

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

Guilherme Sombrio

Fotoluminescência de Nitreto de Silício Não Estequiométrico
Depositado por *Sputtering* Reativo

Porto Alegre

2012

Guilherme Sombrio

Fotoluminescência de Nitreto de Silício Não Estequiométrico

Depositado por *Sputtering* Reativo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Microeletrônica.

Orientador Prof. Dr. Henri I. Boudinov

Porto Alegre

2012

Aos meus pais, Renato Sombrio e Helena das Neves Costa Sombrio pelo amor, atenção e carinho.

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Henri Ivanov Boudinov pela orientação, dedicação e amizade.

Ao Doutor Paulo Franzen pelo ensinamento das técnicas necessárias relacionadas às medidas de fotoluminescência e discussões dos resultados.

Ao Professor Doutor Rogério Luis Maltez e Ludmar Matos pela preparação das amostras e medidas de microscopias de transmissão e auxílio na discussão dos resultados.

Ao Professor Doutor Marcelo Barbalho Pereira e Bruno Barreto pelas medidas de elipsometria e compreensão dos resultados.

Aos Professores Doutores do Laboratório de Microeletrônica da UFRGS Daniel L. Baptista e Carlo Requião pelas sugestões em seminários.

A minha namorada Caroline Inês Lisevski pela compreensão e paciência nos momentos difíceis além dos bolos nutritivos que permitiram a superação dos obstáculos.

A amizade das famílias Costa, Sombrio, Lisevski, Secchi, Faça da Cruz e muitas outras pela convivência em diferentes períodos da minha vida.

Aos amigos Rodrigo Ywata, Rosemeri Fagundes, João Guimarães, Daniel Heidmann, Hellen Heidmann, Rafael Rosback, Barbara Rozário e muitos outros pelas descontrações durante o período de graduação.

Aos amigos Antonio de Mattos, Paulo Franzen, Giovani Pesenti, Ludmar Matos, Artur Coelho, Rodrigo Palmieri, Talita Bürger, Roberto Reis, Eliasibe de Souza, André Cauduro, Matheus Adam, Mateus Dalponte e João de Oliveira pelos diversos churrascos que participei.

Aos amigos Augusto, Ivan, Lucas e Pedro pela amizade e companheirismo de cada dia.

Ao Leandro Lunardelli e à informática do Instituto de Física da UFRGS pelo apoio técnico.

Aos colegas Felipe Bregolin e Uilson Sias pelos ensinamentos iniciais no laboratório de fotoluminescência.

A secretária da PGMicro, Gabriela Ouriques, pela orientação em questões burocráticas.

Ao Laboratório de Implantação Iônica e Laboratório do Laser e Elipsometria espectral do Instituto de Física da UFRGS pelas medidas de RBS e elipsometria, respectivamente.

A oficina mecânica do instituto de física da UFRGS pela usinagem das peças no laboratório de fotoluminescência.

Ao Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica da UFRGS.

Aos órgãos de fomento CNPq e Capes pelo apoio financeiro.

“Ninguém vai bater mais forte do que a vida. Não importa como você bate e sim o quanto aguenta apanhar e continuar lutando; o quanto você pode suportar e seguir em frente. É assim que se ganha.”

Sylvester Stallone (Rocky Balboa - 2007)

Resumo

Nanoestruturas de silício incorporadas em matrizes dielétricas são promissoras para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Neste trabalho, estudamos a influência dos diferentes parâmetros de deposição para filmes de nitreto de silício não estequiométricos obtidos pela técnica de deposição por pulverização catódica com gases reativos (*sputtering* reativo) nas propriedades estruturais e luminescentes. Os filmes foram depositados mantendo a pressão na câmara principal em 6,7 ou 10 mTorr com diferentes pressões parciais dos gases Ar, N₂ e O₂, com a finalidade de controlar a composição. Os tratamentos térmicos foram feitos em atmosferas de argônio e uma mistura gasosa contendo 10% de H₂ e 90% N₂ em diversas temperaturas (450 até 700 °C) e nos tempos de 5 a 60 min. Após os tratamentos térmicos, foram feitas análises de composição, usando Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) e medidas de fotoluminescência das amostras, excitadas com comprimento de onda de 266 nm. As características de emissão variaram de acordo com a composição da amostra medida. Os filmes de nitreto não estequiométrico que não possuem altas concentrações de oxigênio (<20%) apresentaram emissão nas regiões de 380-390 nm, 460-490 nm e 515-525 nm. Com o aumento da concentração de oxigênio, foram observadas que as características fotoluminescentes se alteraram, e uma banda de emissão é obtida em 318 nm (3,9 eV). De maneira a investigar a origem da emissão, realizamos medidas de microscopia eletrônica de transmissão e elipsometria espectral. Por microscopia verificamos a existência de estruturas cristalinas de α -Si₃N₄, β -Si₃N₄ e de Si₂N₂O, enquanto as medidas de elipsometria revelaram que as curvas do índice de refração estão entre as de Si₃N₄ e de SiO₂, confirmando qualitativamente os resultado de RBS.

Abstract

Silicon nanocrystals embedded in dielectric matrices are promising for applications in optoelectronics devices. In this work, we studied the influence of several deposition parameters of deposited non-stoichiometric silicon nitride films, obtained by reactive sputtering. The films were obtained by keeping the pressure into the main chamber at 6.7 or 10 mTorr and by changing the partial pressures of Ar, N₂ and O₂ gas with the purpose of controlling the composition. The samples were annealed in Argon or forming gas (10% H₂ more 90% N₂) ambient at several temperatures (450-700 °C) and times (5-60 min). After the thermal treatments, the composition analysis was made by RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) and photoluminescence measurements were performed. The excitation wavelength in the photoluminescence measurements was 266 nm. The emission spectra depend on sample composition. The non-stoichiometric silicon nitride samples with low concentration of oxygen (<20%) show emission in the regions of 380-390 nm, 460-490 nm and 515-525 nm, due to radiative recombination. Whereas oxygen concentration increased, the other band emission was observed at 318 nm (3.9 eV). With this result, transmission electronic microscopy (TEM) and ellipsometry measurements were performed to investigate the emission origin. The TEM measurements show the presence of α -Si₃N₄, β -Si₃N₄ and Si₂N₂O crystalline structures. Spectroscopic ellipsometry revealed that the refractive index curves are located between the theoretical curves of SiO₂ and of Si₃N₄, depending on oxygen content, confirming qualitatively the RBS results.

Lista de abreviaturas e siglas

-	Portadores negativos
\rightarrow	Vetor da rede recíproca
g	
(hkl)	Índices de Müller
+	Portadores positivos
$=N^-$	Átomo de nitrogênio carregado negativamente com duas ligações pendentes
$=N$	Átomo de nitrogênio com duas ligações pendentes
$=NH$	Átomo de nitrogênio ligado ao de hidrogênio com duas ligações pendentes
$\equiv Si$	Átomo de silício com três ligações pendentes
$\equiv Si^-$	Defeito na banda proibida do nitreto de silício que captura elétrons
$\equiv Si-H$	Átomo de silício ligado ao de hidrogênio com três ligações pendentes
$\equiv Si^o$	Defeito na banda proibida do nitreto de silício que captura buracos
$\equiv Si-Si\equiv$	Dois átomos de silício ligados com três ligações pendentes cada um
2546BR UV	Modelo da CCD
Å	Angstrom
a	Parâmetro de rede
A	Região da amostra selecionada para análise de difração
A'	Parâmetro utilizado na fórmula de dispersão de Cauchy
Ar	Argônio
b	Parâmetro de rede
B	Região da amostra selecionada para análise de difração
B'	Parâmetro utilizado na fórmula de dispersão de Cauchy
BF	Campo claro
c	Parâmetro de rede
C	Região da amostra selecionada para análise de difração
C'	Parâmetro utilizado na fórmula de dispersão de Cauchy
CCD	Detetor de fótons (<i>Charge-coupled device</i>)
ccpm	Centímetro cúbico por minuto
CI	Circuito integrado

cm ⁻³	centímetro à menos três
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
CMOS	<i>Complementary metal-oxide-semiconductor</i>
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
<i>D</i>	Diâmetro das nanopartículas
D	Região da amostra selecionada para análise de difração
d _c	Distâncias da rede cúbica real
DF	Campo escuro
d _h	Distâncias da rede hexagonal real
d _{ort}	Distâncias da rede ortorrômbica real
E	Energia de <i>gap</i> dos nanocristais
E ₀	Energia do projétil depois da colisão
E ₁	Energia do projétil antes da colisão
E _c	Energia da banda de condução
E _g	Energia da banda proibida
e-h	Par elétron-lacuna
ESR	<i>Electron spin resonance</i>
eV	Eletron Volt
E _v	Energia da banda de valência
f	Ponto focal
FG	<i>Forming gas</i>
G1	Amostra depositada via <i>sputtering</i> utilizando apenas N ₂ a uma pressão de 6,7 mTorr
G1200	Grade de 1200gr/mm
G2	Amostra depositada via <i>sputtering</i> utilizando 5,00% N ₂ e 95,00% de Ar a uma pressão de 10 mTorr
G3	Amostra depositada via <i>sputtering</i> utilizando 99,00% N ₂ e 95,00% de Ar a uma pressão de 10 mTorr
G300	Grade de 300 gr/mm
G4	Amostra depositada via <i>sputtering</i> utilizando 97,00% N ₂ e 3,00% de Ar a uma pressão de 10 mTorr
G5	Amostra depositada via <i>sputtering</i> utilizando apenas N ₂ a uma pressão de 6,7 mTorr

G6	Amostra depositada via <i>sputtering</i> utilizando apenas N ₂ a uma pressão de 6,7 mTorr
g _c	Distâncias da rede cúbica recíproca
g _h	Distâncias da rede hexagonal recíproca
GO1	Amostra depositada via <i>sputtering</i> utilizando 96,70% N ₂ , 3,00% de Ar e 0,30% de O ₂ a uma pressão de 6,7 mTorr
GO2	Amostra depositada via <i>sputtering</i> utilizando 95,70% N ₂ , 4,00% de Ar e 0,30% de O ₂ a uma pressão de 6,7 mTorr
GO3	Amostra depositada via <i>sputtering</i> utilizando 96,00% N ₂ , 3,00% de Ar e 1,00% de O ₂ a uma pressão de 6,7 mTorr
g _{ort}	Distâncias da rede ortorrômbica recíproca
gr/mm	grades por milímetro
H ₂	Hidrogênio gasoso
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
He ⁺	Gás de hélio ionizado
He-Cd	Hélio cádmio
K	Ponto de intersecção de Σ com a primeira zona de Brillouin
k	Coeficiente de extinção
K	Keilvin
k	<i>Momentum</i> ou número de onda
K'	Fator cinematic
keV	Kilo elétron Volt
K ^o	Centro de defeito de silício radiativo
kV	Kilo Volt
kW	Kilo watt
k _x	<i>Momentum</i> na direção x
k _y	<i>Momentum</i> na direção y
k _z	<i>Momentum</i> na direção z
L	Ponto de intersecção de Λ com a primeira zona de Brillouin
l/s	Litro por segundo
L'	Distância interatômica
LaB ₆	Tipo de filamento utilizado em microscopia eletrônica de transmissão
m ₁	Massa do projétil

m_2	Massa do alvo
mbar	milibar
MCA	<i>Muti-Channel Analyser</i>
MeV	Mega elétron Volt
min	Minutos
mm	milímetro
MOS	Metal oxido semiconductor
mW/mm^2	MiliWatt por milímetro quadrado
N	Átomo de nitrogênio
n	Índice de refração
$n(\lambda)$	Índice de refração em função do comprimento de onda
N1	Amostra depositada com a proporção de gases amônia e silano de um para um, respectivamente
N10	Amostra depositada com a proporção de gases amônia e silano de dez para um, respectivamente
N ₂	Nitrogênio gasoso
N3	Amostra depositada com a proporção de gases amônia e silano de três para um, respectivamente
N6	Amostra depositada com a proporção de gases amônia e silano de seis para um, respectivamente
NH ₃	Gás de amônia
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
nm	nanômetros
°	Grau
°C	Graus Celsius
P''	Novo pico de emissão de fluorescência
P ₁	Pico um de emissão de fluorescência
P ₁₋₆	Bandas de emissão de fluorescência
P ₂	Pico dois de emissão de fluorescência
P ₃	Pico três de emissão de fluorescência
P ₄	Pico quatro de emissão de fluorescência
P ₅	Pico cinco de emissão de fluorescência
P ₆	Pico seis de emissão de fluorescência
PD	<i>Plasma deposition</i>

PECVD	<i>Plasma-enhanced chemical vapor deposition</i>
PL	Fotoluminescência
r	Distância radial
RBS	Retroespalhamento de Rutherford
RC	Produto entre a resistência e a capacitância de um circuito
RCA	<i>Radio Corporation of America</i>
RF	Rádio frequência
R ^p	Componente paralela da onda eletromagnética
rpm	Rotação por minuto
R ^s	Componente perpendicular onda eletromagnética
RT	Temperatura ambiente
SC-1	Primeira etapa da limpeza padrão
SC-2	Segunda etapa da limpeza padrão
Si	Átomo de silício
Si/SiO ₂	Interface entre silício e o dióxido de silício
Si ₂ N ₄ O	Oxi-nitreto de silício
Si ₃ N ₄	Nitreto de silício
SiH ₄	Gás silano
SiN _x	Nitreto não estequiométrico com 0 < x < 1
SiO ₂	Dióxido de silício
Si-Si	Ligação entre dois átomos de silício
T	Tesla
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
Torr	Unidade de pressão
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
USB	<i>Universal serial bus</i>
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta visível
W	Vértice da primeira zona de Brillouin
X	Ponto de intersecção de Δ com a primeira zona de Brillouin
x	Parâmetro de valor entre zero e um que representa quantidade percentual de átomos de nitrogênio na amostra

X10	Multiplicação por dez vezes o valor da intensidade de fotoluminescência
Δ	Direção (100) da primeira zona de Brillouin
Δ'	Diferença de fase entre as ondas paralela e perpendicular
Δk	Variação de <i>momentum</i>
Δ^p	Fase da componente paralela da onda eletromagnética
Δ^s	Fase da componente perpendicular da onda eletromagnética
Γ	Centro da zona de Brillouin
Λ	Direção (111) da primeira zona de Brillouin
Σ	Direção (110) da primeira zona de Brillouin
Ω	Ângulo de retroespalhamento
α	Ângulo suplementar ao ângulo de retroespalhamento
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	Fase α do nitreto de silício
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	Fase β do nitreto de silício
φ	Ângulo de incidência do feixe polarizado em relação a normal
λ	Comprimento de onda
μm	micrometro
θ	ângulo de espalhamento
ρ^p	Componente paralela de polarização da onda eletromagnética
ρ^s	Componente perpendicular de polarização da onda eletromagnética
ψ	Ângulo cujo tangente é a razão entre as intensidades das componentes paralela e perpendicular

Lista de figuras

- Figura 1:** Célula primitiva da estrutura do tipo *zincblende* característica de materiais como silício, germânio e carbono diamante, onde L' representa a distância entre os átomos. As ligações químicas são covalentes, ou seja, compartilham elétrons com os átomos vizinhos. Imagem adaptada de [13]. 4
- Figura 2:** Representação do potencial interatômico do carbono diamante, semelhante à estrutura do silício cristalino. Pode-se observar que a densidade de estados aumenta com a proximidade dos átomos da rede cristalina, formando as bandas de condução e valência, juntamente com a região proibida. Adaptado de [12]. 5
- Figura 3:** a) Primeira zona de Brillouin de uma rede cristalina do tipo *zincblende*. b) Diagrama de bandas do silício expresso em energia (eV) em função do vetor de onda do elétron. Pode-se observar a largura da banda proibida E_g que é a distância entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Os sinais (+) representam os portadores positivos (as lacunas) na banda de valência e os sinais (-) representam os portadores negativos (os elétrons) na banda de condução. Adaptado de [2]. 6
- Figura 4:** a) Recombinação de um par e-h em um semiconductor de banda direta. Nesse tipo de semiconductor somente a emissão de um fóton é necessária para satisfazer as leis de conservação. Isso torna mais provável a emissão radiativa. b) Recombinação em um semiconductor de banda indireta. Pode-se observar a necessidade de envolver um fônon na recombinação para satisfazer a conservação de *momentum*. Isto diminui a probabilidade de emissão. Figura extraída de [16]. 7
- Figura 5:** Poço quântico responsável pelo confinamento de pares e-h. Os níveis de energia são discretos dentro do confinamento espacial dos nanocristais. Isso implica que se podem obter diversas energias permitidas para o fóton emitido. 9
- Figura 6:** Cálculo da energia de *gap* óptico para os nanocristais de silício em função do diâmetro D da nanopartícula. Os pontos pretos são os resultados experimentais. Imagem adaptada de [6]. 9
- Figura 7:** Diagrama de energia das bandas em função da distância e da densidade de estados do Si_3N_4 com excesso de silício. Podemos observar que a única transição possível ocorre para os defeitos $\equiv\text{Si}^0$ 11
- Figura 8:** a) Espectros de fluorescência de nitreto de silício amorfo e b) transições energéticas possíveis, supondo que a energia de *gap* seja 5,6 eV. Adaptadas de [30]... 12
- Figura 9:** Espectro de fotoluminescência suavizado de nitreto rico em silício depositado por PECVD a) como depositado e b) tratado termicamente à temperatura de 1100 °C, ambos excitados com a linha de 325 nm do laser de He-Cd. Os espectros são compostos por duas bandas distintas, localizadas aproximadamente em 410 e 520 nm. Adaptado de [31]. 13

