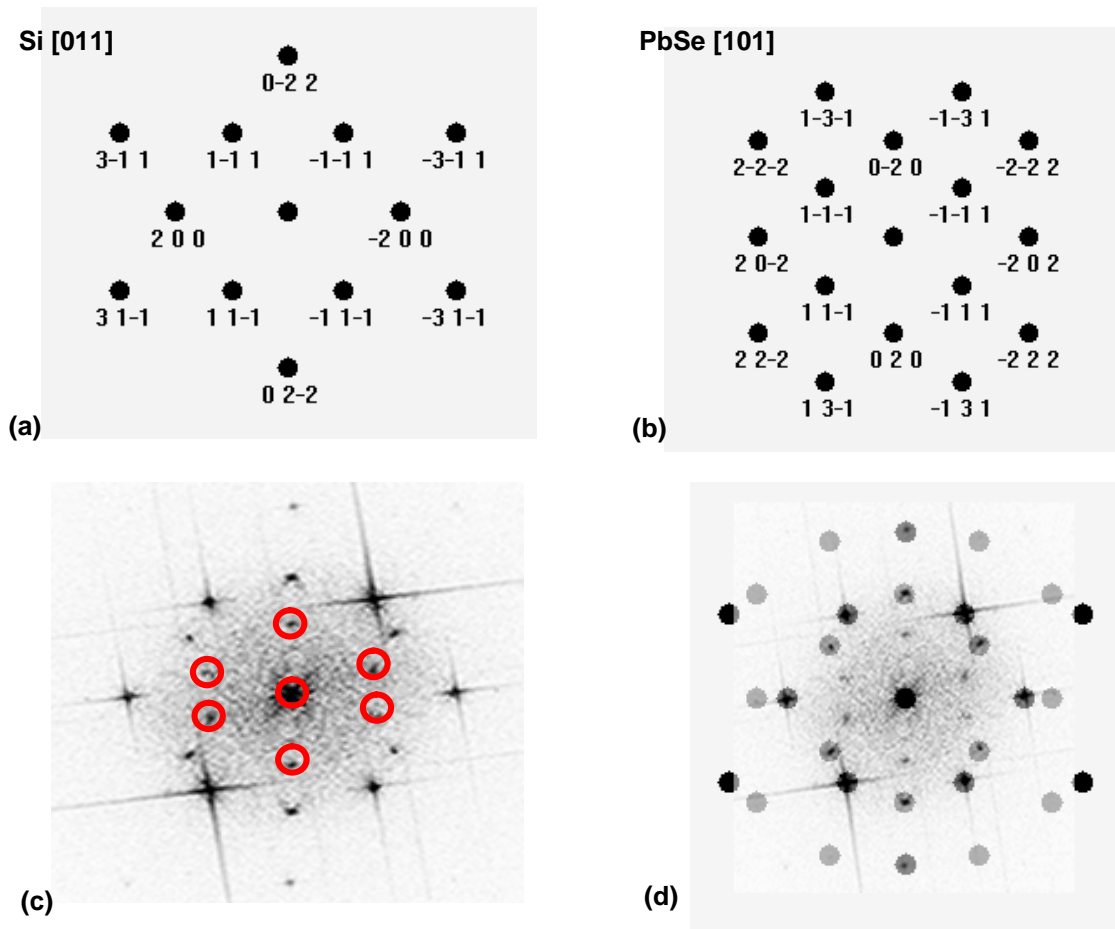


Figura 4.9: Simulações de padrão de difração para (a) Si na direção [011]; (b) PbSe na direção [101]; (c) espectro FFT e (d) padrão sobreposto das simulações em (a) e em (b) juntamente com o espectro FFT do sistema partícula-matriz.

Com base nos resultados obtidos acima foi realizada a análise das franjas para duas nanopartículas. Novamente, apresentamos os valores obtidos diretamente pela imagem de TEM, seguindo com o valor medido através da FFT e posteriormente com o valor calculado através da equação (6). Os valores obtidos, tanto o calculado como o medido, foram muito próximos não sendo a diferença entre eles superior a 7%.

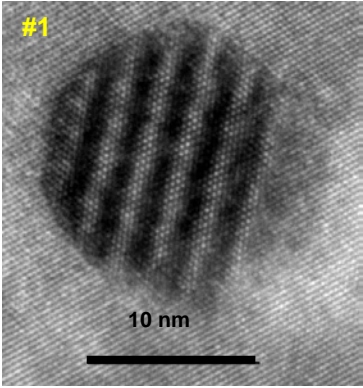
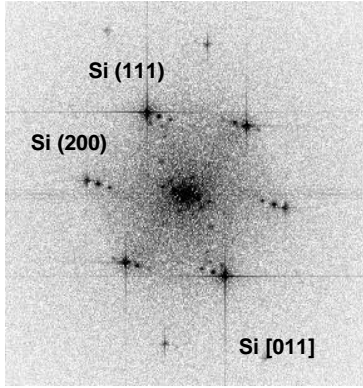
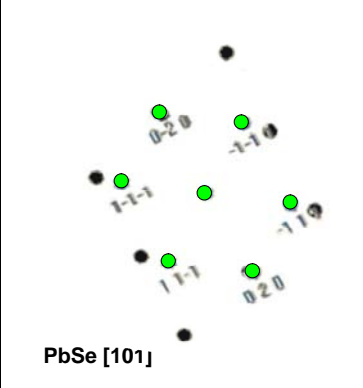
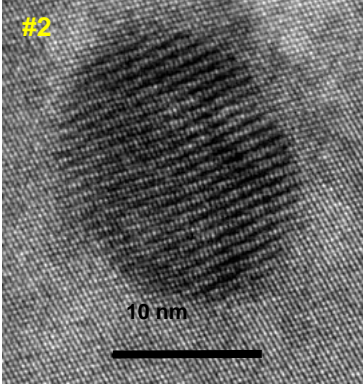
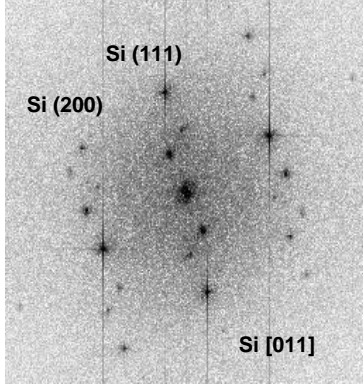
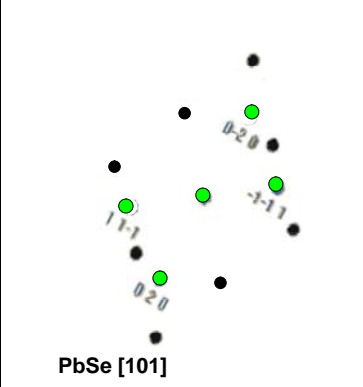
Tabela 4.5: Espaçamento entre franjas de Moiré e orientações das nanopartículas de PbSe na matriz

Amostra	Franjas de Moiré		Direção dos planos [Å]		β [rad]	D – [Å]	Orientação	
	TEM [Å]	FFT [Å]	Silício	PbSe-C			Matriz	NCs
#1	22,7	22,9	Si(111)	PbSe(111)	0,1	21,2	Si[011]	PbSe[101]
#2	8,0	7,97	Si(200)	PbSe(111)	0,32	7,45	Si[011]	PbSe[101]

O quadro 4.2 apresenta as micrografias, as FFTs obtidas e as simulações das amostras citadas na tabela 4.5. Através das simulações podemos ver que a estrutura do PbSe é a que melhor se encaixa à matriz, com a nanopartícula na direção [101] e o Si na direção [011]. Estes resultados vinculados aos dados obtidos por EDS (ver Fig. 3.39) confirmam que desenvolvemos um processo de formação de nanopartículas de PbSe que são semicondutores compostos de *gap* direto e se apresentam integrados à matriz do Si.

O composto PbSe, quando em volume, é um semicondutor de *gap* direto (0,28 eV). Estudos relacionados com a física de nanopartículas vêm mostrando que esse composto é capaz de gerar múltiplos éxcitons (pares elétron-lacuna). Isto é, a partir de um único fóton dois ou mais éxcitons podem ser gerados. As nanopartículas, por serem menores que o material em volume, acabam criando bandas intermediárias que beneficiam o aproveitamento dos chamados elétrons-quentes. Esses elétrons ao decaírem geram, através de ionizações por impacto, éxcitons, que por sua vez, ao decaírem podem causar novas ionizações e gerar mais éxcitons. O número de éxcitons gerados a partir de um único fóton depende da energia do fóton incidente, do espaçamento entre bandas e do tempo de recombinação dos mesmos. As nanopartículas de PbSe têm sido formadas em soluções químicas [Klimov-2006], onde geralmente o PbSe cresce em cima de uma semente, gerando uma heteroestrutura do tipo caroço-casca. Modelos quânticos da estrutura do PbSe têm sido propostos. Entre eles os principais são o método $k \cdot p$ [Ellingson-2005] e o método do pseudopotencial [An-2006].

Quadro 4.2: Micrografias com contraste de franjas de Moiré e simulações das estruturas de PbSe e Si.

Amostras (P-TEM)	FFT (NCs)	Simulação
 <p>#1</p> <p>10 nm</p>	 <p>Si (111)</p> <p>Si (200)</p> <p>Si [011]</p>	 <p>PbSe [101]</p>
 <p>#2</p> <p>10 nm</p>	 <p>Si (111)</p> <p>Si (200)</p> <p>Si [011]</p>	 <p>PbSe [101]</p>

Concluimos, portanto, que a implantação iônica possibilita a síntese de nanocristais compostos dentro da matriz de Si, particularmente para o caso do PbSe. Os nanocristais assim formados apresentam características estruturais semelhantes às previstas pelo diagrama de fases em condições de equilíbrio termodinâmico.

4.3.4 – Efeito das bolhas ou cavidades nas nanopartículas

Cavidades são amplamente utilizadas no processo de confecção de dispositivos semicondutores para aprisionar impurezas presentes na matriz de Si [Myers-2000]. Essas, uma vez formadas são estáveis, podendo ser aquecidas a temperaturas superiores a 1250 °C e por tempos bem longos (5h) [Raineri-2000]. Assim, investigamos o comportamento das nanopartículas com as bolhas ou cavidades previamente formadas na matriz de Si revestida com SiO₂.

Como primeira observação, vimos que os precipitados de Sn a temperaturas entre 350 e 800 °C não são influenciados pelo sistema de bolhas, formando-se preferencialmente nas discordâncias presentes na matriz de Si (ver seção 4.3.2). A temperaturas mais elevadas (≥ 900 °C) os precipitados presentes nas discordâncias são dissolvidos e começam a nuclear dentro das bolhas ou cavidades. A temperatura obtida como ótima nesse trabalho para a formação de nanopartículas foi a de 1000 °C, independentemente do substrato. O esquema apresentado na Fig. 4.6 foi baseado nas imagens de TEM das amostras depositadas com Sn e recozidas a 1000 °C na matriz de SiO₂/Si pura (Fig. 3.27), com sistema de bolhas (Fig. 3.32) e com sistema de cavidades (Fig. 3.35). A formação das nanopartículas ocorre pelo fato da concentração de Sn no Si estar acima do limite de solubilidade sólida, que acaba fazendo com que o mesmo precipite quando tratado termicamente. A Fig. 4.6(a) representa as nanopartículas de Sn formadas nas amostras de SiO₂/Si, sem bolhas ou cavidades. Essas nanopartículas obtiveram uma larga distribuição em profundidade, nucleando segundo o perfil de implantação.