- Figura 10:** Procedimento de limpeza SC-1. Dentro do becker está uma lâmina de silício utilizada como substrato para os filmes depositados via *sputtering*..... 16
- Figura 11:** Imagem da máquina de sputtering Perkin-Elmer 4450. Em a) a pré-câmara junto com o suporte para amostras. Em b) visão geral da máquina de sputtering..... 17
- Figura 12:** Diagrama esquemático da máquina utilizada para depositar os filmes de nitreto de silício. Representação esquemática dos módulos representados que desempenham as principais funções. Cada módulo é controlado ativamente durante as deposições através de pequenos ajustes quando existem flutuações dos valores desejados..... 18
- Figura 13:** Ao lado esquerdo da imagem, o forno convencional utilizado para realizar os tratamentos térmicos. O tubo de quartzo está representado esquematicamente ao lado direito. No interior do tubo, as amostras estão imersas em um fluxo laminar de gás durante o tratamento térmico. 19
- Figura 14:** Espectro de absorvância dos filtros passa baixa utilizados em conjunto com os lasers. O filtro UV-Vis foi utilizado com o laser de 488 nm enquanto o filtro UV com o 266 nm, representados pela linha azul e vermelha respectivamente. Ondas eletromagnéticas com comprimento de onda abaixo dos mencionados são totalmente bloqueadas pelos filtros. 21
- Figura 15:** Desenho esquemático do arranjo experimental utilizado para medir espectros de PL. O porta amostra possui um filtro passa baixa energia na entrada do monocromador que bloqueia todas as energias acima de ~4,28 eV (290 nm). Esse filtro elimina a influência da fonte de excitação..... 22
- Figura 16:** Imagem do equipamento utilizado para medidas de PL. 22
- Figura 17:** Curvas de eficiência para a) CCD 256BR UV, grade de difração de 300 e de 1200 gr/mm (*grooves*/milímetro), curva preta, vermelha e azul respectivamente e b) curva de eficiência para a combinação da CCD com as grades de 300 e 1200 gr/mm, curvas verde e laranja respectivamente. 23
- Figura 18:** Arranjo experimental da medida em temperatura variável. O laser incide na amostra e a PL é coletada em um ângulo normal. A fibra óptica coleta o sinal focalizado por uma associação de lentes convergentes e transporta até o monocromador passando pelo filtro UV. A CCD envia o espectro para um computador que converte o sinal em um arquivo de texto. 24
- Figura 19:** Porta amostra. 25
- Figura 20:** Esquema do arranjo experimental para análise de RBS. O ângulo de retroespalhamento α foi fixo nos valores de 10 ou 15 °..... 26
- Figura 21:** a) Desenho esquemático da coluna do microscópio eletrônico e seus principais componentes e em b) imagem do microscópio JEOL JEM 2010 do CME. Imagem adaptada de [42]. 28
- Figura 22:** Imagem do padrão de difração da amostra G6 após tratamento térmico. Essa imagem mostra o padrão de difração do substrato, pontos brilhantes, em conjunto com a

<p> fina camada de nitreto de silício não estequiométrico, anéis concêntricos. O vetor indicado na imagem representa a direção $(2\bar{2}0)$ da rede recíproca.</p>	30
<p>Figura 23: Configuração do microscópio para formar imagem de campo claro e campo escuro. A abertura da objetiva deve ser deslocada para coletar o feixe espalhado em um ângulo θ. Imagem adaptada de [44].</p>	31
<p>Figura 24: Preparação de amostras para medidas de TEM (<i>plan-view</i>).</p>	31
<p>Figura 25: Desenho esquemático do elipsômetro. Figura retirada de [46].</p>	32
<p>Figura 26: Elipsômetro de extinção SOPRA GES-E utilizado para caracterização.</p>	33
<p>Figura 27: a) Vista frontal e b) interior da máquina de corte de lâmina de silício.</p>	35
<p>Figura 28: Espectros de PL normalizados da amostra G1. Aqui foi mostrada a diferença no espectro quando mudamos a fonte de excitação de 488 nm para 266 nm. Grande parte do espectro estava oculta devido à energia de excitação.</p>	37
<p>Figura 29: Espectro de PL da amostra G1 tratada termicamente em atmosfera de FG a uma temperatura de 500 °C durante 60 minutos e subsequente recozimento em 450 °C durante 30 min em FG. A emissão da amostra ocorre na faixa de 300-850 nm. Fótons com comprimentos de onda menores que 290 nm não são coletados pelo detector CCD, por serem bloqueados pelo filtro passa baixa energia.</p>	39
<p>Figura 30: Espectros de PL adquiridos com diferentes potências de excitação. O comprimento de onda onde a intensidade é máxima é indicado pelas linhas tracejadas na vertical.</p>	40
<p>Figura 31: Intensidade de PL normalizada em função da potência da excitação. As cores preta, vermelha e azul representam as intensidades máximas nos comprimentos de onda 340, 400 e 510 nm, respectivamente e o verde representa a área abaixo do espectro.</p>	41
<p>Figura 32: Espectros de fotoluminescência das amostras a) G1 e b) G5; recozida a 500 °C durante 60 min em atmosfera de FG e subsequente recozimento a 450 °C durante 30 min em FG.</p>	41
<p>Figura 33: Espectros de RBS das amostras G1 e G5 antes do tratamento térmico. Nessa amostra o pico em 360 keV corresponde a partículas espalhadas pelo oxigênio. Essas análises foram feitas com íons de hélio com energia de 1 MeV coletados em um ângulo de 10° em relação à direção incidente.</p>	42
<p>Figura 34: Espectro de a) PL e b) RBS da amostra G6. Apesar da banda de emissão permanecer a mesma, a intensidade dos picos são diferentes. Podemos observar apenas dois picos bem pronunciados de emissão, em aproximadamente 390 e 490 nm. O espectro de RBS não apresenta nenhum resquício de átomos de oxigênio, mostrando que não houve mais contaminação. Espectro de RBS obtido com He⁺ de energia de 2 MeV foi coletado a um ângulo de 15° em relação ao feixe incidente.</p>	44

Figura 35: Imagem de campo escuro da amostra G6, como depositada, em conjunto com o respectivo padrão de difração, e após o tratamento térmico, em Ar 500 °C durante 60 min e subsequente FG 450 °C durante 30 min.	45
Figura 36: Imagem de campo claro da amostra G6 após o tratamento térmico. De cada região representada pelas letras A, B, C e D foi feita imagem de difração.	46
Figura 37: Medidas de PL da amostra G6 tratada termicamente a 600 °C por 5 min em argônio e em seguida de outro recozimento em FG a 450 °C por 30 min. a) Espectros de PL medidos a diferentes densidades de potências no intervalo de 0,9-14,0 mW/mm ² e b) a área abaixo dos espectros de cada potência.	49
Figura 38: Espectros de PL tratados termicamente a 500 °C em atmosfera de argônio em diversos tempos. Os espectros apresentam apenas duas bandas de emissão, características dos filmes de nitreto não estequiométrico.	49
Figura 39: Espectros de PL das amostras G6 tratadas termicamente em atmosfera de argônio nos tempos de 5, 10 15, 30 e 60 min a temperaturas de 600 °C.....	50
Figura 40: Área abaixo do espectro de fotoluminescência em função do tempo de tratamento térmico. Os resultados mostram que o tempo de tratamento térmico foi um fator determinante para o rendimento em PL, assim como a temperatura.	51
Figura 41: Espectros de PL da amostra G6 recozidas a 500 °C durante 15 min em atmosfera de argônio, e subsequente tratamento em FG a 450 °C durante 30 min. Observamos que existem mudanças quanto ao rendimento, enquanto a forma das bandas de emissão permanece a mesma.	52
Figura 42: Índice de refração em função do comprimento de onda, calculado pela fórmula de dispersão de Cauchy.....	54
Figura 43: Espectros de PL normalizado pelo máximo de emissão de cada uma das amostras G6 e GO1. Os espectros foram obtidos através da excitação com um laser de 266 nm, ajustado a uma densidade de potência de 1,8 mW/mm ² . Podemos notar que existe diferença quanto à forma. Essa diferença foi introduzida devido à diferença entre os regimes de deposição. No caso de GO1, utilizamos uma pequena quantidade de oxigênio durante a deposição.	55
Figura 44: Comparação entre os espectros de fotoluminescência normalizados pelo máximo de emissão de cada uma das amostras GO2 e GO3. Essas amostras apresentam grande diferença na concentração de oxigênio.....	57
Figura 45: Medidas de PL à temperatura variável da amostra G1: a) espectros de PL medidos em algumas temperaturas e b) área normalizada abaixo da curva.....	58
Figura 46: a) Espectros de PL da amostra G6 medidos em diversas temperaturas e b) área abaixo dos espectros normalizada.....	59

Lista de tabelas

- Tabela 1:** Parâmetros de deposição. As amostras G1 e G5 foram depositadas utilizando apenas nitrogênio e submetidas a uma velocidade de rotação de 10 rpm. As amostras G2, G3 e G4 foram depositadas estaticamente com uma combinação dos gases argônio e nitrogênio em diferentes proporções. 38
- Tabela 2:** Resultados de análise RBS com as concentrações percentuais dos elementos para amostras G1 e G5..... 43
- Tabela 3:** Tabela dos parâmetros de rede para α -Si₃N₄, β -Si₃N₄ e Si₂N₂O [51]..... 46
- Tabela 4:** Distância interatômica medida através das imagens de difração comparadas com as calculadas pelas Equações (4)e (5) em conjunto com os parâmetros de redes fornecidos na Tabela 4. Nas colunas estão representadas as distâncias interatômicas e os índices de Müller correspondentes para os diferentes materiais. Os índices de Müller estão representados entre parênteses. 47
- Tabela 5:** Parâmetros utilizados para deposição dos filmes variando a pressão parcial. O tempo de deposição e a pressão total no interior da câmara foram mantidos constantes em todas as deposições, 20 min e 6,7 mTorr, respectivamente. Os substratos permaneceram em repouso sob o alvo durante a deposição. 53
- Tabela 6:** Resultado da análise de RBS com concentrações percentuais dos elementos presentes nos filmes. Essa análise foi feita com feixe de He⁺ de energia de 2 MeV, coletados a um ângulo de 15° com o feixe incidente..... 54

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	iv
Abstract	v
Lista de abreviaturas e siglas	vi
Lista de figuras	xii
Lista de tabelas	xvi
Introdução	1
Capítulo 1. Emissão de luz de nanoestruturas de silício	4
1.1. Propriedades ópticas do silício	4
1.2. Mecanismos de emissão.....	8
1.2.1. Confinamento quântico	8
1.2.2. Estados de interface.....	10
Capítulo 2. Métodos experimentais	15
2.1. Limpeza RCA	15
2.2. <i>Sputtering</i> reativo.....	16
2.3. Tratamentos térmicos.....	19
2.4. Medida de fotoluminescência à temperatura ambiente.....	20
2.5. Medida de PL com temperatura variável	23
2.6. Espectrometria de retroespalhamento de Rutherford.....	25
2.7. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	27
2.8. Elipsometria espectral	31
Capítulo 3. Resultados e discussões	34
3.1. Confeção das amostras	34
3.2. Diferença entre a excitação óptica	36
3.3. Primeiros experimentos	38
3.4. Microscopia eletrônica de transmissão	44
3.5. Variação dos parâmetros de recozimento	48
3.6. Incorporação de oxigênio.....	53
3.7. Medida de fotoluminescência à temperatura variável	57
Capítulo 4. Conclusões e trabalhos futuros	60
Referências	63

Introdução

Um dos primeiros materiais utilizados como semicondutor foi o germânio, rapidamente substituído pelo silício no início da década de 60. A partir desse momento, o silício tornou-se o material mais utilizado na indústria de microeletrônica [1].

O silício possui excelentes propriedades materiais e de processamento, além de ser encontrado em abundância na natureza. Dentre essas propriedades, pode-se citar a facilidade em obter um ótimo isolante derivado do silício, através de um procedimento simples como a oxidação térmica, formando o dióxido de silício (SiO_2). Esse isolante serve como barreira de difusão para processos de dopagem ou como máscara para implantação, favorecendo a confecção de dispositivos. Além disso, é altamente seletivo a ataques químicos quando comparado com o silício. Outra característica importante desses materiais, é a alta qualidade da interface Si/SiO_2 , pois, apesar de ser uma transição abrupta, possui baixa densidade de defeitos. Essa característica é fundamental para os transistores MOS (Metal Oxide Semiconductor), onde o canal de condução transporta os portadores na interface isolante/semicondutor [2].

Devido à necessidade de possuir bom desempenho e confiabilidade na indústria de microeletrônica, há uma preocupação para que o material utilizado como matéria-prima não apresente modificações durante a operação do dispositivo. Quando um microprocessador está em operação, ele está sujeito ao aquecimento em virtude do movimento dos portadores. O silício é o material semicondutor que apresenta menor mudança em suas propriedades devido a variações na temperatura, comparado com o germânio, para o qual uma mudança de temperatura de 300 K para 400 K causa um aumento considerável da condutividade do semicondutor [1].

As interconexões de metal limitam a velocidade de processamento de informações em um circuito integrado (CI). Durante o desenvolvimento da microeletrônica, os transistores foram tornando-se cada vez menores, conforme previsto por Moore, que supôs que a quantidade de transistores iria dobrar em aproximadamente 18 meses [3]. Com isso, a densidade de transistores aumentou de forma que o número de interconexões metálicas tornou-se demasiadamente grandes e, conseqüentemente, promovendo perda de potência devido à dissipação térmica. A grande quantidade de

interconexões necessárias para integrar todos os componentes do CI introduz uma capacitância parasita que, em conjunto com a resistência das linhas metálicas, que resulta em um atraso proporcional a constante RC do circuito. Esse atraso no transporte da informação prejudica o desempenho do dispositivo. Para contornar esses problemas, uma possível solução seria utilizar comunicação óptica entre diversos blocos dos CIs e até entre CIs vizinhos [2].

O silício é um semicondutor de banda indireta e, conseqüentemente, um pobre emissor de luz, não sendo apropriado para aplicações em optoeletrônica como emissor de luz. Apesar de existirem vários materiais do grupo III-V que são ótimos emissores de luz, sua implementação torna-se inviável, já que o custo e a complexidade aumentam de forma considerável. Se o silício fosse um bom emissor de luz seria ideal para esse tipo de aplicação, pois esse material é à base da tecnologia CMOS (*complementary metal-oxide-semiconductor*) tornando-o uma alternativa barata e compatível [4]. Por esse motivo, integrá-lo à optoeletrônica constitui um desafio para os pesquisadores. As propriedades ópticas do silício são modificadas quando o mesmo está na forma de nanoestruturas, as quais podem ser incorporadas em matrizes dielétricas (dióxido de silício e nitreto de silício, por exemplo), tais como pontos quânticos de silício [5 - 7], nanoestruturas de silício dopado com érbio [8, 9] e silício poroso [10, 11]. Essas estruturas são conhecidas como 0-dimensionais (*low dimensional structures*) e favorecem a taxa de recombinação radiativa, melhorando a emissão de luz [12]. Por consequência o trabalho tem como objetivo obter fotoluminescência de nanoestruturas de silício incorporadas em dielétrico, nesse caso nitreto de silício.

No presente trabalho, utilizamos a técnica de deposição por pulverização catódica com gases reativos (*sputtering* reativo) para depositar filmes finos de nitreto de silício não estequiométrico visando obter nanoestruturas com propriedades luminescentes. A caracterização dos materiais produzidos por essa técnica é importante devido à sua ampla utilização na indústria de microeletrônica. Os filmes de nitreto não estequiométrico foram depositados sobre substrato de silício cristalino (100). De modo a investigar os mecanismos de luminescência, as amostras foram preparadas em diferentes pressões parciais dos gases no interior da câmara de deposição.

Após a deposição, as amostras foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos em atmosferas de argônio (Ar) e *forming gas* (FG). A atmosfera de Ar foi escolhida por ser inerte, não modificando as estruturas químicas do material. Assim as mudanças estruturais são proporcionadas inteiramente pela difusão dos átomos

presentes no nitreto não estequiométrico. A atmosfera de FG (90% de N₂ e 10% de H₂) atua no sentido de alterar os estados dos centros de luminescência de opticamente inativos para ativos. Esses tratamentos térmicos foram realizados na faixa de temperatura de 450-700 °C durante tempos de 5 a 60 min.

Para caracterizar os filmes, foi utilizada a técnica de fotoluminescência (PL) em dois comprimentos de excitação: 266 e 488 nm, que correspondem às energias de ~4,7 e ~2,5 eV, respectivamente. As medidas de PL foram feitas com a densidade de potência de 1,8 mW/mm² (para excitação de 266 nm) e 1,4 mW/mm² (para excitação de 488 nm). Como veremos mais adiante, a utilização da excitação com energia de 2,5 eV não foi suficiente para promover os elétrons para os estados de mais alta energia. Portanto os resultados apresentados são apenas com a excitação com energias de 4,7 eV para observar maior quantidade de transições possíveis.

Com o auxílio de um criostato, foram realizadas medidas de PL em diferentes temperaturas da amostra. Essa medida tem como objetivo investigar o comportamento das transições ópticas do material em função da temperatura da amostra.

Além disso, técnicas como espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS), elipsometria espectral e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram utilizadas como técnicas complementares de caracterização das amostras, fornecendo informações relevantes sobre composição, propriedades ópticas e propriedades estruturais.

Esta dissertação possui um total de quatro capítulos organizados da seguinte forma: No Capítulo 1, são discutidas as propriedades ópticas do silício e os aspectos gerais de nanoestruturas de silício em nitreto de silício. O Capítulo 2 apresenta as técnicas experimentais empregadas para confecção e caracterização das amostras, assim como alguns aspectos específicos dos equipamentos utilizados. No Capítulo 3 são apresentados os resultados de PL, TEM, RBS e PL a temperatura variável. Os resultados apresentados são agrupados de maneira que apenas um parâmetro seja alterado. As discussões presentes nessa seção são embasadas em resultados da literatura, mostrando as convergências e os resultados novos. Para finalizar, o Capítulo 4 trata das conclusões a que os experimentos permitem chegar e os possíveis trabalhos que podem ser desenvolvidos para dar continuidade a esta pesquisa.

Capítulo 1. Emissão de luz de nanoestruturas de silício

1.1. Propriedades ópticas do silício

As propriedades materiais do semiconductor estão intimamente ligadas à sua estrutura cristalina. O silício possui estrutura cristalina do tipo diamante, assim como o germânio e o carbono podem ter, como mostra a Figura 1. Essa estrutura cristalina é equivalente a duas redes do tipo cúbicas de face centrada deslocadas e sobrepostas.

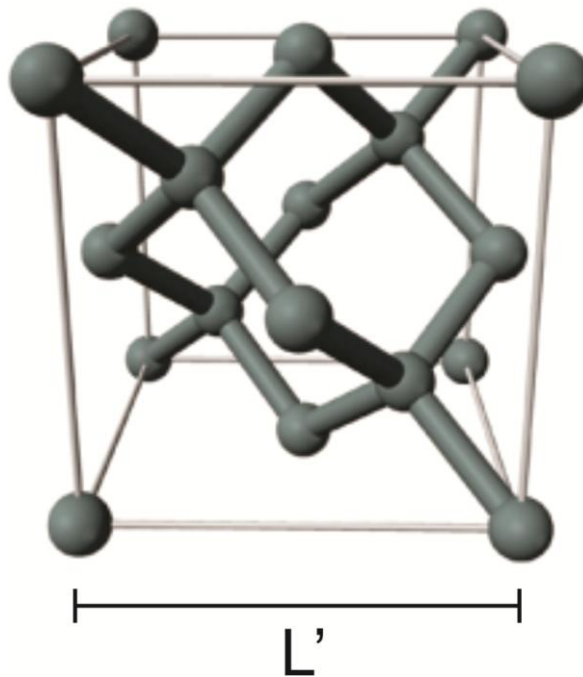


Figura 1: Célula primitiva da estrutura do tipo *zinblende* característica de materiais como silício, germânio e carbono diamante, onde L' representa a distância entre os átomos. As ligações químicas são covalentes, ou seja, compartilham elétrons com os átomos vizinhos. Imagem adaptada de [13].

Em um átomo isolado, os elétrons ocupam os orbitais externos com determinadas energias (discretas). Quando dois átomos são aproximados, os elétrons que ocupam esse estado energético interagem. Essa interação perturba o estado, que resulta em um desdobramento de energia, como previsto pelo princípio de exclusão de

Pauli. Cada elétron ocupa um estado com energia levemente diferente. Ao agrupar uma grande quantidade de átomos (da ordem de 10^{20} átomos por centímetro cúbico), os estados de energia serão tão numerosos que a diferença entre elas torna-se imensurável e os estados discretos podem ser considerados contínuos.

A Figura 2 mostra a energia dos elétrons em função da separação interatômica do carbono diamante. Os níveis discretos são observados quando a separação interatômica é suficiente para que os elétrons não interajam. A medida em que os átomos se aproximam, o acoplamento aumenta e os níveis discretos se desdobram, tendo pequenas flutuações nas energia progredindo até se tornar um contínuo. Em uma estrutura cristalina, como a do carbono diamante, os átomos estão afastados a uma certa distância chamada de constante de rede, conforme mostrada na Figura 2. Nessa configuração, os níveis contínuos são separados por uma distância energética que não permite que nenhum elétron ocupe a região denominada de banda proibida. Nos semicondutores em baixas temperaturas, os níveis permitidos abaixo da banda proibida são todos ocupados pelos elétrons, e essa região é conhecida por banda de valência. Já os níveis que se encontram acima da banda proibida estão desocupados e constituem a banda de condução.

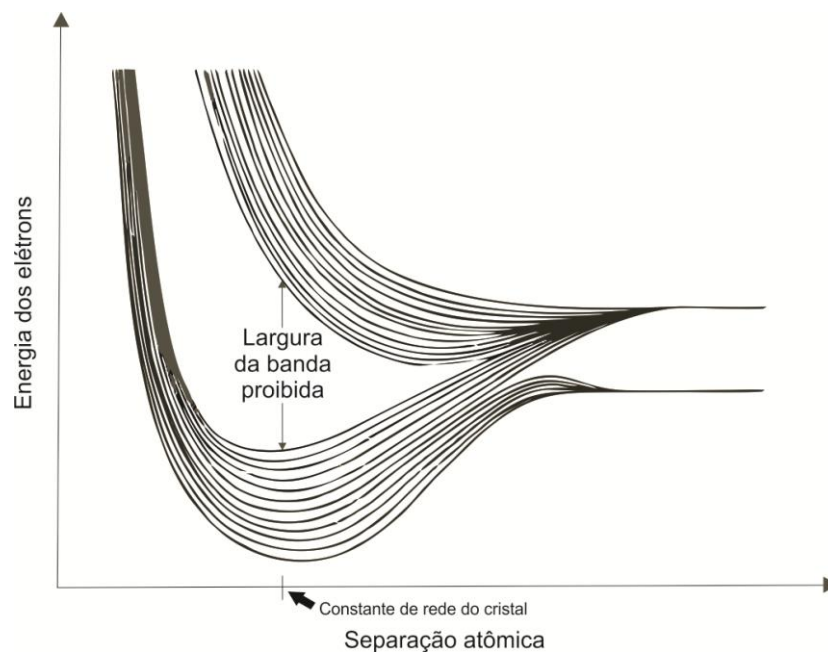


Figura 2: Representação do potencial interatômico do carbono diamante, semelhante à estrutura do silício cristalino. Pode-se observar que a densidade de estados aumenta com a proximidade dos átomos da rede cristalina, formando as bandas de condução e valência, juntamente com a região proibida. Adaptado de [12].

A primeira zona de Brillouin é definida pela célula primitiva da rede recíproca e, em conjunto com as propriedades atômicas do semiconductor, pode-se construir o diagrama de bandas ilustrado na Figura 3.

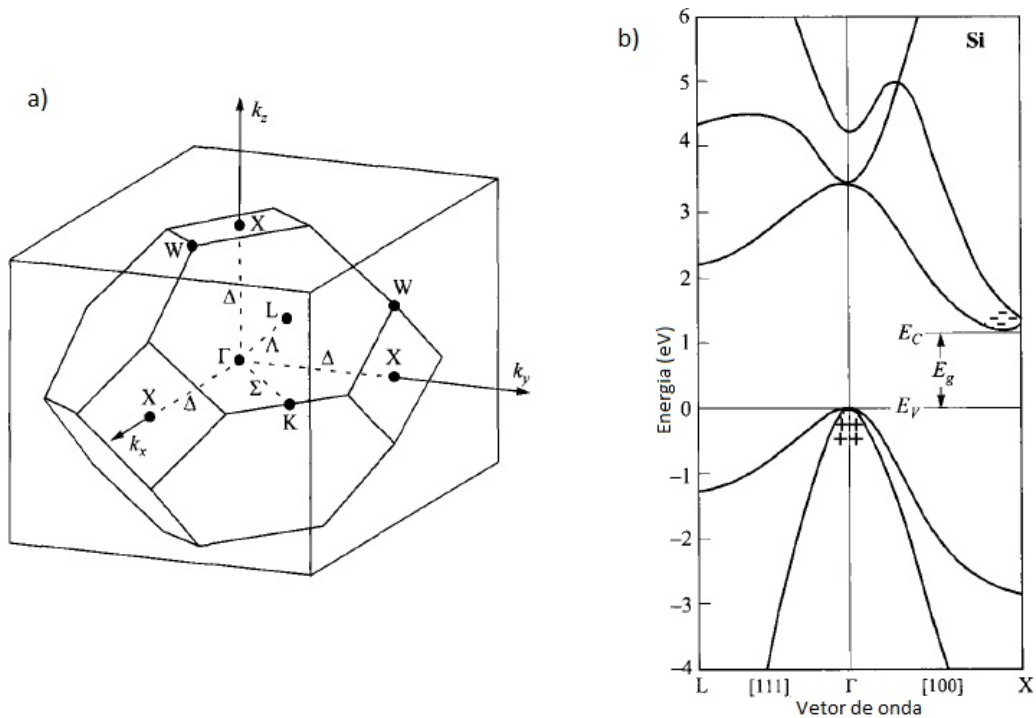


Figura 3: a) Primeira zona de Brillouin de uma rede cristalina do tipo *zincblende*. b) Diagrama de bandas do silício expresso em energia (eV) em função do vetor de onda do elétron. Pode-se observar a largura da banda proibida E_g , que é a distância entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Os sinais (+) representam os portadores positivos (as lacunas) na banda de valência e os sinais (-) representam os portadores negativos (os elétrons) na banda de condução. Adaptado de [2].

Os tipos de transições a que os portadores estão sujeitos, em conjunto com a largura da banda proibida do silício (que é de $\sim 1,12$ eV à temperatura de 300 K), são informações encontradas no diagrama de energia-*momentum* (diagrama de bandas). No diagrama mostrado acima se observa um deslocamento no eixo k (*momentum* ou número de onda) entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. O deslocamento ao longo do eixo k caracteriza o silício como um semiconductor de banda indireta.

Os processos envolvidos na emissão de luz em semicondutores podem ser divididos em duas partes distintas: excitação e recombinação dos portadores. A excitação pode ser causada por fenômenos ópticos, elétricos, térmicos, etc. Nesse

processo, os elétrons da banda de valência ganham energia suficiente para transpor a barreira da banda proibida, formando população fora do equilíbrio. Isso é fundamental para que ocorra emissão radiativa. Nesse tipo de transição, criam-se pares de elétron-lacuna (e-h) que ficam livres no semiconductor até que, em um determinado instante, recombina-se, liberando a energia e, se necessário, transferindo *momentum* para a rede cristalina. Efeitos como recombinação Auger e absorção por portadores livres que prejudicam a criação de população inversa, dificultam a emissão de fótons [14, 15].

O processo de recombinação pode ocorrer de maneira radiativa, que emite um fóton, ou não radiativa, que não emite fóton. Para que ocorra a recombinação é necessário que ocorra a conservação de energia e *momentum*. O fóton permite que apenas a energia seja conservada pelo pequeno *momentum* que lhe é associado e no caso de semicondutores de banda indireta é necessário que outra partícula seja envolvida. Nesse caso, a emissão de um fóton precisa coincidir com a emissão de um fônon (vibrações dos átomos da rede cristalina) para conservar o *momentum*, como mostra a Figura 4 b). Esses eventos simultâneos tornam as recombinações radiativas menos frequentes em semicondutores de banda indireta. Por isso, semicondutores de banda direta são amplamente utilizados em dispositivos emissores de luz.

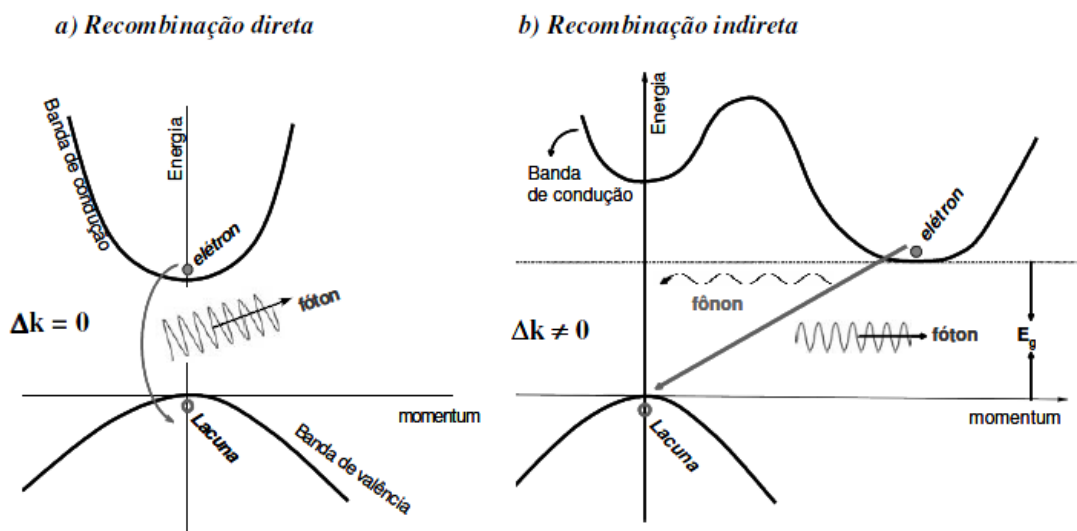


Figura 4: a) Recombinação de um par e-h em um semiconductor de banda direta. Nesse tipo de semiconductor somente a emissão de um fóton é necessária para satisfazer as leis de conservação. Isso torna mais provável a emissão radiativa. b) Recombinação em um semiconductor de banda indireta. Pode-se observar a necessidade de envolver um fônon na recombinação para satisfazer a conservação de *momentum*. Isto diminui a probabilidade de emissão. Figura extraída de [16].

Apesar de o silício ter desvantagens em relação aos semicondutores emissores de luz comumente utilizados na indústria (elementos do grupo III-V e II-VI), este tem se mostrado cada vez mais eficiente como emissor de luz quando está sob a forma de nanoestruturas [16]. Já foram demonstradas nanoestruturas de silício incorporadas em matrizes de nitreto de silício (Si_3N_4) chegaram a ter boa eficiência quântica (da ordem de 7 %) [17]. Também é possível confeccionar guias de onda com os nanocristais dopados com érbio [18]. Essas guias de onda emitem no infravermelho ($\sim 1,55 \mu\text{m}$), sendo relevantes para telecomunicações. Em experimentos de emissão estimulada, já são observados elevados ganhos, sendo promissor para uma futura aplicação das nanoestruturas em dispositivos lasers [19].

1.2. Mecanismos de emissão

Uma forma de melhorar a eficiência de emissão em semicondutores de banda indireta é trabalhar com nanoestruturas dos mesmos. Os pares e-h (éxcitons) presentes no material são confinados espacialmente nas nanoestruturas, favorecendo os processos de recombinação sem o envolvimento com fônons, o que torna mais provável os processos de recombinação radiativa. Além disso, as nanoestruturas podem apresentar estados energéticos devido à sua interface. Esses mecanismos de emissão serão tratados nas seções 1.2.1 e 1.2.2.

1.2.1. Confinamento quântico

O efeito de confinamento quântico resulta do confinamento espacial dos portadores em nanoestruturas. A Figura 5 mostra um exemplo do diagrama de bandas de uma nanoestrutura incorporada em uma matriz dielétrica. O fenômeno de confinamento quântico pode ser explicado pelo princípio de incerteza de Heisenberg, que relaciona a impossibilidade de conhecer simultaneamente a posição e o *momentum* de uma partícula. Com essa configuração, o éxciton diminui consideravelmente a incerteza sobre sua posição e, conseqüentemente, a incerteza sobre o *momentum* aumenta o suficiente para permitir a transição óptica sem a necessidade do auxílio de fônons [20].

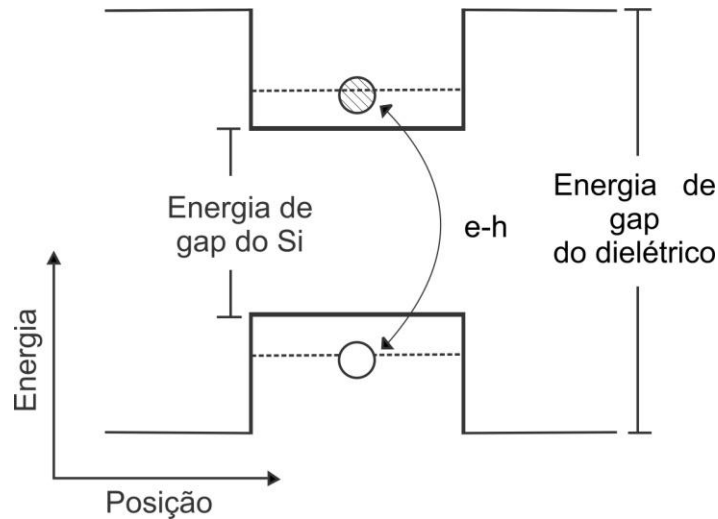


Figura 5: Poço quântico responsável pelo confinamento de pares e-h. Os níveis de energia são discretos no interior do confinamento espacial dos nanocristais. Isso implica que se podem obter diversas energias permitidas para o fóton emitido.

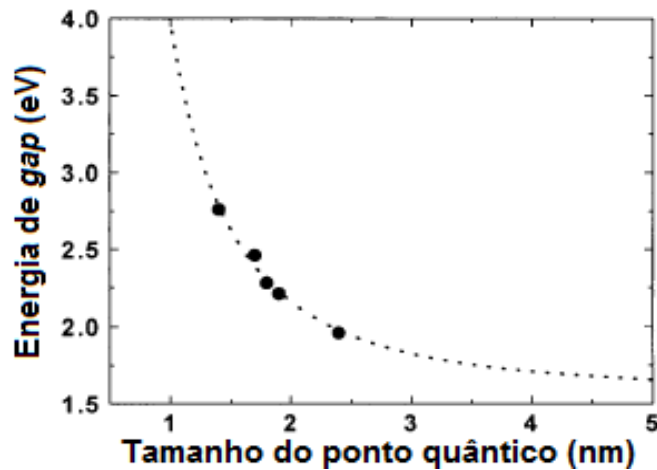


Figura 6: Cálculo da energia de *gap* óptico para os nanocristais de silício em função do diâmetro D da nanopartícula. Os pontos pretos são os resultados experimentais. Imagem adaptada de [6].

As dimensões das nanoestruturas são determinantes para as transições ópticas [21], já que isso está relacionado com a probabilidade de ocorrer recombinações sem a dependência dos fônons. A energia de confinamento tem dependência com o inverso do diâmetro da nanopartícula [20, 22 - 23], conforme mostrado na Figura 6. O ajuste dos dados experimentais pode ser feito com uma função D^{-n} [22], onde D representa o tamanho da nanopartícula e n é o parâmetro ajustável.

O confinamento quântico aumenta a probabilidade de ocorrência de transição radiativa devido à quebra da regra de conservação do momentum cristalino.

Simultaneamente, diminui o tempo de vida dos portadores e isso evita que os éxcitons se recombinem de forma não radiativa. Portanto, a melhora da emissão de fótons resulta de uma combinação de processos que competem entre si. O tempo de vida dos portadores confinados espacialmente é da ordem de microssegundos em nanocristais incorporados em matriz de dióxido de silício [24].

1.2.2. Estados de interface

Além do efeito de confinamento quântico, a emissão pode ser resultado da recombinação via estados de interface. Esses estados estão presentes na interface entre a nanoestrutura de silício e a matriz de nitreto de silício, e proporcionam a recombinação dos pares e-h, emitindo em uma determinada energia. Apesar da discussão desse tema na comunidade científica, ainda não se chegou a um consenso sobre qual é a origem do mecanismo fotoluminescente predominante na estrutura de nitreto rico em silício. A medida de tempo de vida dos portadores mostra que as transições ópticas são de naturezas diferentes em nanocristais de silício incorporados em matriz de SiO₂ e em Si₃N₄, pois o primeiro possui o tempo de vida da ordem de microssegundo [24] enquanto que o segundo chega a apresentar tempo de vida de até sub-nanosegundos, como reportado na literatura em [7, 15, 17]. Portanto, os mecanismos de emissão de nanoestruturas de silício incorporadas em dielétricos ainda é objeto de debate. Em alguns casos, o efeito de confinamento quântico foi associado à emissão [6], mas o tempo de vida foi da ordem de nanosegundos [17, 25], muito menor que o efeito de confinamento quântico em nanocristais de silício [26]. Portanto, é questionável que a emissão de luz seja proveniente dos estados de interface ou de confinamento quântico no nitreto rico em silício. De fato, alguns estados de interface foram confirmados em filmes de nitreto não estequiométrico [27 - 28].