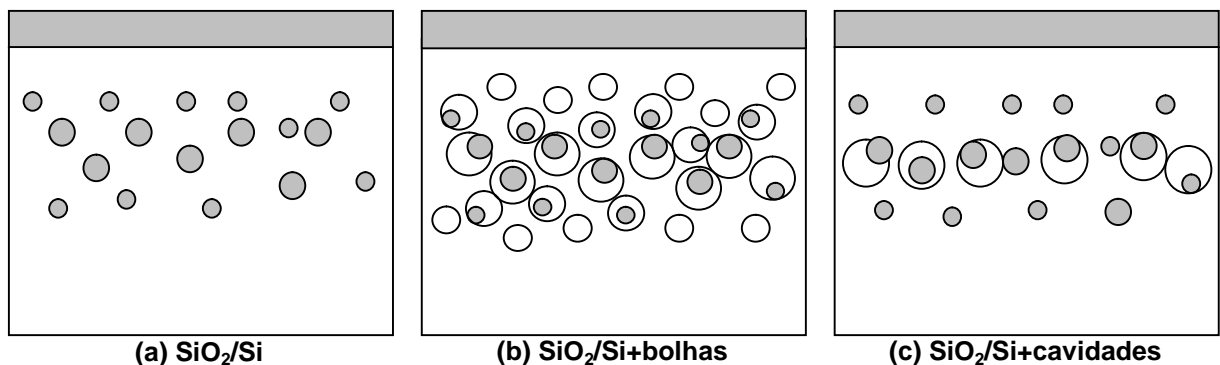


Figura 4.6: Esquema das observações realizadas nas imagens de TEM para diferentes substratos implantados com Sn e posteriormente recozidos à temperatura de 1000 °C. (a) SiO₂/Si puro, (b) SiO₂/Si com sistema de bolhas de Ne e (c) SiO₂/Si com sistema de cavidades.

A Fig. 4.6(b) mostra como as nanopartículas são influenciadas pelo sistema de bolhas. O sistema de bolhas de Ne apresenta uma larga distribuição em profundidade que acaba por cobrir toda a região implantada com Sn. As bolhas, devido ao seu efeito de aprisionamento, atuam na formação dos precipitados como centro nucleador de nanopartículas. Os precipitados de Sn acabam se formando dentro das bolhas, porém sem ocupá-las completamente, devido à presença do Ne. A distribuição em profundidade e o tamanho dos precipitados (Fig. 3.28) são dependentes deste tipo de sistema, onde se observa um confinamento dos precipitados de Sn a uma camada menor da observada em uma amostra sem bolhas.

Quanto ao caso das cavidades induzidas por He (Fig. 4.6(c)), as nanopartículas não tiveram grande interação com as mesmas. A distribuição em profundidade praticamente não sofreu alteração quando comparada com a amostra sem cavidades (Fig. 4.6(a)). Embora se esperasse que as cavidades, por não conterem gás em seu interior, pudessem aprisionar todo o conteúdo de Sn da matriz, isso não ocorreu. As nanopartículas se formaram tanto no interior das cavidades como fora delas. Os precipitados formados no interior das cavidades não ocuparam completamente o volume livre mantendo o mesmo padrão observado sem a presença de bolhas. Tal observação indica que, no caso dos precipitados de Sn, existe outro fator que impede a formação completa do precipitado no interior da cavidade. Metais do grupo VIII B, quando implantados em sistema de cavidades ou discordâncias, apresentam uma certa preferência pelas discordâncias por essas possuírem no Si ligações livres mais próximas, que facilitam a formação de um precipitado de, por exemplo, Pd. Quando um elemento, para formar um siliceto, necessita de menos ligações livres, esse provavelmente acaba precipitando em uma cavidade [Brett-2006]. O Sn não forma siliceto e também não compete com o gás existente no interior de cavidades, já que as mesmas se encontram vazias. Acreditamos que exista algo relacionado à natureza das ligações do Sn na interface cavidade-matriz que ainda não está totalmente esclarecida.

As nanopartículas de PbSe seguem praticamente o mesmo padrão de distribuição apresentado pelas nanopartículas de Sn confeccionadas dentro da matriz de SiO₂/Si. Isto é, os precipitados são formados independentemente da presença ou não de cavidades ou bolhas. A diferença neste caso ocorre pela presença de gás no interior das bolhas. As nanopartículas formadas no interior das bolhas de Ne ficaram na interface formando um tipo de casca (Fig. 3.40). No caso do sistema de cavidades as nanopartículas de PbSe formadas ocuparam praticamente todo o volume livre (Fig. 3.41) dentro das cavidades. No entanto a formação de precipitados também ocorreu distribuída pela matriz.

Bolhas, quando crescem, provocam um estresse na rede de silício que é dependente do tipo de gás [Souza-2000]. Para gases inertes como o Ne o estresse provocado pelo gás no interior da bolha é positivo, enquanto o gás que reage com a matriz gera um estresse negativo. Para tanto, o Ne sem reagir impede que o Pb e o Se entrem na bolha; já a ausência de gás na cavidade induzida pelo He, além de aprisionar as impurezas, acaba por aglomerá-las favorecendo a formação do composto.

Bolhas ou cavidades são centros nucleadores de nanopartículas e, aparentemente, possuem um certo alcance frente ao efeito de aprisionamento. As bolhas de Ne apresentaram

um efeito de confinamento da região dos precipitados, mesmo não estando totalmente preenchidas. No caso do sistema de cavidades, mesmo com o efeito de aprisionamento observado, este não foi suficiente para confinar as nanopartículas em uma camada bem definida. Ambos os efeitos foram evidenciados para o Sn e para as implantações de Pb e Se.

Assim, nossos resultados demonstram que a formação de nanopartículas independe do tipo de substrato (Si sem defeitos, Si com bolhas e Si com cavidades) no qual o Sn ou o Pb e Se foram implantados.