As transições energéticas referentes aos estados da interface do nitreto de silício já foram alvo de estudos, como mostrado em [29 - 30]. Nesses trabalhos, foram discutidas as possíveis configurações eletrônicas presentes nas estruturas de Si₃N₄, tais como $\equiv\text{Si}$, $=\text{N}$, $\equiv\text{Si-H}$, $=\text{NH}$ e $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ [29]. Cada traço representa uma ligação pendente (*dangling bond*) no silício e no nitrogênio. Em uma abordagem teórica, a densidade de estados foi calculada para cada uma dessas ligações para filmes depositados pelas técnicas de deposição química de vapor (CVD) e de deposição por

plasma (PD), como mostra a Figura 7 [29]. Nesse modelo teórico, existem determinadas densidades de estados associadas às ligações pendentes em regiões com excesso de silício. De acordo com a Figura 7, apenas o defeito de $\equiv\text{Si}^0$ ($\sim 3,1$ eV) apresenta-se no interior da banda proibida do silício [29]. Ou seja, para uma estrutura cristalina de silício (com energia da banda proibida em torno de 1,2 eV) presente no interior da matriz de Si_3N_4 , a única transição óptica possível seria com os defeitos de $\equiv\text{Si}^0$. Porém, em nanoestruturas de silício, a energia de confinamento depende fortemente da dimensão dos nanocristais, portanto, com a mudança da energia, poderão ocorrer transições ópticas com energias diferentes e os outros defeitos sejam detectados. Em nanoestruturas demasiadamente pequenas (abaixo de 1,5 nm), a energia de confinamento pode ser muito alta. Por conseguinte, para excitar os portadores seria necessário um fóton de mais alta energia, e isso pode favorecer a emissão por estados de interface que possuam energias menores que a energia de confinamento.

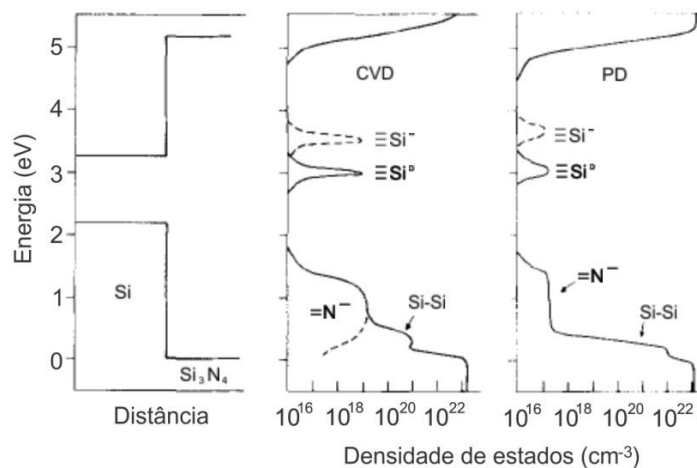


Figura 7: Diagrama de energia das bandas em função da distância e da densidade de estados do Si_3N_4 com excesso de silício. Podemos observar que a única transição possível ocorre para os defeitos $\equiv\text{Si}^0$ ($\sim 3,1$ eV). Adaptado de [29]

O espectro de fluorescência mostra que existem seis bandas de emissão denominadas de P_{1-6} correspondentes, como mostrado na Figura 8 a) [30]. A intensidade de fluorescência sugere que a temperatura de tratamento térmico tem influência sobre as propriedades de PL do material. A amostra como crescida (RT) apresenta picos menos intensos que a amostra tratada a 1000 °C. Fica claro que o tratamento a que as amostras são submetidas influencia drasticamente os tipos de transições que os pares e-h estão

sujeitos. Algumas transições ópticas tornam-se ativas apenas quando sujeitas ao tratamento térmico na temperatura de 1000 °C, com pode ser observado na Figura 8 a).

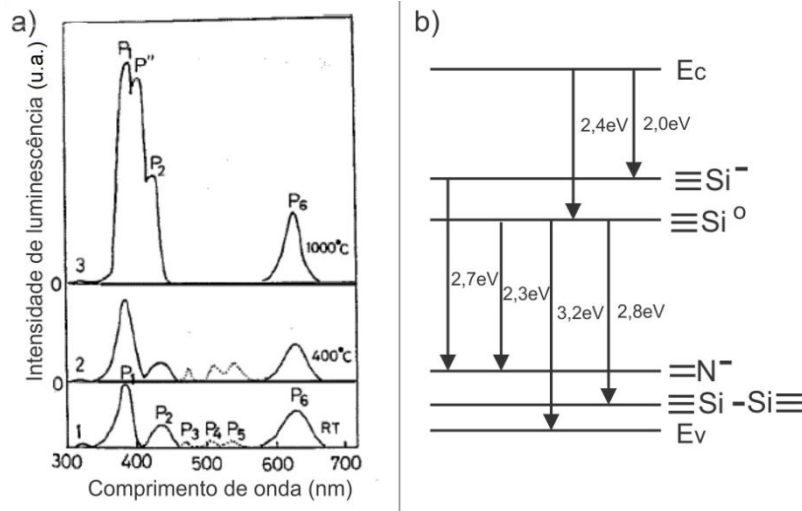


Figura 8: a) Espectros de fluorescência de nitreto de silício amorfo e b) transições energéticas possíveis, supondo que a energia de *gap* seja 5,6 eV. Adaptadas de [30].

A Figura 7 mostra dois centros de $\equiv\text{Si}$ que tem dois níveis, $\equiv\text{Si}^0$, que são os níveis de buraco (nível de energia do doador) e os centros $\equiv\text{Si}^-$, que capturam os elétrons (nível de energia do aceitador). O nível $\equiv\text{Si}^0$ está localizado bem próximo do meio da banda proibida do *gap*, como mostrado na Figura 8 b). Já os estados $\equiv\text{Si}^-$ estão localizados a uma energia de 1,9 eV abaixo da banda de condução, enquanto os outros defeitos estão localizados na proximidade da banda de valência. As transições observadas estão de acordo com a densidade de estados calculada por [29]. Essas transições estão representadas na Figura 8 b) e todas as transições permitidas estão representadas com as respectivas energias. A densidade de estados permitidos para as transições depende estritamente da composição das amostras. Isso significa que dependendo da proporção entre os elementos Si e N, a densidade de estados dos centros é alterada.

A Figura 9 mostra o espectro de PL de filmes de nitreto rico em silício, quando excitados com comprimento de onda de 325 nm (~3,8 eV). Esses filmes foram depositados por deposição química de vapor melhorada por plasma (PECVD),

utilizando diferentes proporções dos gases NH_3 e SiH_4 , portanto possuem diferentes proporções de silício e nitrogênio. Com esse método, é possível obter filmes que contêm excesso de Si, permitindo a formação de nanocristais após posteriores tratamentos térmicos. Na Figura 9, são mostrados os espectros que foram obtidos para amostras recozidas a uma mesma temperatura, portanto, o único diferencial seria que as amostras foram depositadas utilizando diferentes proporções de NH_3 e SiH_4 , nesse caso, a proporção dos gases é indicada pelo índice após o N. Por exemplo, a amostra N6 significa que foram utilizadas 6 partes de NH_3 e uma de SiH_4 . Por conseguinte, a amostra que possui maior quantidade de silício é a N1, enquanto a N10 a menor. Conforme relatado em [31], existem mudanças nos espectros de PL após o tratamento térmico, pois os átomos de silício em excesso na matriz de Si_3N_4 difundem e se reestruturam, formando as nanoestruturas com os possíveis defeitos de interface.

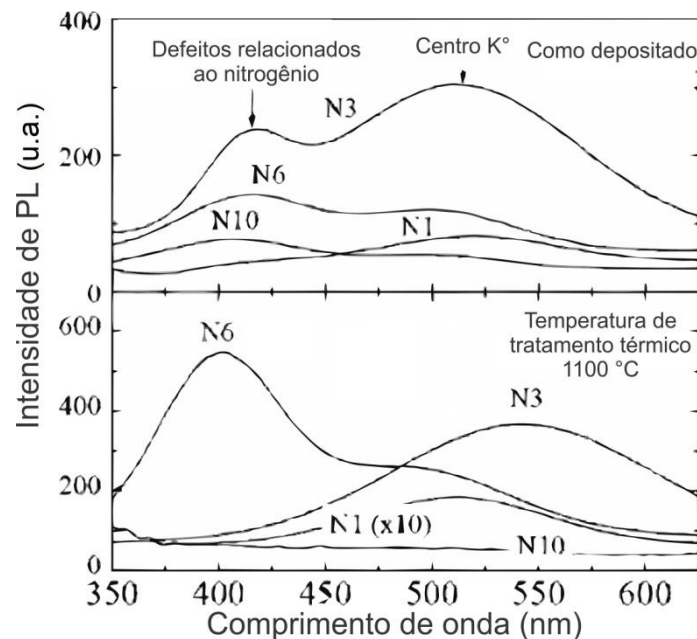


Figura 9: Espectro de fotoluminescência suavizado de nitreto rico em silício depositado por PECVD a) como depositado e b) tratado termicamente à temperatura de 1100 °C, ambos excitados com a linha de 325 nm do laser de He-Cd. Os espectros são compostos por duas bandas distintas, localizadas aproximadamente em 410 e 520 nm. Adaptado de [31].

É possível notar diferentes bandas de emissão, na faixa de 410 nm ($\sim 3,0$ eV), atribuída às ligações pendentes de nitrogênio, e em 520 nm (centro K° de energia $\sim 2,4$ eV), atribuída às ligações pendentes do silício [27]. À medida que a concentração

de silício é maior nos filmes, os picos de emissão em 520 nm tornaram-se mais pronunciados (amostras N1 e N3), enquanto em amostras que possuíam menor quantidade de silício (N6 e N10) a banda de emissão mais pronunciada foi em 410 nm devido à ligação pendente do átomo de nitrogênio, caracterizando os estados de interface.

A origem da fotoluminescência em nanoestruturas de silício permanece em aberto. Em [32], os mecanismos de emissão em nanoestruturas de Si em SiO₂ foram discutidos com a finalidade de identificar se a emissão ocorre por confinamento quântico ou por estados de interface. Através da análise feita por ressonância de spin eletrônico (ESR), alguns estados de interface foram identificados. Com processos de passivação com hidrogênio, reintrodução desses estados com irradiação UV e o auxílio de medidas de PL, submetido à influência de altos campos magnéticos (50 T), foi possível determinar que, nesse caso, os estados de interface sejam responsáveis pela PL. Apesar dessa confirmação, cada sistema de emissão possui características próprias, que depende da técnica utilizada para formar as nanoestruturas.

Capítulo 2. Métodos Experimentais

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos experimentais utilizados para preparar e caracterizar as amostras. Dentre as técnicas utilizadas estão limpeza RCA, *sputtering* reativo, tratamento térmico, *Rutherford Backscattering* (RBS), microscopia eletrônica de transmissão, elipsometria, fotoluminescência em temperatura ambiente e variável.

2.1. Limpeza RCA

Werner Kern desenvolveu a limpeza RCA na década de 60 enquanto trabalhava na empresa *Radio Corporation of America*, cujas iniciais deram nome ao processo [33]. A limpeza tem como objetivo remover contaminantes orgânicos, alcalinos e metálicos das lâminas de silício para melhorar o desempenho, confiabilidade e reprodutividade dos dispositivos baseados em silício [33]. A limpeza consiste originalmente em duas etapas distintas. A limpeza em solução contendo H_2O , H_2O_2 e NH_4OH nas proporções que variam de 5:1:1 até 7:2:1 partes por volume é denominada SC-1 (*standard clean*). A SC-2 consiste de uma solução composta por H_2O , H_2O_2 e HCl nas proporções 6:1:1 até 8:2:1 partes por volume [33]. Ambas as soluções devem ser mantidas entre 75-85 °C durante 10-20 min em todo o procedimento. A partir desse procedimento padrão foram instituídas algumas mudanças compondo diferentes versões.

O procedimento adotado para realizar a limpeza dos substratos antes de depositar os filmes de nitreto de silício foi uma adaptação da limpeza RCA padrão. Em um béquer, a SC-1 contendo H_2O , NH_4OH e H_2O_2 nas proporções de 4:1:1 foi aquecida em uma prato quente até a temperatura de 80 °C, como mostra a Figura 10. Após a solução estar na temperatura adequada, os substratos de silício foram imersos durante 10 min. Essa limpeza tem como objetivo remover metais e materiais orgânicos. Após essa etapa, em outro béquer submetemos o substrato para enxágue com água deionizada

por 5 min. As lâminas foram secas com jato de N₂ e seguiram para o processo de deposição via *sputtering*.

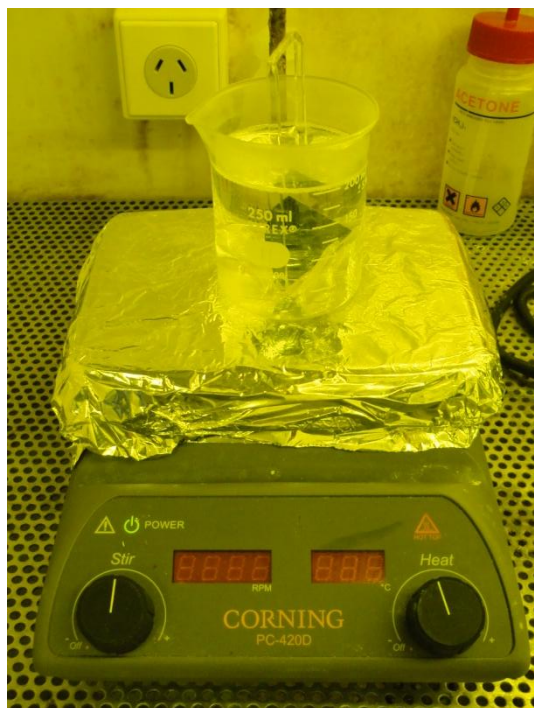


Figura 10: Procedimento de limpeza SC-1. Dentro do béquer está uma lâmina de silício utilizada como substrato para os filmes depositados via *sputtering*.

2.2. *Sputtering* reativo

Sputtering reativo é uma técnica de deposição de filmes finos que permite controlar as composições e espessuras [34 - 36]. A máquina utilizada para realizar as deposições foi Perkin-Elmer 4450, como mostrado na Figura 11. As deposições são feitas em temperatura ambiente e possuem reprodutibilidade.

Essa técnica necessita de um ambiente livre de impurezas, portanto antes de empregá-la é necessário remover os contaminantes presentes na atmosfera das câmaras. A limpeza é realizada através de bombas de vácuo de diversos tipos. Nesse experimento foi utilizado um conjunto de bombas mecânicas (convencionais e turbo) e uma bomba criogênica na pré-câmara e na câmara principal, conforme a Figura 12. O procedimento de evacuação do sistema segue a seguinte ordem: primeiramente evacua-se ambas as câmaras até a pressão de 1×10^{-3} Torr com a bomba mecânica convencional; após esse

procedimento aciona-se a bomba turbo e, diminuindo a pressão até 1×10^{-5} Torr. Em seguida, a câmara principal é isolada e a bomba criogênica é a única responsável pela evacuação da mesma. Dessa maneira a câmara principal consegue atingir à pressão de base da ordem de 10^{-7} Torr. Um passo adicional teve que ser introduzido durante a redução da pressão na câmara principal, pois existe um volume no rotor que armazena os gases presentes na atmosfera, que foram eliminados acionando-o. Em seguida aguarda-se a pressão de 1×10^{-5} Torr na pré-câmara e com a pressão da ordem de 8×10^{-7} Torr na câmara principal a máquina está pronta para realizar a deposição dos filmes.

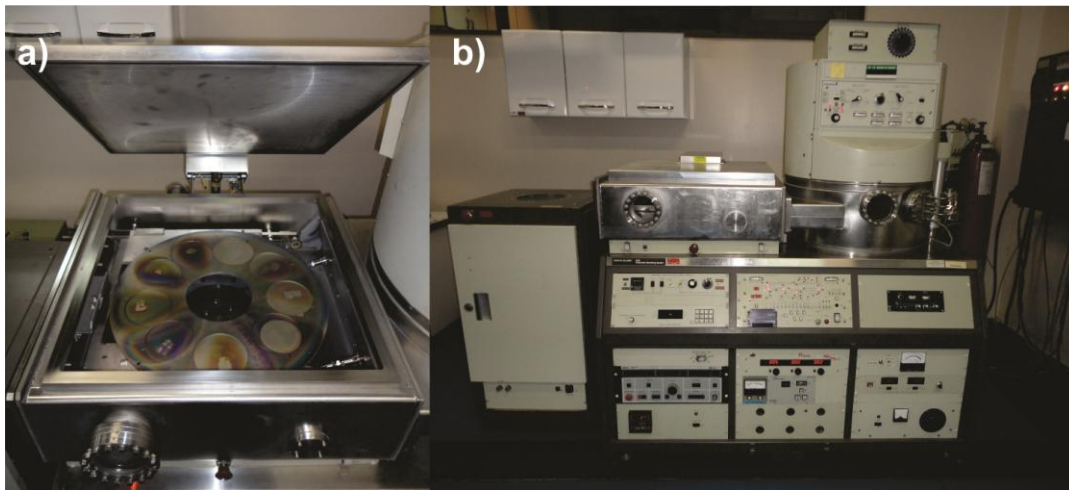


Figura 11: Imagem da máquina de sputtering Perkin-Elmer 4450. Em a) a pré-câmara junto com o suporte para amostras. Em b) visão geral da máquina de sputtering.

Para inserir as amostras é necessário quebrar o vácuo da pré-câmara. Feito isso as lâminas de silício são devidamente posicionadas, a pré-câmara é fechada e a pressão é reduzida até o valor de 1×10^{-5} Torr. Com essa pressão a comunicação com a câmara principal é aberta e as amostras são transferidas. Em seguida a comunicação é fechada e espera-se o sistema atingir a pressão de base. Ao ser atingida a pressão da ordem de 8×10^{-7} Torr os gases são inseridos de forma controlada através dos fluxímetros. Para as deposições realizadas utilizou-se uma mistura de gases composta principalmente de argônio e nitrogênio. O argônio é um gás que forma um plasma inerte, enquanto o nitrogênio reage com os átomos de silício que são arrancados do alvo

e depositados no substrato. Em algumas das deposições das foi misturado uma pequena quantidade de oxigênio em conjunto com argônio e nitrogênio. Na Figura 12 tem-se um esquema do sistema de deposição.

Para iniciar o processo de deposição foi acionada uma fonte de radiofrequência (RF) e ajustada à potência de 1 kW. Dessa maneira os gases presentes na câmara são ionizados, iniciando a descarga. Os íons chocam-se no alvo de silício liberando os átomos que recobrem a superfície da amostra. Simultaneamente o nitrogênio reage com os átomos depositados sob o substrato. O oxigênio também é um gás reativo e foi utilizado em algumas deposições da mesma maneira que o nitrogênio. Apesar da semelhança dinâmica dos plasmas dessa natureza, a velocidade de reação dos elementos é diferente, pois o oxigênio é mais reativo que o nitrogênio [37 - 38]. A fonte RF foi desligada após o filme atingir a espessura desejada (entre 100 e 200 nm). As amostras foram retiradas da câmara principal utilizando o mesmo procedimento utilizado na inserção, estando assim preparadas para as próximas etapas do experimento.

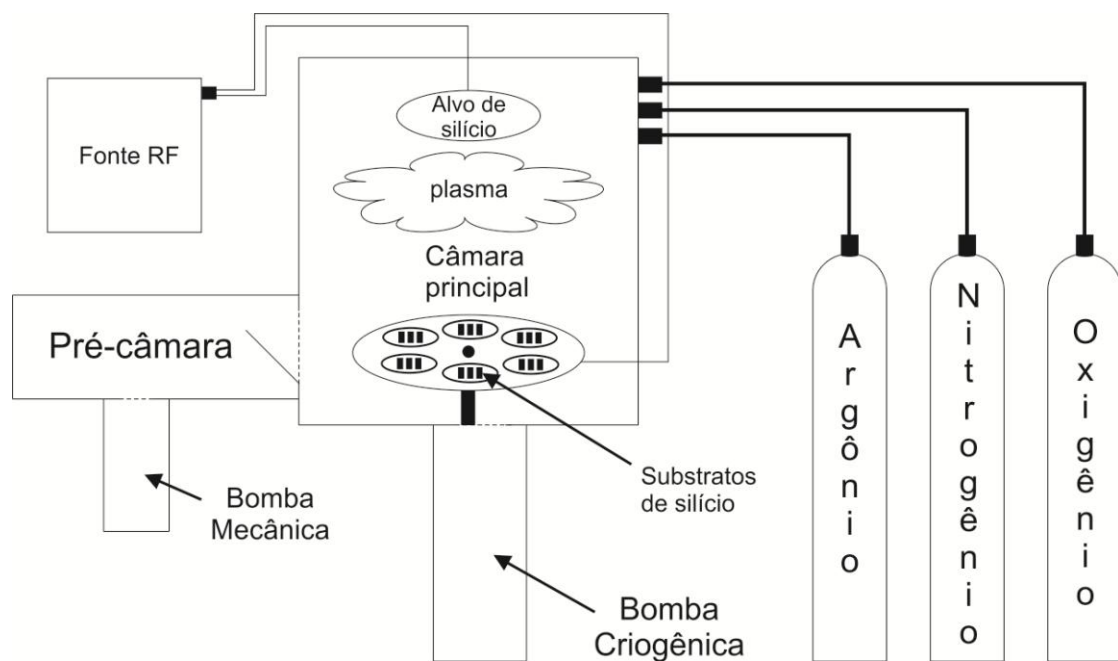


Figura 12: Diagrama esquemático da máquina utilizada para depositar os filmes de nitreto de silício. Representação dos módulos que desempenham as principais funções. Cada módulo é controlado ativamente durante as deposições através de pequenos ajustes quando existem flutuações dos valores desejados.

2.3. Tratamentos térmicos

As amostras coforme depositadas foram posteriormente submetidas a um procedimento de tratamento térmico foi utilizado em duas etapas: para precipitar o excesso de silício presente na amostra e para os experimentos de passivação das ligações pendentes. Os diversos tratamentos térmicos foram realizados em um forno convencional que consiste de um tubo de quartzo no interior qual há um fluxo laminar de gás de 1 l/s, conforme mostrado a Figura 13. Essa característica permitiu a escolha da atmosfera em que as amostras foram inseridas durante o tratamento térmico, que nesse caso foram argônio (Ar) ou *forming gas* (FG). O argônio foi utilizado para manter a amostra em uma atmosfera inerte durante todo tratamento térmico, pois não altera a estrutura eletrônica das ligações. O *forming gas* é composto pela mistura de 10 % de hidrogênio (H_2) com 90 % de nitrogênio (N_2). O H_2 presente na composição do FG auxilia na passivação das ligações pendentes presentes no material [23]. Nesse processo, o hidrogênio difunde-se através do filme completando as ligações pendentes.

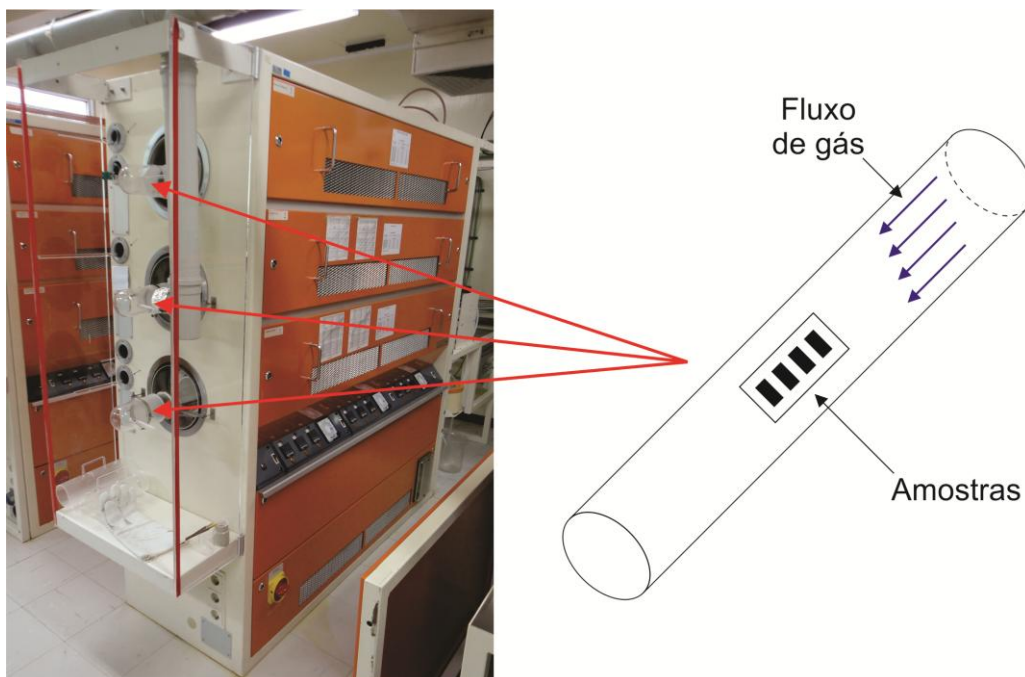


Figura 13: Ao lado esquerdo da imagem, o forno convencional utilizado para realizar os tratamentos térmicos. O tubo de quartzo está representado esquematicamente ao lado direito. No interior do tubo, as amostras estão imersas em um fluxo laminar de gás durante o tratamento térmico.

Tem sido mostrado que a temperatura é um parâmetro determinante para que o excesso de silício precipite, formando nanocristais de silício[23]. Tanto o tempo quanto à temperatura utilizada foram suficientes para aglomerar (devido à temperatura) e passivar (devido ao ambiente, no caso FG) a superfície das nanoestruturas [14]. Neste trabalho, as temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos variaram na faixa de 450 °C até 700 °C, durante intervalos de tempo desde 5 a 60 min.

2.4. Medida de fotoluminescência à temperatura ambiente

A medida de fotoluminescência é uma técnica não destrutiva de análise que consiste em incidir um feixe luminoso na amostra, o qual é absorvido em um processo chamado de foto-excitação. Nesse estado, há uma mudança na condição de equilíbrio dinâmico dos portadores devido ao ganho de energia. No processo de relaxação, o excesso de energia é liberado podendo resultar na emissão ou não de luz (radiativa e não radiativa, respectivamente). Os elétrons que estavam no estado excitado decaem e, no caso radiativo, que pode emitir fótons de menores energias. Dessa maneira, informações sobre os estados eletrônicos envolvidas nessas transições podem ser obtidas. Assim, a PL pode auxiliar a compreender os mecanismos de recombinação presentes no material, especialmente para medir a energia da banda proibida de semicondutores de *gap* direto.

As medidas de fotoluminescência apresentadas neste trabalho foram realizadas em um sistema adquirido da empresa ACTON. Originalmente o sistema de medida contava com um laser de argônio Melles Griot 35 IMA 410-120 que emite 488 nm, um monocromador e um controlador que funciona como interface entre o monocromador e o computador. A PL das amostras foi coletada através de um sensor CCD PIXIS 256BR UV conectado diretamente com o computador através de uma porta USB. No decorrer dos experimentos foi utilizado como excitação o laser de argônio. Na saída do porta-amostra para o monocromador foi colocado um filtro passa baixa energia UV-Vis, de modo a bloquear comprimentos de ondas provenientes da excitação com energias acima de ~2,30 eV (540 nm), conforme mostrado a Figura 14.

Esse sistema mostrou-se insuficiente para medir as amostras de nitreto não estequiométrico, pois a amostra emite em uma banda próxima à região do ultravioleta.

Pois, o laser utilizado não possuía energia suficiente para excitar os elétrons para bandas permitidas de maior energia. Para sanar essa dificuldade foi adquirido um laser CW de 266 nm FQCW 266 – 10 da empresa Cryslas, o qual fornece a energia necessária para excitar os portadores.

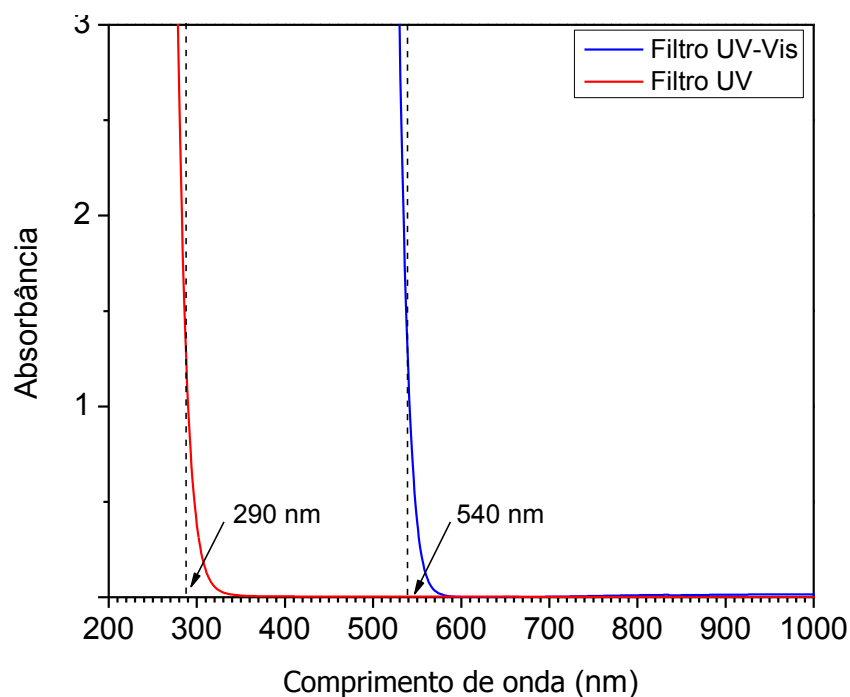


Figura 14: Espectro de absorvância dos filtros passa baixa utilizados em conjunto com os lasers. O filtro UV-Vis foi utilizado com o laser de 488 nm enquanto o filtro UV com o 266 nm, representados pela linha azul e vermelha respectivamente. Ondas eletromagnéticas com comprimento de onda abaixo dos mencionados são totalmente bloqueadas pelos filtros.

Na Figura 15, é mostrado o arranjo experimental utilizado para realizar as medidas. No caminho do feixe existe um filtro de densidade neutra que foi ajustado para uma densidade de potência sobre a amostra de $1,8 \text{ mW/mm}^2$ sobre a amostra através de um medidor de potência da marca COHERENT modelo Fieldmaster power energy meter 33-0506.

A amostra foi fixada em um suporte de maneira que o feixe incidisse a um ângulo de 60° com a normal. Dessa forma, evita-se que o feixe refletido não incida diretamente dentro do monocromador evitando intervir no resultado da medida. Além desse cuidado, foi usado um filtro passa baixa UV, com espectro de absorção mostrado na Figura 14, para bloquear comprimentos de onda menores que 290 nm na entrada do

monocromador. Dentro do monocromador, encontra-se um arranjo de espelhos e grades de difração, utilizadas para decompor o espectro de luminescência da amostra com as curvas de eficiência, conforme exposto na Figura 17 a).

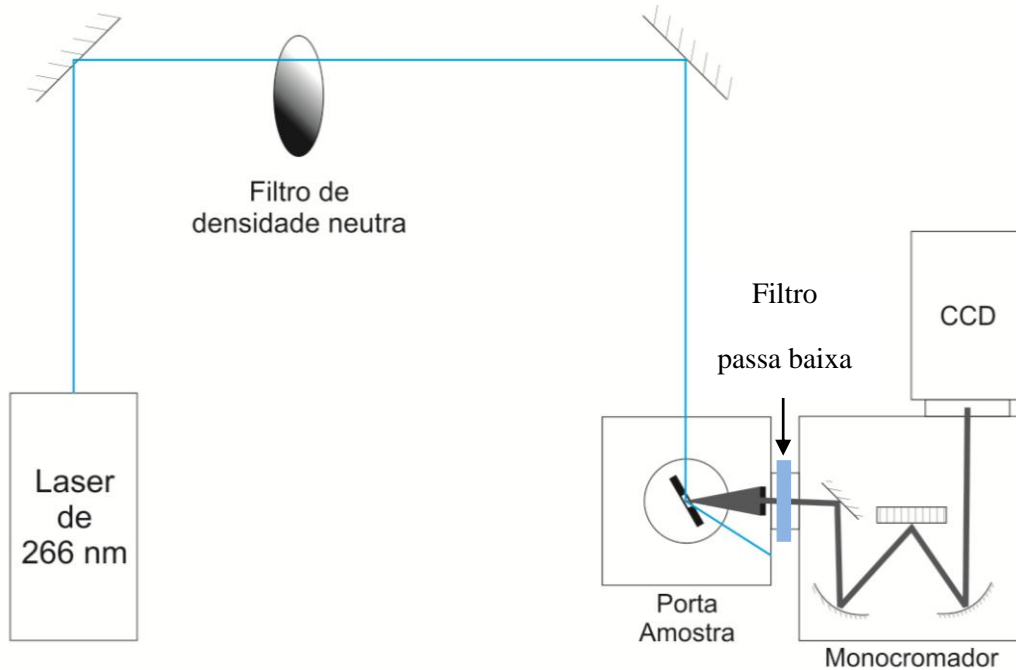


Figura 15: Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado para medir espectros de PL. O porta-amostra possui um filtro passa baixa energia na entrada do monocromador que bloqueia todas as energias acima de $\sim 4,28$ eV (290 nm). Esse filtro elimina a influência da fonte de excitação.



Figura 16: Imagem do equipamento utilizado para medidas de PL.

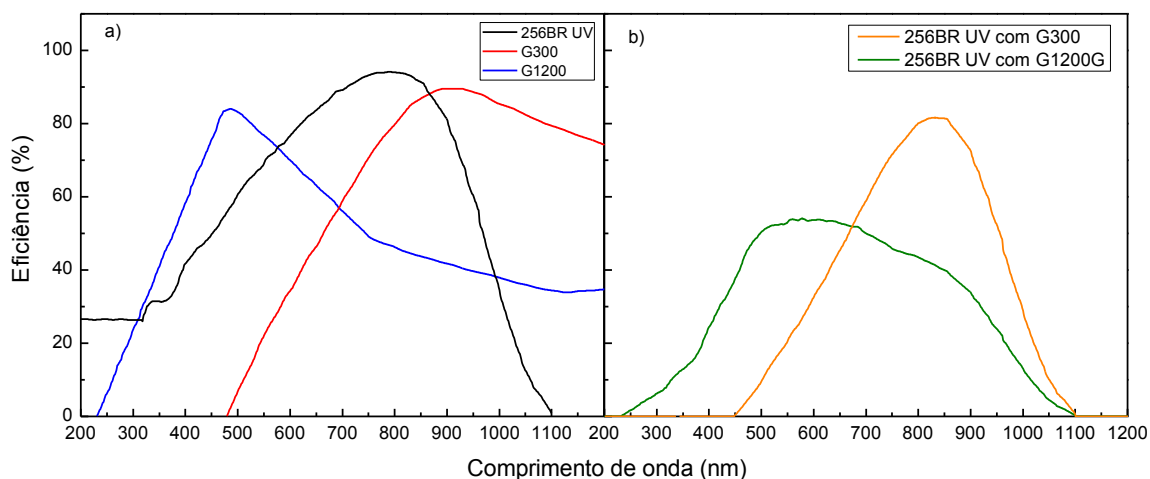


Figura 17: Curvas de eficiência para a) CCD 256BR UV, grade de difração de 300 e de 1200 gr/mm (*grooves*/milímetro), curva preta, vermelha e azul respectivamente e b) curva de eficiência para a combinação da CCD com as grades de 300 e 1200 gr/mm, curvas verde e laranja respectivamente.

O sinal de PL foi coletado pela CCD, cuja curva de eficiência está mostrada na Figura 17 a), e transferido para um computador. Os espectros obtidos foram corrigidos de acordo com as curvas de eficiência espectral dos elementos utilizados no arranjo experimental fornecido pelo fabricante. A Figura 17 b) mostra como são as curvas resultantes de eficiência do sistema grade-CCD. Na próxima seção será tratada a medida de PL à temperatura variável.

2.5. Medida de PL com temperatura variável

A medida de fotoluminescência à temperatura variável consiste em obter a banda de emissão das amostras em diferentes temperaturas, entre 10 e 300 K. O arranjo experimental é composto por monocromador, filtros, grade de difração e laser de comprimento de onda 266 nm. Além desses equipamentos, utilizou-se de um criostato com janelas transparentes, modelo Janis Research CO. CCS-100/204, para variar a temperatura da amostra. O sinal de PL foi coletado em um ângulo normal com a amostra e transferido para o monocromador através de uma fibra óptica, conforme ilustrado na Figura 18. Para aumentar a transferência de sinal foram associadas duas

lentes convergentes em sequencia, onde uma substitui a janela do criostato e outra é fixada na parte externa antes da fibra óptica.