Capítulo 5 – Conclusões e perspectivas

Esse trabalho teve como objetivo estudar a formação de sistemas de nanopartículas em substratos de Si cristalino. Inicialmente estudou-se a formação de nanopartículas de Sn, explorada como caso modelo para situações mais complexas. Em uma segunda etapa estudamos a formação de nanopartículas de PbSe. A integração deste tipo de sistema é de potencial interesse no sentido de expandir sua funcionalidade de forma integrada com a tecnologia do Si. Foram considerados três tipos de substratos: Si(100) sem defeitos, Si(100) contendo uma distribuição de bolhas de Ne e Si(100) contendo cavidades vazias induzidas pela implantação de He.

A implantação de íons pesados como Sn, o Pb e Se tende a causar amorfização da estrutura cristalina do alvo de Si(100). O estudo demonstrou que a formação de nanopartículas associada com o processo de recristalização de fase sólida é deletéria e causa significativas perdas de material implantado, bem como crescimento anômalo de bolhas.

Além do efeito de amorfização, demonstrou-se que, durante a implantação de íons metálicos, também ocorre uma decomposição de bolhas ou cavidades. Esse é um fenômeno interessante que tem sido estudado como forma de controlar a distribuição em tamanho de sistemas de nanopartículas. As nossas observações para o caso de bolhas e cavidades contradiz alguns conceitos sobre os mecanismos do processo de decomposição. Contudo, ainda sustentamos uma interpretação baseada em modificação do potencial químico no entorno das cavidades, que pode ser descrito em termos de um processo de *Ostwald Ripening Inverso*.

Elementos como Sn, Pb e Se são bem pouco solúveis em Si. Espera-se, portanto, que os mesmos acarretem a formação de nanopartículas dispersas de uma segunda fase pura ou seja, sem reagir com o Si. Neste sentido, os resultados obtidos são interessantes. Primeiro, no caso do Sn, apresentamos evidências da formação de estruturas nanoscópicas de alta estabilidade térmica, afetando o processo de nucleação e formação das fases usuais para sistemas massivos: α -Sn (semicondutora) ou β -Sn (metálica). Além disso, através de recozimentos em temperaturas mais altas (900 e 1000 °C), obtivemos a formação preferencial da fase β -Sn com tamanho médio da ordem de 10,4 nm, e não de ligas Sn-Si ou da fase α -Sn que podem ser obtidas através de processos de não equilíbrio como a co-deposição por epitaxia de feixe molecular. Por outro lado, no caso da co-implantação com íons de Pb^+ e Se^+ ,

os resultados mostram ser possível formar sistemas dispersos de nanopartículas de PbSe com estequiometria e estruturas previstas em diagramas de equilíbrio para sistemas massivos. Os precipitados de PbSe obtidos apresentam uma estrutura cúbica, com tamanho médio de 9,8 nm e com estequiometria próxima a 1:1, bem como relações de epitaxia com a matriz. Por fim, demonstramos que a presença de cavidades e bolhas, apesar de influenciar na distribuição em tamanho das nanopartículas, não representa uma vantagem específica como centro de segregação e nucleação preferencial de impurezas no Si. Em sistemas contendo bolhas de Ne, praticamente todas nanopartículas encontram-se associadas com as bolhas. Entretanto, a fração de volume ocupada pelas nanopartículas é relativamente pequena, sendo isto considerado um efeito deletério por causar aumento de volume livre na matriz. Este comportamento foi relacionado com o fato de que o Ne, nas temperaturas de recozimento $T \leq 1000$ °C, sempre permanece dentro do Si. As cavidades induzidas pela implantação de He pouco influenciaram no sistema de nanopartículas. Isto pode ter ocorrido pelo fato das cavidades estarem concentradas numa camada muito fina comparativamente à dispersão dos elementos implantados. Isso contradiz conceitos da literatura referentes ao aprisionamento de impurezas, bolhas ou cavidades, usualmente considerados como técnicas para purificação de matriz, e aplicados na confecção de dispositivos microeletrônicos e fotovoltaicos.

Finalmente, este trabalho demonstra que é possível sintetizar sistemas de nanopartículas funcionais em substrato de Si cristalino, sem que as mesmas contenham o Si. Em princípio, isto expande o conjunto de possibilidades de escolha de elementos, tendo como principal restrição a necessidade de que estes sejam de baixa solubilidade. No caso das nanopartículas de PbSe, existe interesse relacionado a aplicações optoeletrônicas e fotovoltaicas. Em particular, estas nanopartículas apresentam a propriedade de geração de múltiplos éxcitons através da absorção de um único fóton, fato que pode aumentar significativamente a eficiência de células solares. Assim, o trabalho abre novas perspectivas de estudo. Em uma primeira etapa, pretende-se estudar o processo de multiplicação de portadores, para o qual existem muitas questões em aberto, sobretudo devido à influência de efeitos de interface. Em uma segunda etapa, este estudo deverá ser expandido para novos sistemas de nanopartículas tais como CdSe, PbS e CdS. Além disso, ainda temos em aberto o desafio de obter um maior controle da dispersão em tamanho das nanopartículas. Neste sentido, os efeitos de decomposição através da irradiação iônica introduzem uma perspectiva concreta de estudo.

Referências

AN, J. M.; FRANCESCHETTI, A.; DUDIY, S. V.; ZUNGER, A. The Peculiar Electronic Structure of PbSe Quantum Dots. *Nano Letters*, Washington, v. 6, n. 12, p. 2728-2735, Dec. 2006.

ARSLAN, I.; YATES, T. J. V.; BROWNING, N. D.; MIDGLEY, P. A. Embedded Nanostructures Revealed in Three Dimensions. *Science*, Washington, v. 309, n. 5744, p. 2195-2198, Sept. 2005.

ATWATER, H. A.; BROWN, W. L. Grain-Boundary Mediated Amorphization in Silicon during Ion Irradiation. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 56, n. 1, p. 30-32, Jan. 1990.

BATTAGLIA, A.; COFFA, S.; PRIOLO, F.; SPINELLA, C. Defect Accumulation during Ion Irradiation of Crystalline Si Probed by in-situ Conductivity Measurements. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 65, n. 3, p. 306-308, July 1994.