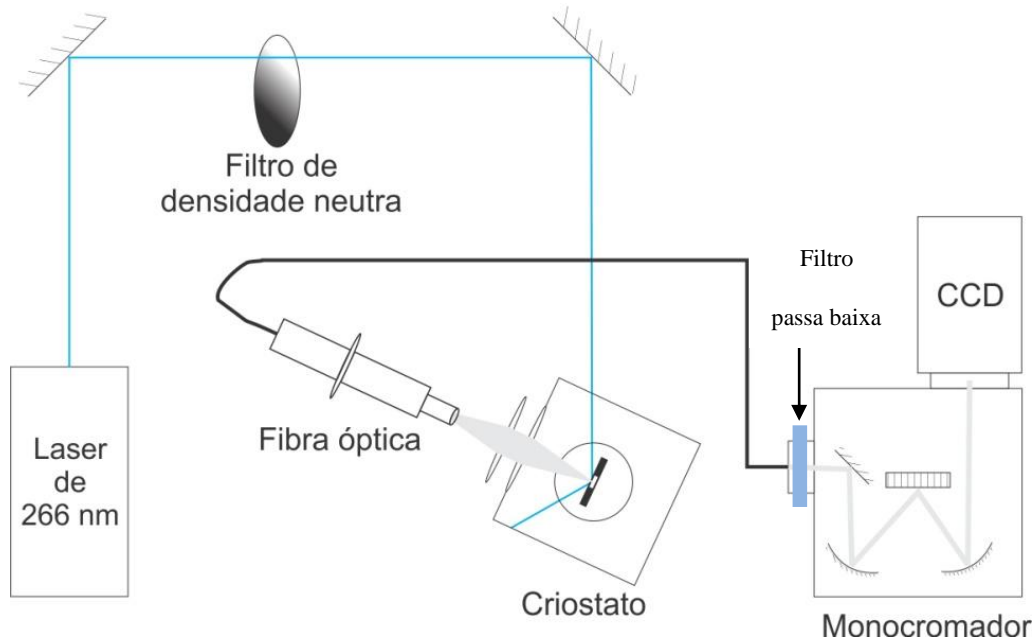


Figura 18: Arranjo experimental da medida em temperatura variável. O laser incide na amostra e a PL é coletada em um ângulo normal. A fibra óptica coleta o sinal focalizado por uma associação de lentes convergentes e transporta até o monocromador passando pelo filtro UV. A CCD envia o espectro para um computador que converte o sinal em um arquivo de texto.

Primeiramente, o laser foi ajustado a uma potência de $1,8 \text{ mW/mm}^2$ ou $1,4 \text{ mW/mm}^2$ através de um filtro de densidade neutra para os laser de 266 e 488 nm, respectivamente. Na sequência, a amostra foi fixada dentro do criostato através de presilhas, conforme Figura 19, com o objetivo de melhorar o contato térmico. O feixe do laser foi ajustado de maneira que coincidissem com o foco da lente interna ao criostato. O sinal de PL foi coletado por uma fibra óptica fixada no foco da lente externa. Com o sistema devidamente alinhado, a câmara do criostato foi hermeticamente fechada. Uma bomba de vácuo foi utilizada para retirar os gases presentes no interior e evitar a condensação dos mesmos. A temperatura foi ajustada com o auxílio de um controlador para 10 K e a medida foi realizada após a estabilização do sistema. Dessa maneira a PL foi coletada pela CCD para diversas temperaturas na faixa de 10 até 300 K.



Figura 19: Porta amostra.

2.6. Espectrometria de retroespalhamento de Rutherford

A espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS) foi utilizada como técnica analítica para caracterização dos filmes de nitreto não estequiométrico. Essa técnica utiliza-se de eventos de colisão entre um projétil (íon) e os átomos do alvo (amostra) [39]. O feixe monoenergético atinge o alvo e penetra até certa profundidade, sofrendo colisões com os átomos da amostra. Os íons que colidem com os átomos se espalham em diversos ângulos, porém somente os que são retroespalhados são úteis para análise. A caracterização do material por essa técnica é eficaz apenas se a massa do íon for menor que a massa do átomo presente na amostra.

Para essa caracterização foi utilizado um feixe de He^+ , pois os únicos elementos que não poderiam ser detectados são o hidrogênio e o próprio hélio. Portanto, o RBS foi escolhido adequadamente para determinar a composição e espessura da amostra de nitreto não estequiométrico. O feixe monoenergético de He^+ foi ajustado para as energias de 1,0 e 2,0 MeV através do acelerador de partículas Tandatron de 3 MeV, do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS. O feixe incidiu no alvo e os íons retroespalhados foram coletados por um detector de barreira de superfície com resolução de 12 keV e o sinal é analisado por um MCA (*Multi-Channel Analyser*).

O MCA é um analisador de estado sólido que gera um pulso de tensão. Cada magnitude de pulso foi armazenada em um canal diferente, discriminando a energia do íon coletado. O arranjo experimental esquematizado na Figura 20 mostra que o feixe de

íons incide normal ao alvo, enquanto os íons retroespalhados são coletados nos ângulos de 10 ou 15 ° em relação ao feixe incidente.

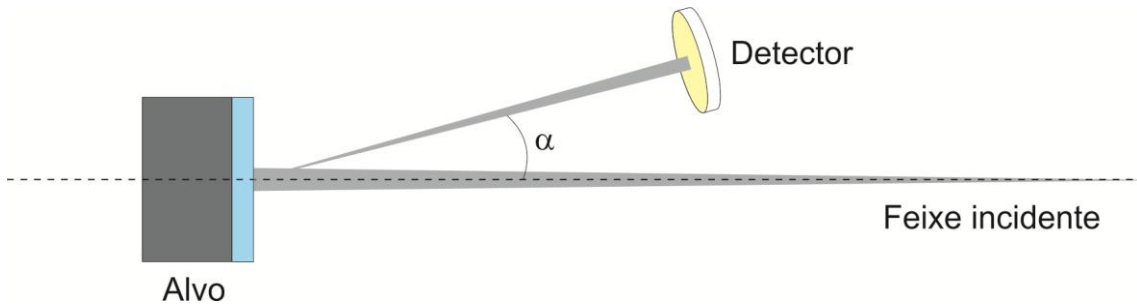


Figura 20: Diagrama do arranjo experimental para análise de RBS. O ângulo de retroespalhamento α foi fixo nos valores de 10 ou 15 °.

Os íons sofreram colisões parcialmente elásticas com os átomos da amostra. Esse choque proporciona uma transferência de energia e *momentum* entre os íons e os átomos da amostra, o que é bem descrito por uma colisão clássica. Para relacionar as energias do íon incidente com o íon retroespalhado usa-se o conceito de fator cinemático (K'). Esse fator é definido pela razão entre a energia do projétil após e antes da colisão conforme a Equação (1) [39].

$$K' \equiv \frac{E_1}{E_0} \quad (1)$$

Resolvendo o problema de colisão classicamente, obtemos a relação entre a massa do projétil (m_1), do átomo presente no alvo (m_2) e o ângulo de espalhamento, como mostra a Equação (2) [39].

$$K' = \left(\frac{m_1 \cos(\pi - \alpha) + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 (\sin(\pi - \alpha))^2}}{m_1 + m_2} \right)^2 \equiv \frac{E_1}{E_0} \quad (2)$$

Onde m_1 é a massa do projétil, m_2 é a massa do alvo e α é o ângulo complementar ao ângulo de retroespalhamento. Com a Equação (2) foi possível

determinar a massa do alvo conhecendo a massa do projétil e o ângulo de retroespalhamento.

O gráfico obtido relaciona contagens em função do canal. Para obter a correspondência entre canal e energia calibramos o sistema, que consiste em utilizar como alvo uma amostra de elemento puro e conhecido, nesse caso o silício. Escolhido o alvo alteramos a energia do feixe e obtivemos a reta de calibração que permitiu converter o eixo de contagens por canal em contagens por energia.

Para obter as concentrações dos elementos e a espessura da amostra foi usado o software SIMNRA. Maiores detalhes ver referência [40].

2.7. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Para caracterizar as estruturas de materiais utilizou-se da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Essa técnica usa um feixe de elétrons gerado por emissão termoiônica, *field emission* (emissão de campo) e também pode ser por uma combinação de ambos (filamento LaB₆) para obter imagens da amostra a ser observada. Os elétrons são acelerados por um campo elétrico que pode fornecer energias da ordem de centenas de kV em uma atmosfera com pressão na faixa de 10⁻³ até 10⁻¹⁰ mbar. Ao longo do caminho percorrido pelo feixe, existem lentes condensadoras eletromagnéticas e aberturas que definem o caminho óptico e permitem ajustar a área da amostra a ser irradiada, a intensidade do feixe, selecionar a técnica de análise (para análise de difração) e para separar os elétrons espalhados dos não espalhados. Para maiores detalhes ver referência [41].

A imagem obtida pode ser gravada em um filme fotográfico, digitalizada por uma câmera CCD ou ser visualizada em uma tela fluorescente na parte inferior do microscópio. Na Figura 21 a) está mostrado um esquema mostrando do caminho óptico do feixe de elétrons e como as lentes condensadoras eletromagnéticas e aberturas estão posicionadas no equipamento. O modelo do microscópio utilizado é JEOL de 200 keV, cuja coluna está ilustrada na Figura 21 b), do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. As micrografias foram coletadas com o microscópio operando o feixe de elétrons a 200 kV.

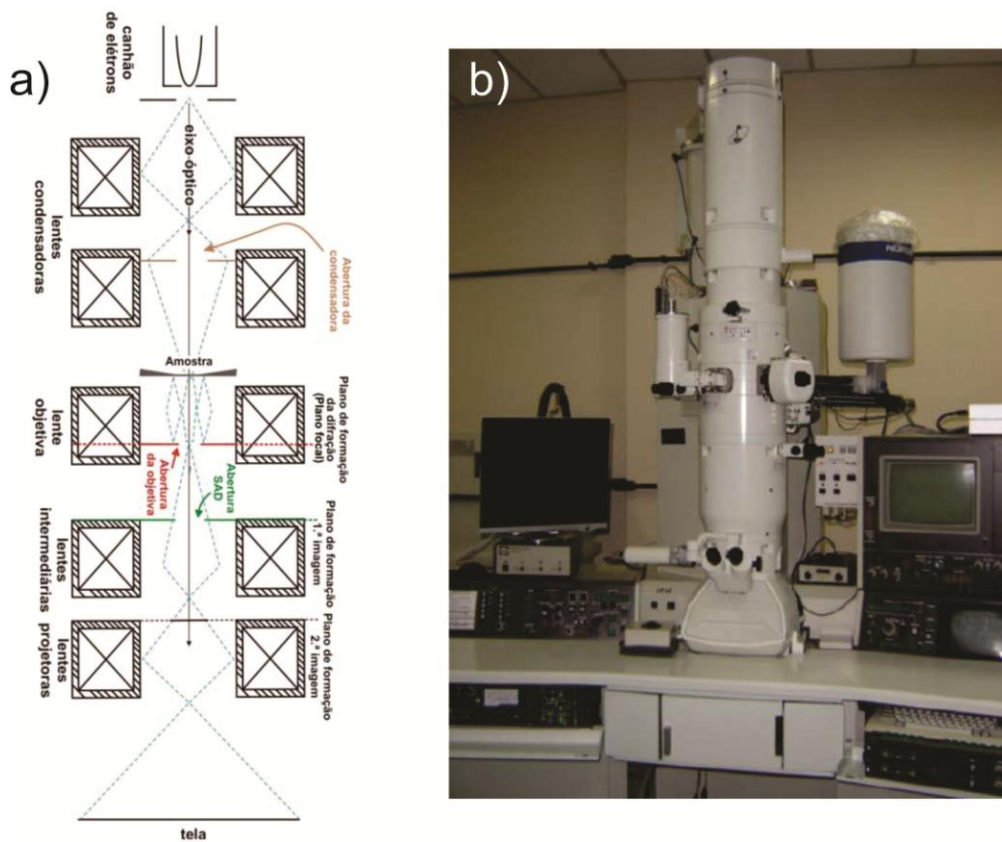


Figura 21: a) Desenho esquemático da coluna do microscópio eletrônico e seus principais componentes e em b) imagem do microscópio JEOL JEM 2010 do CME. Imagem adaptada de [42].

A formação da imagem em TEM depende do tipo de interação que o feixe de elétrons é submetido. Portanto, fatores como a composição, espessura, cristalinidade e orientação cristalina da amostra alteram os tipos de espalhamentos que os elétrons são submetidos. Interações como espalhamentos elásticos, inelásticos, emissão de elétrons secundários, geração de raios-X e até a ausência de interação do feixe são utilizadas para analisar diferentes aspectos da morfologia da amostra.

No caso da amostra ser cristalina, o feixe incidente difrata pelos planos atômicos e forma um padrão de difração que caracteriza a região que interagiu com o feixe. O padrão de difração é formado no plano focal da lente objetiva (logo após o feixe atravessar a amostra) que em seguida volta a divergir construindo a primeira imagem da amostra na saída da lente objetiva, ver Figura 21 a). As lentes intermediárias

e projetoras são responsáveis pela magnificação da imagem. Para obtermos o padrão de difração, focalizamos a lente intermediária no plano focal da objetiva.

As ondas espalhadas (tratamento ondulatório dos elétrons) se cruzam no plano focal da lente objetiva, que é localizado a uma distância radial de $r = f * \theta$, onde f é o ponto focal e θ é o ângulo de espalhamento. Nesse plano focal, há a formação de padrões de difração, uma vez que ocorrem interferências construtivas e destrutivas. Uma das possibilidades de visualização da imagem é mostrada na Figura 22. Essa imagem de difração, que representa a interação resultante do feixe de elétrons com o substrato cristalino de silício (100). O plano de difração é mapeado pelo vetor da rede recíproca \vec{g} , que sempre tem origem no ponto central, que corresponde ao feixe que atravessa diretamente a amostra (000). Os outros pontos/anéis são difrações provenientes da interação entre o feixe de elétrons e a rede cristalina em diferentes direções, portanto cada ponto/anel da imagem esta associado a uma orientação dos planos cristalinos dados pelos índices de Müller (hkl). A relação entre o módulo da distância no espaço recíproco \vec{g} , da Figura 22, do espaço real é dada por:

$$d_c = \frac{1}{g_c} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

$$d_h = \frac{1}{g_h} = \left(\frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + l^2) + \frac{l^2}{c^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$d_{ort} = \frac{1}{g_{ort}} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (5)$$

Nas Equações (3), (4) e (5) os parâmetros d_c , d_h e d_{ort} representam as distâncias da rede real do tipo cúbica, hexagonal e ortorrômbica respectivamente [43]. Os parâmetros de rede são representados pelas letras a , b e c . Esses parâmetros são fixos para cada material em determinada fase (amorfo ou cristalino). A partir dessas informações, é possível associar os índices de Müller com os parâmetros de rede e obter a informação do espaço real.

As imagens de campo claro (BF – *Bright Field*) e campo escuro (DF – *Dark Field*) são imagens que podem ser feitas através da seleção do tipo de espalhamento que o feixe de elétrons é submetido. A imagem de campo claro é feita pelos elétrons que não

sofrem nenhum tipo de espalhamento enquanto a imagem de campo escuro é feita apenas com os feixes difratados. Para possibilitar a formação desses dois tipos de imagem, o microscópio pode assumir duas configurações distintas, como mostra a Figura 23. Isso mostra que os elétrons que formam a imagem são coletados em locais diferentes, ou seja, o detector deve ser posicionado em posições diferentes para obter as imagens de BF e DF.

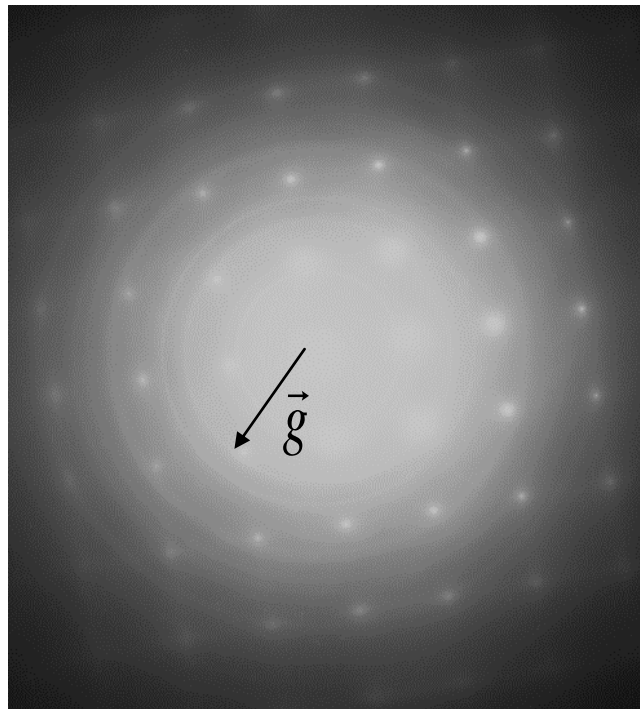


Figura 22: Imagem do padrão de difração da amostra G6 após tratamento térmico. Essa imagem mostra o padrão de difração do substrato, pontos brilhantes, em conjunto com a fina camada de nitreto de silício não estequiométrico, anéis concêntricos. O vetor indicado na imagem representa a direção $(2\bar{2}0)$ da rede recíproca.

Para realizar as medidas de TEM é necessário preparar a amostra de maneira que exista transmissão do feixe de elétrons pelo filme depositado. A Figura 24 mostra as etapas de preparação da amostra que permite ter a visualização desejada das imagens obtidas por TEM. Primeiramente, desbastamos o substrato com uma politriz e uma lixa até a espessura de aproximadamente 100 μm . A próxima etapa consiste em desbastar a amostra com um disco de cobre girante de 3 mm, denominado dimpler, até obtermos a espessura de aproximadamente 20 μm no centro da mesma. Depois disso, um feixe de

Ar com energia de 3 keV foi incidido pelas costas da amostra até que se forme um orifício, dessa forma a amostra está pronta para obtermos a imagem.