BRETT, D. A.; LLEWELLYN, D. J.; RIDGWAY, M. C. Trapping of Pd, Au, and Cu by Implantation-Induced Nanocavities and Dislocations in Si. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 88, n. 22, 222107 3p., May 2006.

BRUEL, M. Application of Hydrogen Ion Beams to Silicon on Insulator Material Technology. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 108, n. 3, p. 313-319, Feb. 1996.

BUONASSISI, T.; ISTRATOV, A. A.; PETERS, S.; BALLIF, C.; ISENBERG, J.; RIEPE, S.; WARTA, W.; SCHINDLER, R.; WILLEKE, G.; CAI, Z.; LAI, B.; WEBER, E. R. Impact of Metal Silicide Precipitate Dissolution during Rapid Thermal Processing of Multicrystalline Silicon Solar Cells. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 87, n. 12, 121918 3p., Sept. 2005.

CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CRECELIUS, G.; RADERMACHER, K.; DIEKER, Ch.; MESTERS, S. Beam-Induced Phase-Transformations and Self Annealing in As-Implanted Iron Silicides. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 91, n. 1/4, p. 50-55, Oct. 1995.

CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.

COOK, R.; HARRIS, H. Nano-Microscopy with Jmol. Disponível em: <<http://newton.umsl.edu/run//nano/jmoltest.html>>. Acesso em: 6 jan. 2009.

CUSTER, J. S.; THOMPSON, M. O.; JACOBSON, D. C.; POATE, J. M.; ROORDA, S.; SINKE, W. C.; SPAECEN, F. Density of Amorphous Si. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 64, n. 4, p. 437-439, Jan. 1994.

DOOLITTLE, L. R. Algorithms for the Rapid Simulation of Rutherford Backscattering Spectra. *Nuclear Instruments Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 9, n. 3, p. 344-351, June 1985.

ELLINGSON, R. J.; BEARD, M. C.; JOHNSON, J. C.; YU, P. R.; MICIC, O. I.; NOZIK, A. K.; SHABAEV, A.; EFROS, A. L. Highly Efficient Multiple Exciton Generation in Colloidal PbSe and PbS Quantum Dots. *Nano Letters*, Washington, v. 5, n. 5, p. 865-871, May 2005.

FARRELL, H. H.; VAN SICLEN, C. D. Binding Energy, Vapor Pressure, and Melting Point of Semiconductor Nanoparticles. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Melville, v. 25, n. 4, p. 1441-1447, July/Aug. 2007.

FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W.; PICRAUX, S. T. *Materials Analysis by Ion Channeling*. New York: Academic Press, 1982.

FICHTNER, P. F. P.; KASCHNY, J. R.; YANKOV, R. A.; MUCKLICH, A.; KREISSIG, U.; SKORUPA, W. Overpressurized Bubbles Versus Voids Formed in Helium Implanted and Annealed Silicon. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 70, n. 6, p. 732-734, Feb. 1997.

FICHTNER, P. F. P.; BEHAR, M.; KASCHNY, J. R.; PEEVA, A.; KOEGLER, R.; SKORUPA, W. Copper Gettering at Half the Projected Ion Range Induced by Low-Energy Channeling He Implantation into Silicon. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 77, n. 7, p. 972-974, Aug. 2000.

FISCHMEISTER, H.; GRIMVALL, G. Ostwald Ripening: a survey. In: KUCZYNSKI, G. C. (Ed.). *Sintering and Related Phenomena*. London: Plenum, 1973. p. 119-149.

FULTZ, B.; HOWE, J. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Berlin: Springer-Verlag, 2002.

FYHN, M. F.; CHEVALLIER, J.; LARSEN, A. N.; FEIDENHANS, R.; SEIBT, M. Alpha-Sn and Beta-Sn Precipitates in Annealed Epitaxial Si_{0,95}Sn_{0,05}. *Physics Review B*, Melville, v. 60, n. 8, p. 5770-5777, Aug. 1999.

GARRIDO, B.; LÓPEZ, M.; PÉREZ-RODRIGUEZ, A.; GARCIA, C.; PELLEGRINO, P.; FERRÉ, R.; MORENO, J. A.; MORANTE, J. R.; BONAFOS, C.; CARRABDA, M.; CLAVERIE, A.; DE LA TORRE, J.; SOUIFI, A. Optical and Electrical Properties of Si-Nanocrystals Ion Beam Synthesized in SiO₂. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 216, p. 213-221, Feb. 2004.

GANDY, A. S.; DONNELLY, S. E.; BEAUFORT, M. F.; OLIVIERO, E.; FICHTNER, P. F. P. The Interaction of Cavities in Silicon with Moving Amorphous-Crystalline Interfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 257, n. 1/2, p. 177-180, Apr. 2007.

GOLDBERG, R. D.; WILLIAMS, J. S.; ELLIMAN, R. G. Preferential Amorphization at Extended Defects of Self-Ion-Irradiated Silicon. *Physical Review Letters*, Melville, v. 82, n. 4, p. 771-774, Jan. 1999.

GOSS J. P.; EBERLEIN, T. A. G.; JONES, R.; PINHO, N.; BLUMENAU, A. T.; FRAUENHEIM, T.; BRIDDON, P. R.; OBERG, S. Planar Interstitial Aggregates in Si. *Journal of Physics: condensed matter*, Bristol, v. 14, n. 48, p. 12843-12853, Dec. 2002.

GOSS, J. P.; BRIDDON, P. R.; JONES, R. Calculated Properties of a {113} Planar Vacancy Aggregate in Si. *Journal of Physics: condensed matter*, Bristol, v. 16, n. 20, p. 3311-3318, May 2004.

HACKBARTH, T.; HERZOG, H. J.; RINALDI, F.; SOARES, T.; HOLLANDER, B.; MANTL, S.; LUYSBERG, M.; FICHTNER, P. F. P. High Frequency n-Type MODFETs on Ultra-Thin Virtual SiGe Substrates. *Solid-State Electronics*, Oxford, v. 47, n. 7, p. 1179-1182, July 2003.

HEINIG, K. H.; MULLER, T.; SCHMIDT, B.; STROBEL, M.; MOLLER, W. Interfaces under Ion Irradiation: growth and taming of nanostructures. *Applied Physics A*, New York, v. 77, n. 1, p. 17-25, June 2003.

HIPP, W.; KARL, H.; GROßHANS, I.; STRITZKER, B. Quantum Confinement in CdSe-Nanocrystallites Synthesized by Ion Implantation. *Materials Science and Engineering B*, Lausanne, v. 101, n. 1/3, p. 318-323, Aug. 2003.

HIRSCH, P. B.; HOWIE, A.; NICHOLSEN, R. B.; PASHLEY, D. W.; WHELAN, M. J. *Electron Microscopy of Thin Crystals*. New York: Krieger Publishing, 1997.

HOLLÄNDER, B.; LENK, St.; MANTL, S.; TRINKAUS, H.; KIRCH, D.; LUYSBERG, M.; HACKBARTH, T.; HERZOG, H. J.; FICHTNER, P. F. P. Strain Relaxation of Pseudomorphic Si_{1-x}Gex/Si(100) Heterostructures after Hydrogen or Helium Ion Implantation for Virtual Substrate Fabrication. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 175/177, p. 357-367, Apr. 2001.

HULTGREN, R.; DESAI, P. D.; HAWKINS, D. T.; GLEISER, M.; KELLY, K. K.; WAGMAN, D. D. *The Thermodynamic Properties of the Elements*. Metals Park: American Society for Metals, 1973.

JAEGER, R. C. *Introduction to Microelectronic Fabrication*. Reading: Addison-Wesley, 1993. (Modular Series on Solid State Devices, v. 5).

JENKINS, M. L.; KIRK, M. A. *Characterization of Radiation Damage by Transmission Electron Microcopy*. London: Institute of Physics Publishing, 2001.

JOSHI, K.; KANHERE, D. G.; BLUNDELL, S. A. Thermodynamics of Tin Clusters. *Physical Review B*, Melville, v. 67, n. 23, 235413 8p., June 2003.

KALITZOVA, M.; PEEVA, A.; IGNATOVA, V.; LEBEDEV, O. I.; ZOLLO, G.; VITALI, G. Ion Beam Synthesis of Te and Bi Nanoclusters in Silicon: the effect of post-implantation high frequency electromagnetic field. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 242, n. 1/2, p. 209-213. Jan. 2006.

KAMINS, T. I.; MEDEIROS-RIBEIRO, G.; OHLBERG, D. A. A.; WILLIAMS, R. S. Annealing of Phosphorus-Doped Ge Islands on Si(001). *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 95, n. 3, p. 1562-1567, Feb. 2004.

KARIM, A.; HANSSON, G. V.; NI, W. - X; HOLTZ, P. O.; LARSSON, M.; ATWATER, H. A. Photoluminescence Studies of Sn Quantum Dots in Si Grown by MBE. *Optical Materials*, Amsterdam, v. 27, n. 5, p. 836-840, Feb. 2005.

KASCHNY, J. R.; FICHTNER, P. F. P.; MUECKLICH, A.; KREISSIG, U.; YANKOV, R. A.; SKORUPA, W. Helium Bubbles in Silicon: study of the residual helium content using elastic recoil detection analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 136/138, p. 583-586. Mar. 1998.

KAUKONEN, M.; JONES, R.; OBERG, S.; BRIDDON, P. R. Tin-Vacancy Complexes in Silicon. *Physical Review B*, Melville, v. 64, n. 24, 245213 9p., Dec. 2001.

KREMER, F.; LOPES, J. M. J.; ZAWISLAK, F. C.; FICHTNER, P. F. P. Low Temperature Aging Effects on the Formation of Sn Nanoclusters in SiO₂/Si Films and Interfaces. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 91, n. 8, 083102 3p., Aug. 2007.

KLIMOV, I. V. Mechanisms for Photogeneration and Recombination of Multiexcitons in Semiconductor Nanocrystals: Implications for lasing and solar energy conversion. *Journal of Physical Chemistry B*, Washington, v. 110, n. 34, p. 16827-16845, Aug. 2006.

KRINGHOJ, P.; LARSEN, A. N. Anomalous Diffusion of Tin in Silicon. *Physical Review B*, Melville, v. 56, n. 11, p. 6396-6399, Sept. 1997.

LEE, W. E.; PELLIS, G. P.; JENKINS, M. L. A TEM Study of Heavy-Ion Irradiation Damage in Alpha-Al₂O₃ with and without Helium Doping. *Journal of Nuclear Materials*, Amsterdam, v. 123, n. 1/3, p. 1393-1397, May 1984.

LOPES, J. M. J.; ZAWISLAK, F. C.; BEHAR, M.; FICHTNER, P. F. P.; REBOHLE, L.; SKORUPA, W. Cluster Coarsening and Luminescence Emission Intensity of Ge Nanoclusters in SiO₂ Layers. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 94, n. 9, p. 6059-6064, Nov. 2003.

LOPES, J. M. J.; ZAWISLAK, F. C.; FICHTNER, P. F. P.; PAPALÉO, R. M.; LOVEY, F. C.; CONDÓ, A. M.; TOLLEY, A. J. Formation of Epitaxial Beta-Sn Islands at the Interface of SiO₂/Si Layers Implanted with Sn Ions. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 86, n. 19, 191914 3p., May 2005.

MELDRUM, A.; ZUHR, R. A.; SONDER, E.; BUDAI, J. D.; WHITE, C. W.; BOATNER, L. A.; EWING, R. C.; HENDERSON, D. O. Formation of Oriented Particles in an Amorphous Host: ZnS nanocrystals in silicon. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 74, n. 5, p. 697-699, Feb. 1998.