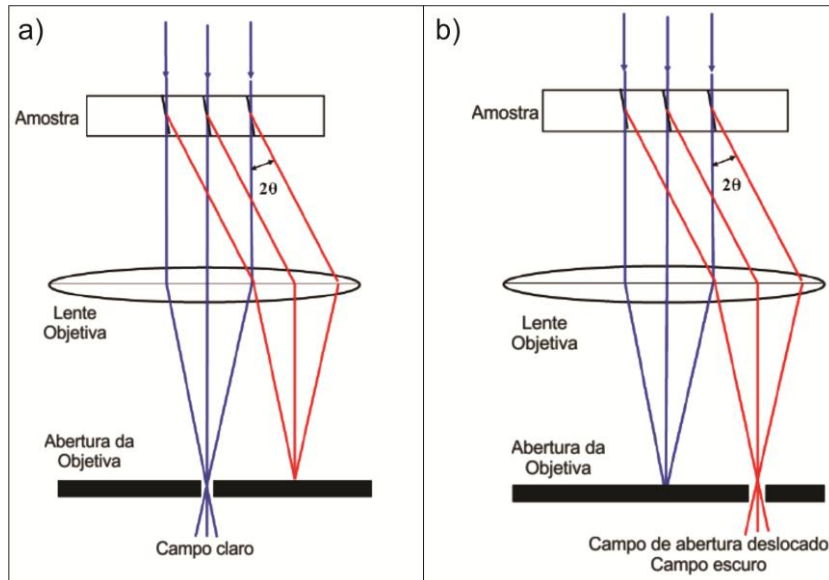


Figura 23: Configuração do microscópio para formar imagem de campo claro e campo escuro. A abertura da objetiva deve ser deslocada para coletar o feixe espalhado em um ângulo θ . Imagem adaptada de [44].

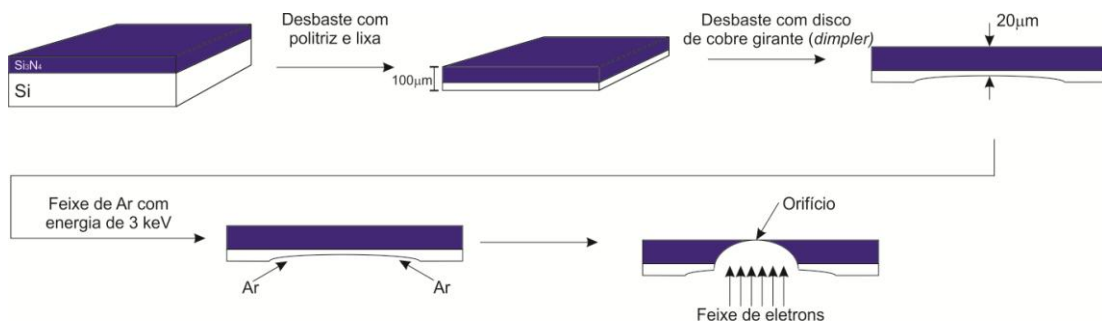


Figura 24: Preparação de amostras para medidas de TEM (*plan-view*).

2.8. Elipsometria espectral

A elipsometria é uma técnica óptica não destrutiva que permite medir as propriedades materiais de filmes e substratos como o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k). A caracterização pode ser feita em materiais de diferentes características ópticas, ou seja, eles podem ser isotrópicos, anisotrópicos, dielétricos,

dentre outros. Além disso, é possível medir espessura de filmes finos que apresentam baixa absorção com grande precisão.

Essa técnica consiste em incidir um feixe de luz polarizado sobre a amostra e medir a mudança de polarização após interagir com o material através da reflexão. Isso permite conhecer as propriedades físicas do material. A mudança de polarização é determinada pelas amplitudes relativas das componentes paralelas (ρ^p) e perpendicular (ρ^s) ao plano de irradiação em conjunto com a diferença de fase entre as duas componentes ($\Delta^p - \Delta^s$) [45]. A partir da razão entre das intensidades e da diferença de fase do feixe refletido são definidos os parâmetros elipsométricos ψ e Δ' :

$$\frac{R^p}{R^s} = \frac{\rho^p}{\rho^s} e^{i(\Delta^p - \Delta^s)} = \tan(\psi) e^{i\Delta'} \quad (6)$$

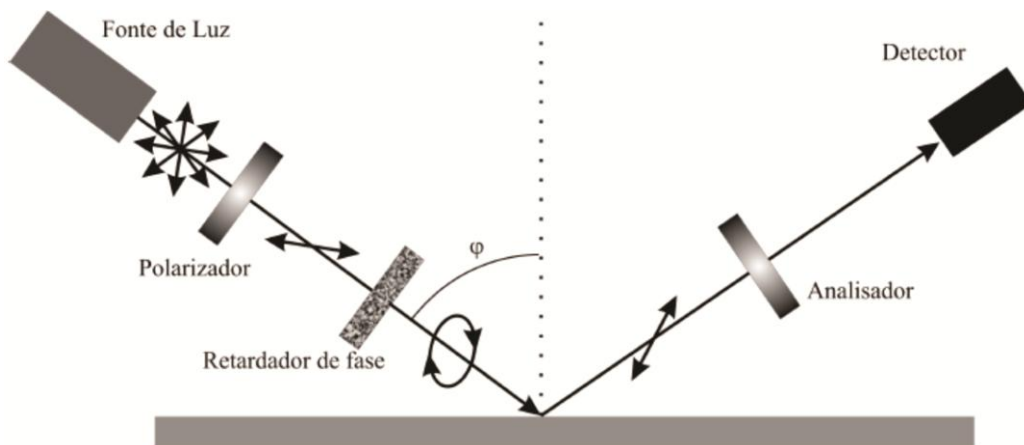


Figura 25: Diagrama esquemático do elipsômetro. Figura retirada de [46].

Para medir os parâmetros elipsométricos utiliza-se um arranjo experimental conforme a Figura 25. O elipsômetro de extinção SOPRA GES-E, mostrado na Figura 26, utiliza um feixe colimado e monocromático que atravessa um polarizador e um retardador de fase (cristal birrefringente responsável pela defasagem entre a componente paralela e perpendicular) tornando o feixe elipticamente polarizado. O polarizador e o retardador de fase são ajustados de maneira que o feixe refletido seja plano-polarizado. O feixe refletido atravessa o analisador (outro polarizador) que é ajustado até atingir um mínimo sinal no detector (espectrômetro).

O elipsômetro permite obter as constantes ópticas na faixa espectral de 250 nm até 1,88 μm variando o comprimento de onda do feixe incidente. Essa medida permite obter os parâmetros A' , B' e C' da fórmula de dispersão de Cauchy representada pela Equação (7), que relaciona o índice de refração (n) com o comprimento de onda (λ).

$$n(\lambda) = A' + \frac{B'}{\lambda^2} + \frac{C'}{\lambda^4} \quad (7)$$

Para obter a espessura do filme e o índice de refração ($n(\lambda)$) foi utilizado o software Winelli II. As medidas foram feitas com o ângulo de incidência (φ) de 75° com a normal e no intervalo espectral de 300-900 nm. As medidas foram realizadas no elisometro do Laboratório do Laser da UFRGS.



Figura 26: Elipsômetro de extinção SOPRA GES-E utilizado para caracterização.

Capítulo 3. Resultados e discussões

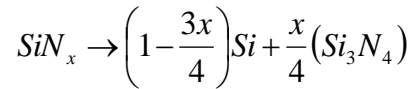
Os filmes de nitreto de silício não estequiométrico foram produzidos com diferentes parâmetros de deposição e submetidos a diversos tratamentos térmicos. Essa metodologia foi aplicada com o objetivo de estudar a influência desses parâmetros sobre a fotoluminescência e obter as melhores condições para formação de nanocristais. Medidas de fotoluminescência à temperatura variável foram empregadas em algumas amostras para avaliar como a banda de emissão modifica-se em função da temperatura da amostra. Isso auxilia a avaliar se há algum fenômeno de recombinação que é favorecido por fônons. Junto com as medidas de fotoluminescência, foram apresentados os resultados da análise por RBS. Através do RBS, foi possível estabelecer uma relação da fotoluminescência com a estequiometria da amostra.

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos de fotoluminescência, RBS, TEM e elipsometria para os diferentes parâmetros de deposição dos filmes de nitreto não estequiométrico. Para uma melhor compreensão, foram agrupados os resultados com semelhantes regimes de deposição e tratamento térmico. Dessa forma, foi estabelecido um comparativo entre eles. Devido ao grande número de espectros de fotoluminescência, foram apresentados os resultados essenciais para a compreensão do fenômeno.

3.1. Confeção das amostras

Os filmes de nitreto de silício não estequiométrico foram obtidos pela técnica de *sputtering* reativo. Devido à dinâmica de plasma durante a deposição, pode ocorrer a precipitação de silício no interior do filme formando nanoestruturas, amorfas ou cristalinas, espalhadas uniformemente. Para formar o nitreto não estequiométrico, utilizamos os gases nitrogênio, argônio e oxigênio em diferentes proporções, formando o plasma no interior da câmara principal de deposição. Após a deposição, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos em temperaturas onde diferentes parâmetros foram avaliados, para favorecer a formação de nanoestruturas de silício. No nitreto não

estequiométrico, pode ocorrer separação de fases quando submetido aos tratamentos térmicos em altas temperaturas, aumentando a densidade de pequenas nanoestruturas [47] conforme descrito pela reação química [48].



Antes de realizar a deposição dos filmes, devemos escolher um tipo de substrato para obter apenas a sustentação mecânica. O substrato não deve influenciar nas medidas de PL e na deposição dos filmes por *sputtering* e será exposto a diversos procedimentos químicos, como a limpeza RCA, e físicos, como os tratamentos térmicos. Consequentemente, as lâminas de silício cristalino bem polido são os substratos mais adequados para esses procedimentos, pois não sofrem nenhuma modificação nesses processos. Além disso, não existe risco de ocorrer interdifusão entre as camadas na interface semiconductor/isolante nas temperaturas utilizadas.

Antes de realizar a limpeza RCA, as lâminas de silício foram cortadas nas dimensões de 10x12 mm com a máquina de corte de precisão da empresa Kulicke & Soffa modelo 982-6 Puls, como mostra a Figura 27.



Figura 27: a) Vista frontal e b) interior da máquina de corte de lâmina de silício.

Os filmes são depositados utilizando um alvo de silício com pureza de 99,999% e um plasma composto por uma mistura de gases. A máquina de *sputtering*, Perkin-Elmer 4450, é ajustada a uma potência de 1 kW durante todo o processo de deposição. A pressão total e pressão parcial dos gases que formam o plasma são ajustadas individualmente para cada amostra. A quantidade de gases foi controlada com fluxímetros de 10 e 100 ccpm em conjunto com o medidor de vácuo. Em vez de controlarmos a estequiometria dos filmes através da pressão total dos gases [49], alteramos a pressão parcial dos gases para modular a proporção entre a quantidade de silício, nitrogênio e oxigênio presentes nos filmes [37], enquanto o tempo de deposição influencia apenas na espessura da camada depositada. A taxa de deposição dos filmes depende da pressão parcial dos gases [50]. Como as amostras foram depositadas durante o mesmo tempo, existem pequenas variações de espessura, devido à composição do plasma. Todos os parâmetros de deposição foram controlados ativamente durante todo o processo.

3.2. Diferença entre a excitação óptica

Os experimentos de PL foram realizados em dois estágios diferentes. Inicialmente as amostras foram excitadas com o comprimento de onda 488 nm pelo laser de argônio, enquanto na segunda etapa utilizamos o laser de 266 nm. A Figura 28 mostra os espectros de PL normalizados da amostra G1. A amostra G1 foi depositada utilizando apenas o nitrogênio como gás de plasma a uma pressão de 6,7 mTorr enquanto a potência da fonte RF foi mantida em 1 kW. Essa amostra foi mantida em rotação com velocidade angular de 10 rpm por 150 min durante toda a deposição.

Após o processo de deposição, a amostra foi submetida a um tratamento térmico em atmosfera de FG a 500 °C durante 60 min e subsequente tratamento térmico em FG a 450 °C durante 30 min. Como a temperatura de passivação foi menor que a utilizada para formação das nanoestruturas, não se espera mudanças no tamanho dos aglomerados de silício durante o segundo recozimento.

A amostra foi excitada com o laser de argônio de 488 nm ajustado a uma densidade de potência de 1,4 mW/mm² juntamente com o filtro UV-Vis e a grade de

difração de 300 gr/mm. Podemos observar que o espectro coletado pela CCD foi bloqueado abruptamente em 540 nm, como mostra a Figura 28. Isso é resultado do filtro utilizado nessa medida.

Quando utilizamos o comprimento de onda de 266 nm para excitar a amostra, foi utilizado o filtro UV e a grade de 1200 gr/mm. O laser de 266 nm foi ajustado à densidade de potência de $1,8 \text{ mW/mm}^2$ para coletarmos o espectro de PL. Podemos observar que uma grande parte do espectro de PL deixa de ser observado quando a excitação é feita com o comprimento de onda de 488 nm. Todos os resultados de PL na dissertação foram adquiridos com o comprimento de onda de excitação de 266 nm, por esses motivos.

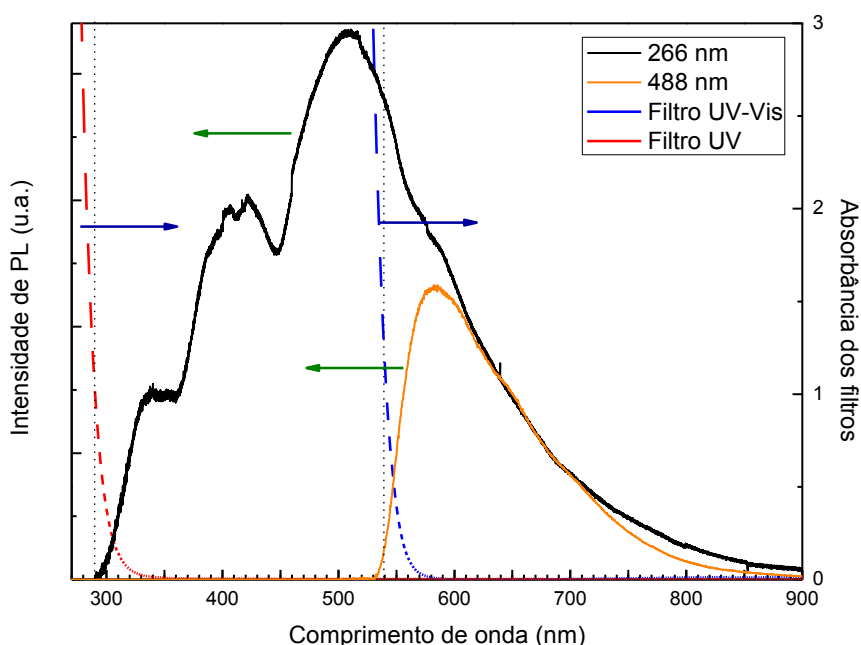


Figura 28: Espectros de PL normalizados da amostra G1. Aqui foi mostrada a diferença no espectro quando mudamos a fonte de excitação de 488 nm para 266 nm. Grande parte do espectro estava oculta devido à energia de excitação.

Medidas de intensidade de PL não possuem um valor absoluto por apresentar grande variabilidade devido aos fatores externos. Por esse motivo, a comparação de intensidade estabelecida entre as amostras são relativas, ou seja, podemos comparar as intensidades apenas entre às amostras que foram medidas nos mesmos parâmetros e equipamentos. Entretanto, a forma do espectro não se altera, pois os portadores sempre estão sujeitos às mesmas transições eletrônicas no regime linear independente dos

parâmetros e equipamentos utilizados. Por isso, foram estabelecidas comparações apenas entre espectros normalizados.

3.3. Primeiros experimentos

Os filmes de nitreto de silício não estequiométricos foram depositados seguindo os parâmetros listados na Tabela 1. As deposições possuem parâmetros de controle bem definidos, como a pressão total (expressa em mTorr) e a pressão parcial (representada em percentagem) dentro da câmara, as quais regulam a taxa de deposição e a estequiometria dos filmes. Nessa etapa, foram utilizados apenas dois gases no processo, sendo que em duas delas, G1 e G5, utilizou-se apenas o nitrogênio. Devido à rotação de 10 rpm imposta para as amostras G1 e G5 para obter maior uniformidade em espessura, a taxa de deposição foi diminuída em relação às amostras G2, G3 e G4, pois a área de deposição é restrita apenas abaixo do alvo de Si. Para compensar essa perda, o tempo de deposição teve de ser estendido para obter filmes de espessuras da mesma ordem. O nitrogênio e o alvo de silício foram responsáveis por formar os filmes, de nitreto não estequiométrico. Para controlar a estequiometria dos filmes foi introduzido um gás inerte, nesse caso argônio, que se mostrou eficiente.

Tabela 1: Parâmetros de deposição. As amostras G1 e G5 foram depositadas utilizando apenas nitrogênio e submetidas a uma velocidade de rotação de 10 rpm. As amostras G2, G3 e G4 foram depositadas estaticamente com uma combinação dos gases argônio e nitrogênio em diferentes proporções.

Amostras	Pressão (mTorr)	Ar (%)	N₂ (%)	Tempo de deposição (min)
G1	6.7	0,00	100,00	150
G2	10	95,00	5,00	20
G3	10	99,00	1,00	20
G4	10	97,00	3,00	20
G5	6.7	0,00	100,00	150

As amostras foram submetidas ao tratamento térmico à temperatura de 500 °C durante 60 min em atmosfera de FG para formar nanoestruturas. Em seguida, um novo tratamento térmico em FG foi realizado a 450 °C durante 30 min para passivar as ligações pendentes. Esse tratamento térmico não deveria mudar a estrutura do material, pois o filme já fora exposto a tratamento térmico anterior; portanto, serve apenas para passivar os defeitos. A Figura 29 mostra um espectro de PL da amostra G1 após o tratamento térmico.