MÖRSCHBÄCHER, M. J. *Relaxação Estrutural de Camadas Pseudomórficas de SiGe/Si(100) Induzida pela Implantação Iônica de He ou Si e Tratamento Térmico*. 2005. 134f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

MYERS, S. M.; PETERSEN, G. A.; SEAGER, C. H. Binding of Cobalt and Iron to Cavities in Silicon. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 80, n. 7, p. 3717-3726, Oct. 1996.

MYERS, S. M.; SEIBT, M.; SCHRÖTER, W. Mechanisms of Transition-Metal gettering in Silicon. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 88, n. 7, p. 3795-3819, Oct. 2000.

NAKAMURA, Y.; SUZUKI, R.; UMENO, M.; CHO, S.; TANAKA, N.; ICHIKAWA, M. Observation of the Quantum-Confinement Effect in Individual Beta-FeSi₂ Nanoislands Epitaxially Grown on Si(111) Surfaces using Scanning Tunneling Spectroscopy. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 89, n. 12, 123104 3p., Sept. 2006.

NASTASI, M.; MAYER, J. W. Thermodynamics and Kinetics of Phase-Transformations Induced by Ion Irradiation. *Materials Science Reports*, Lausanne, v. 6, n. 1, p. 1-51, Feb. 1991.

NIELSEN, B. B.; ANDERSEN, J. U. Beam-Induced Annealing of Defects in Silicon after Light-Ion Implantation at 30-K. *Physical Review B*, Woodbury, v. 35, n. 6, p.2732-2739, Feb. 1987.

NORTON, M. G.; FLEISCHER, E. L.; HERTL, W.; CARTER, C. B.; MAYER, J. W. Transmission-Electron Microscopy Study of Ion-Beam Implanted Single-Crystal Ceramics. *Nuclear Instruments Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 59/60, p. 1215-1218, July 1991. pt. 2.

NOZIK, A. J. Exciton Multiplication and Relaxation Dynamics in Quantum Dots: applications to ultrahigh-efficiency solar photon conversion. *Inorganic Chemistry*, Washington, v. 44, n. 20, p. 6893-6899, Oct. 2005.

OLESINSKI, R. W.; ABBASCHIAN, G. J. Si-Sn (Silicon-Tin). In: MASSALSKI, T. B. et al. (Eds.). *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2. ed. Materials Park: ASM International, 1990. v. 3, p. 3361.

OLIVIERO, E.; PERIPOLLI, S.; FICHTNER, P. F. P.; AMARAL, L. Characterization of Neon Implantation Damage in Silicon. *Materials Science and Engineering B*, Lausanne, v. 112, n. 2/3, p. 111-115, Sept. 2004.

OLIVIERO, E.; PERIPOLLI, S.; AMARAL, L.; FICHTNER, P. F. P.; BEAUFORT, M. F.; -BARBOT, J. F.; DONNELLY, S. E. Damage Accumulation in Neon Implanted Silicon. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 100, n. 4, 043505 10p., Aug. 2006.

OSAKA, T.; OMI, H.; YAMAMOTO, K.; OHTAKE, A. Surface Phase-Transition and Interface Interaction in the Alpha-Sn/InSb(111) System. *Physical Review B*, Woodbury, v. 50, n. 11, p. 7567-7572, Sept. 1994.

PARTYKA, P.; ZHONG, Y.; NORDLUND, K.; AVERBACK, R. S.; ROBINSON, I. M.; EHRHART, P. Grazing Incidence Diffuse X-Ray Scattering Investigation of the Properties of Irradiation-Induced Point Defects in Silicon. *Physical Review B*, Melville, v. 64, n. 23, 235207 9p., Dec. 2001.

PELAZ, L.; MARQUÉS, L. A.; BARBOLLA, J. Ion-Beam-Induced Amorphization and Recrystallization in Silicon. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 96, n. 11, p. 5947-5976, Dec. 2004.

PERIPOLLI, S.; OLIVIERO, E.; FICHTNER, P. F. P.; VASCONCELLOS, M. A. Z.; AMARAL, L. Characterization of Neon Cavity in Silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 242, n. 1/2, p. 494-497, Jan. 2006.

PERIPOLLI, S.; AMARAL, L.; OLIVIERO, E.; DAVID, M. L.; BEAUFORT, M. F.; BARBOT, J. F.; PICHON, L.; DROUET, M.; FICHTNER, P. F. P.; DONNELLY, S. E. Formation of Neon Induced Cavities in Silicon by Plasma based Ion Implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 249, p. 193-195, Aug. 2006.

PERIPOLLI, S. *Caracterização da Implantação de Ne em Si(100)*. 2007. 146f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

PIETRYGA, J. M.; SCHALLER, R. D.; WERDER, D.; STEWART, M. H.; KLIMOV, V. I.; HOLLINGSWORTH, J. A. Pushing the Band Gap Envelope: mid-infrared emitting colloidal PbSe quantum dots. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 126, n. 38, p. 11752-11753, Sept. 2004.

POWDER DIFFRACTION FILE. Pennsylvania: International Centre for Diffraction Data, v. 1-45, 1985-1995.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 2. ed. London: Chapman & Hall, 1992.

RAGAN, R.; ATWATER, H. A. Diamond Cubic Sn-rich Nanocrystals: synthesis, microstructure and optical properties. *Applied Physics A*, New York, v. 80, n. 6, p. 1335-1338, Mar. 2005.

RAINERI, V.; COFFA, S.; SZILÁGYI, E.; GYULAI, J.; RIMINI, E. He-Vacancy Interactions in Si and their Influence on Bubble Formation and Evolution. *Physical Review B*, Melville, v. 61, n. 2, p. 937-945, Jan. 2000.

RAYNOR, G. V.; SMITH, R. W. The Transition Temperature of the Transition between Grey and White Tin. *Proceedings of the Royal Society of London A*, London, v. 244, n. 1236, p. 101-109, Feb. 1958.

REBOHLE, L.; VON BORANY, J.; FRÖB, H.; SKORUPA, W. Blue Photo- and Electroluminescence of Silicon Dioxide Layers Ion-Implanted with Group IV Elements. *Applied Physics B*, New York, v. 71, n. 2, p. 131-151, Aug. 2000.

REISS, S.; HEINIG, K.-H.; Computer Simulation of Mechanisms of the SIMOX Process. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 102, n. 1/4, p. 256-260, Aug. 1995.

RIZZA, G.; RAMJAUNY, Y.; GACOIN, T.; VIEILLE, L.; HENRY, S. Chemically Synthesized Gold Nanoparticles Embedded in a SiO₂ Matrix: a model system to give insights into nucleation and growth under irradiation. *Physical Review B*, Melville, v. 76, n. 24, p. 245414 9p., Dec. 2007.

RUAULT, M. O.; RIDGWAY, M. C.; FORTUNA, F.; BERNAS, H.; WILLIAMS, J. S. Shrinkage Mechanism of Nanocavities in Amorphous Si under Ion Irradiation: an in situ study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 206, p. 912-915, May 2003.

SCHULLER, B.; CARIUS, R.; MANTL, S. Optical and Structural Properties of Beta-FeSi₂ Precipitate Layers in Silicon. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 94, n. 1, p. 207-211, July 2003.

SCHALLER, R. D.; SYKORA, M.; PIETRIGA, J. M.; KLIMOV, V. I. Seven Excitons at a Cost of One: redefining the limits for conversion efficiency of photons into charge carriers. *Nano Letters*, Washington, v. 6, n. 3, p. 424-429, Mar. 2006.

SILVA, D. L. da. *Formação e Estabilidade Térmica de Nanocavidades Produzidas pela Implantação de He em Si*. 2004. 135f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

SILVA, D. L. da; FICHTNER, P. F. P.; BEHAR, M.; PEEVA, A.; KOEGLER, R.; SKORUPA, W. Implantation Temperature Dependence of He Bubble Formation in Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 190, p. 756-760, May 2002.

SILVA, D. L. da; FICHTNER, P. F. P.; PEEVA, A.; BEHAR, M.; KOEGLER, R.; SKORUPA, W. The Effects of Implantation Temperature on He Bubble Formation in Silicon.

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Amsterdam, v. 175/177, p. 335-339, Apr. 2001.

SOUZA, J. P. de; AMARAL, L.; FICHTNER, P. F. P. Recrystallization Behaviour of Silicon Implanted with Iron. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 71, n. 11, p. 5423-5426, June 1992.

SOUZA, J. P. de; SUPRUN-BELEVICH, Y.; BOUDINOV, H.; CIMA, C. A. Damage Accumulation in Si Crystal during Ion Implantation at Elevated Temperatures: evidence of chemical effects. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 82, n. 12, p. 8385-8388, June 2000.

STUMPEL, H.; VORDERWULBECKE, M.; MIMKES, J. Diffusion of Selenium and Tellurium in Silicon. *Applied Physics A*, New York, v. 46, n. 3, p.159-163, July 1988.

TCHEBOTAREVA, A.; BREBNER, J. L.; ROORDA, S.; DESJARDINS, P.; WHITE, C.W. Structural Properties of InAs Nanocrystals Formed by Sequential Implantation of In and As Ions in the Si (100) Matrix. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 92, n. 8, p. 4664-4671, Oct. 2002.

TESMER, J. R.; NASTASI, M. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society 1995.

VNUK, F.; DEMONTE, A.; SMITH, R.W. The Effect of Pressure on the Semiconductor-to-Metal Transition-Temperature in Tin and in Dilute Sn-Ge Alloys. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 55, n. 12, p. 4171-4176, June 1984.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy*. New York: Plenum, 1996.

WILLIAMS, J. S.; ZHU, X.; RIDGWAY, M. C.; CONWAY, M. J.; WILLIAMS, B. C. Preferential Amorphization and Defect Annihilation at Nanocavities in Silicon during Ion Irradiation. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 77, n. 26, p. 4280-4282, Dec. 2000.

WERNSMAN, B.; BIRD, T.; SHELDON, M.; LINK, S.; WEHRER, R. Molecular Beam Epitaxy Grown 0.6 eV n/p/n InPAs/InGaAs/InAlAs Double Heterostructure Thermophotovoltaic Devices using Carbon as the p-type Dopant. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Melville, v. 24, n. 3, p. 1626-1629, May/June 2006.

WHITE, C. W.; BUDAI, J. D.; ZHU, J. G.; WITHROW, S. P.; AZIZ, M. J. Ion-Beam Synthesis and Stability of GaAs Nanocrystals in Silicon. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 68, n. 17, p. 2389-2391, Apr. 1996.

WHITE, C. W.; MELDRUM, A.; BUDAI, J. D.; WITHROW, S. P.; SONDER, E.; ZUHR, R. A.; HEMBREE, D. M.; WU, M.; HENDERSON, D. O. Formation of CdS and CdSe Nanocrystals by Sequential Implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 148, n. 1/4, p. 991-996, Jan. 1999.

YANG, J.; HEO, J.; ZHU, T.; XU, J.; TOPOLANCIK, J.; VOLLMER, F.; ILIC, R.; BHATTACHARYA, P. Enhanced Photoluminescence from Embedded PbSe Colloidal Quantum Dots in Silicon-Based Random Photonic Crystal Microcavities. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 92, n. 26, 261110 3p., July 2008.

ZIEGLER, J. F.; BIERSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Oxford: Pergamon Press, 1985.

ZIEGLER, J. F. *Handbook of Ion Implantation Technology*. Amsterdam: Elsevier, 1992.

ZINKLE, S. J. Hardness and Depth-Dependent Microstructure of Ion-Irradiated Magnesium Alumina Spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, Washington, v. 72, n. 8, p. 1343-1351, Aug. 1989.