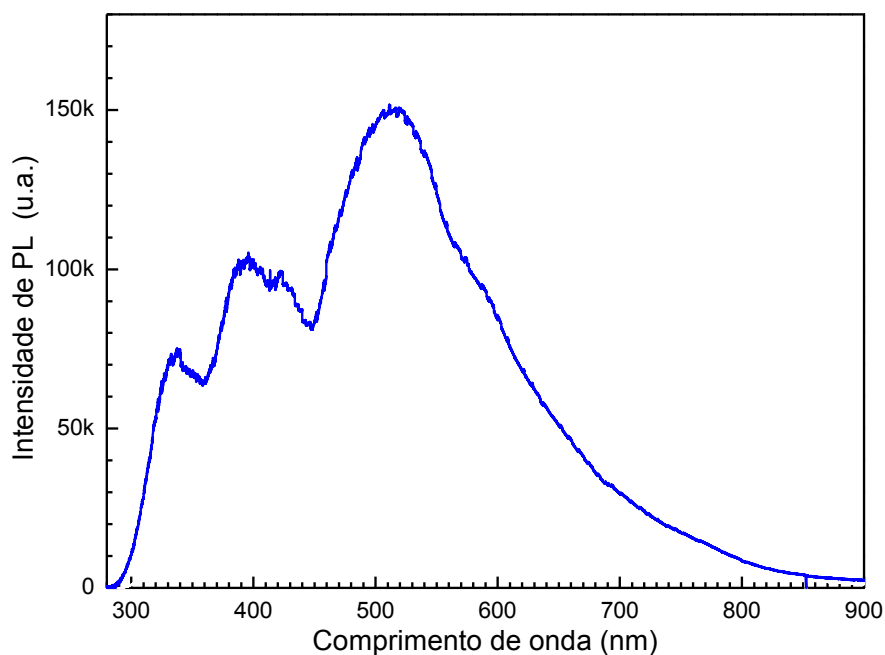


Figura 29: Espectro de PL da amostra G1 tratada termicamente em atmosfera de FG a uma temperatura de 500 °C durante 60 minutos e subsequente recozimento em 450 °C durante 30 min em FG. A emissão da amostra ocorre na faixa de 300-850 nm. Fótons com comprimentos de onda menores que 290 nm não são coletados pelo detector CCD, por serem bloqueados pelo filtro passa baixa energia.

Para excitar os portadores, utilizou-se um laser que emite fótons com energia 4,7 eV (266 nm), ajustada a uma densidade de potência de 1,8 mW/mm² por meio de um medidor de potência em conjunto com um filtro de densidade neutra. A banda de emissão encontra-se na faixa de 300-850 nm, apresentando picos nos comprimentos de onda de 340, 400 e 510 nm. Para efetuarmos as medidas em outras amostras, determinamos a região de linearidade de PL em função da intensidade de excitação do laser, como mostra a Figura 30.

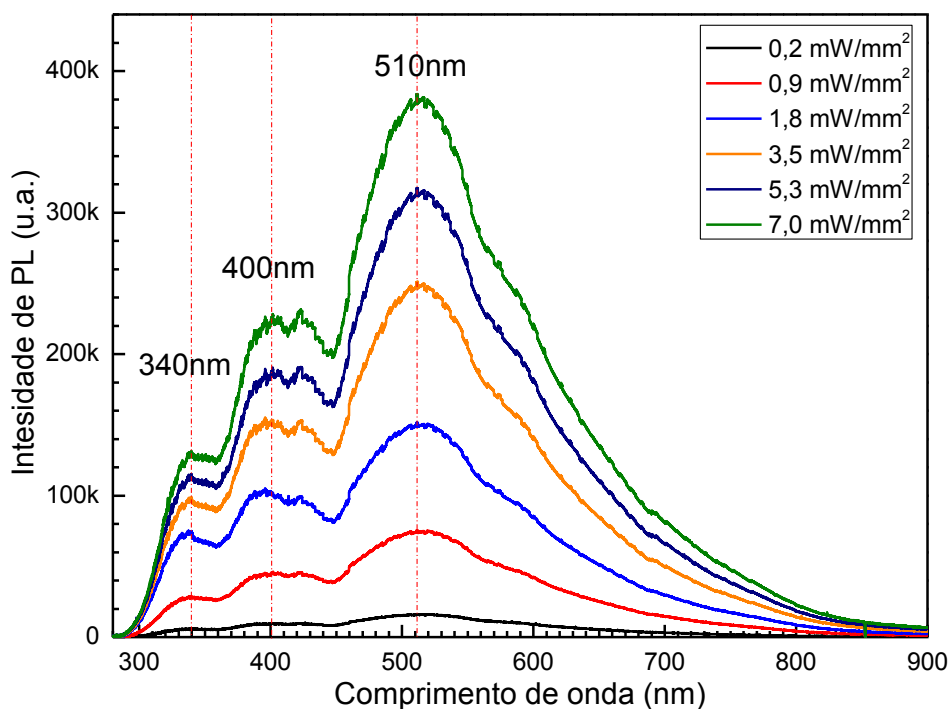


Figura 30: Espectros de PL adquiridos com diferentes potências de excitação. O comprimento de onda onde a intensidade é máxima é indicado pelas linhas tracejadas na vertical.

Para cada banda de emissão presente na Figura 30, identificamos os comprimentos de onda que apresentam os máximos de emissão. A contagem associadas aos comprimentos de onda 340, 400 e 510 nm, e a área abaixo dos espectros são plotados em função da densidade de potência, conforme mostrado na Figura 31. Vemos que os espectros de PL apresentam linearidade para densidades de potências de excitação menores ou iguais a $1,8 \text{ mW/mm}^2$. Por esse motivo, procuramos medir os espectros de PL com a excitação nessa faixa de valores.

As amostras G2, G3 e G4 foram depositadas utilizando o gás argônio nas proporções de 95, 99 e 97% para formar o plasma. Essas amostras não apresentaram PL, isso mostra que os regimes de deposição não foram adequados. A incapacidade de emitir luz pode estar associada à grande quantidade de silício presente no filme. Para reduzirmos a proporção desse material, basta aumentar a quantidade de gás nitrogênio na câmara de *sputtering*, pois ele reage quimicamente com o silício depositado sob o substrato, reduzindo a proporção do mesmo.

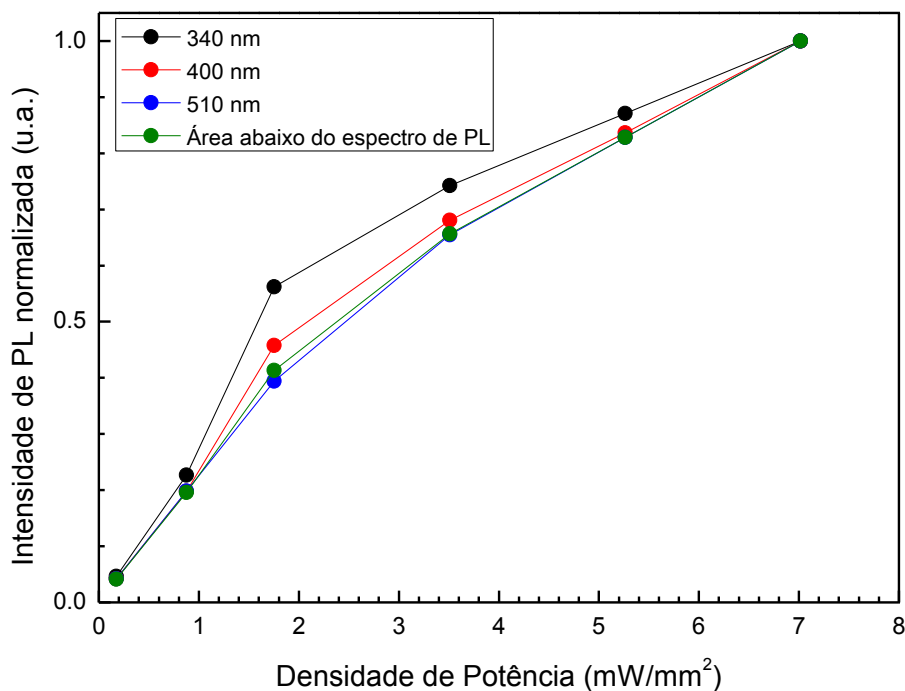


Figura 31: Intensidade de PL normalizada em função da potência da excitação. As cores preta, vermelha e azul representam as intensidades máximas nos comprimentos de onda 340, 400 e 510 nm, respectivamente e o verde representa a área abaixo do espectro.

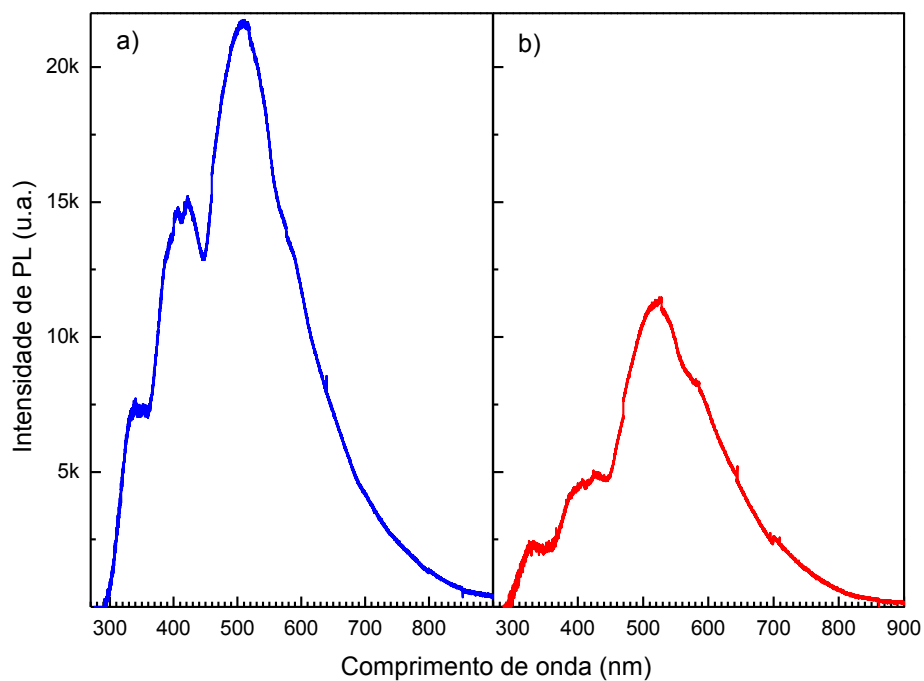


Figura 32: Espectros de fotoluminescência das amostras a) G1 e b) G5; recozida a 500 °C durante 60 min em atmosfera de FG e subsequente recozimento a 450 °C durante 30 min em FG.

A amostra G5 foi preparada seguindo os parâmetros de deposição listados na Tabela 1. Essa deposição teve os mesmos valores atribuídos à deposição G1. Apesar de utilizar os mesmos parâmetros de deposição e tratamentos térmicos, não obtivemos amostras com as mesmas características de intensidade, como mostra a Figura 32.

Comparando os espectros medidos sob as mesmas condições, observamos que há uma diferença de aproximadamente 52% entre a intensidade total das amostras. Além da diferença de intensidade, há diferença na forma do espectro. Isso pode ser proveniente de outros mecanismos de emissão que estejam presentes. Com tamanha dispersão dos resultados, foi investigado qual seria o motivo dessa diferença. Para descobrir as diferenças entre as composições dos filmes, foi realizada a análise de RBS. Os espectros obtidos por essa técnica mostram a presença de silício, nitrogênio e a inesperada presença de oxigênio, como mostra a Figura 33.

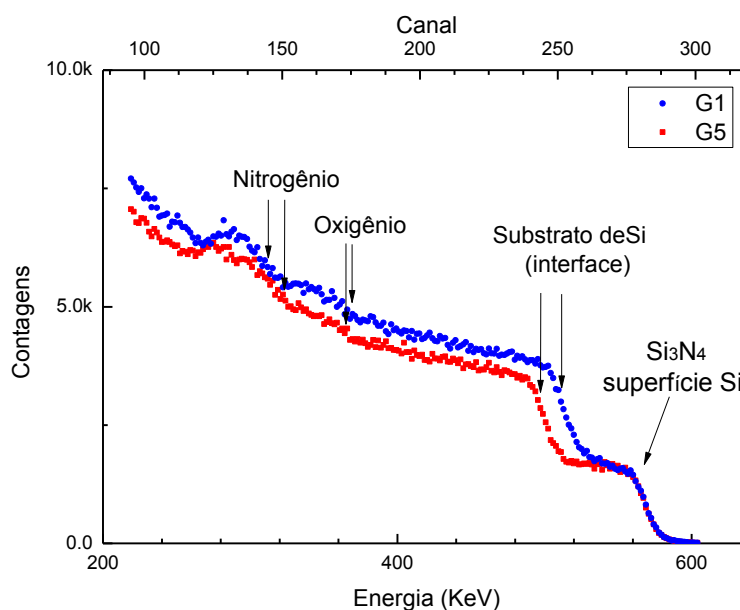


Figura 33: Espectros de RBS das amostras G1 e G5 antes do tratamento térmico. Nessa amostra o pico em 360 keV corresponde a partículas espalhadas pelo oxigênio. Essas análises foram feitas com íons de hélio com energia de 1 MeV coletados em um ângulo de 10° em relação à direção incidente.

Notamos que há uma diferença entre as composições nos filmes. Como os filmes foram depositados sob as mesmas condições, não deveriam apresentar essa discrepância. Além disso, a presença de oxigênio como contaminante não estava clara. Ao inspecionar a máquina de *sputtering*, foi encontrado um vazamento em um

compartimento no interior da câmara de deposição. Nesse compartimento, o gás presente na atmosfera penetrava durante o período ocioso da máquina e era liberado durante a deposição, incorporando-se nas amostras. Dessa forma, foram obtidas evidências de que o oxigênio melhora a intensidade de PL em determinadas proporções. Isso permitiu abrir uma nova linha de investigação com um novo parâmetro de deposição: o oxigênio. Para eliminar o vazamento na câmara de deposição, foi instaurado um passo adicional durante a remoção dos gases atmosféricos. Ao bombear os gases para fora da câmara, foi acionado o rotor com a finalidade de eliminar os gases presentes nesse compartimento. Dessa maneira, a influência de parâmetros externos aos experimentos foi eliminada.

Tabela 2: Resultados de análise RBS com as concentrações percentuais dos elementos para amostras G1 e G5.

Amostra	Si (%)	N (%)	O₂ (%)
G1	32,5±1,5	50,0±1,5	17,5±1,5
G5	35,5±1,5	50,0±1,5	14,5±1,5

Uma nova amostra G6 foi depositada seguindo estes procedimentos. Na Figura 34 a), é apresentado o espectro de PL da amostra G6, submetida a um tratamento térmico em atmosfera de argônio a 500 °C durante 60 min e a um subsequente recozimento feito a 450 °C em FG. A amostra foi excitada com o laser de 266 nm, ajustado à densidade de potência de 1,8 mW/mm². O espectro de fotoluminescência possui intensidades máximas de emissão nos comprimentos de onda de 390 e 490 nm, aproximadamente. Possivelmente, não há PL por confinamento quântico nessas nanoestruturas, pois o espectro obtido possui bandas de emissão semelhantes aos defeitos de interface presentes no nitreto rico em silício, conforme mostrado na Figura 9. Os picos presentes nesse espectro podem ser atribuídos às ligações pendentes do nitrogênio e do silício [31], relacionando o pico em 390 nm aos defeitos em nitrogênio e o de 490 nm aos defeitos em silício. A Figura 34 b) mostra o resultado da análise de RBS. Podemos observar que nessa amostra não há resquícios de átomos de oxigênio, portanto o problema foi solucionado. As proporções de silício e nitrogênio

obtidos nos filmes foram de 44,5 e 55,5%, respectivamente, com incerteza de 1,5%. Essa proporção nos dá um excesso de silício da ordem de 3,0% nessas amostras.

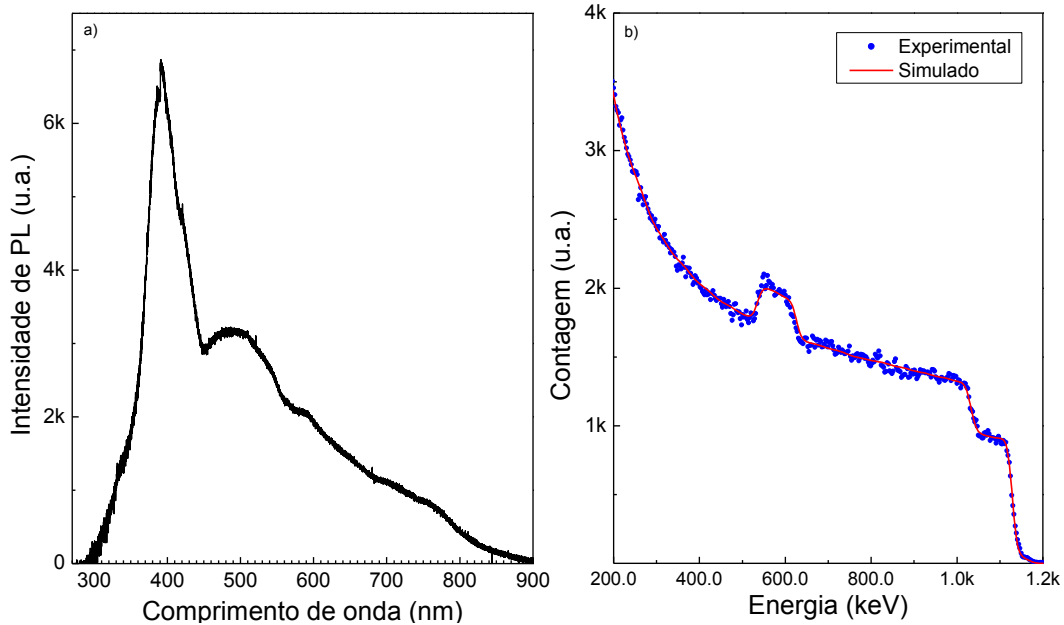


Figura 34: Espectro de a) PL e b) RBS da amostra G6. Apesar da banda de emissão permanecer a mesma, a intensidade dos picos são diferentes. Podemos observar apenas dois picos bem pronunciados de emissão, em aproximadamente 390 e 490 nm. O espectro de RBS não apresenta nenhum resquício de átomos de oxigênio, mostrando que não houve mais contaminação. Espectro de RBS obtido com He^+ de energia de 2 MeV foi coletado a um ângulo de 15° em relação ao feixe incidente.

3.4. Microscopia eletrônica de transmissão

Como foi mostrado na análise de composição (RBS), a amostra G6 possui ~3% de excesso de silício. Assim foi interessante fazer TEM em duas amostras: uma como depositada e outra após o tratamento térmico. A Figura 35 mostra a imagem de campo escuro da amostra G6, como depositada, em conjunto com o padrão de difração, e após o tratamento térmico. Podemos observar que existem estruturas em início de cristalização na amostra, confirmado pela imagem de difração, pois nela os anéis estão difusos indicando que o material apresenta pequenos aglomerados de silício parcialmente cristalizados. Já a imagem de campo escuro da amostra G6 tratada termicamente revela claramente os nanocristais de silício, conforme mostrado na Figura 35.

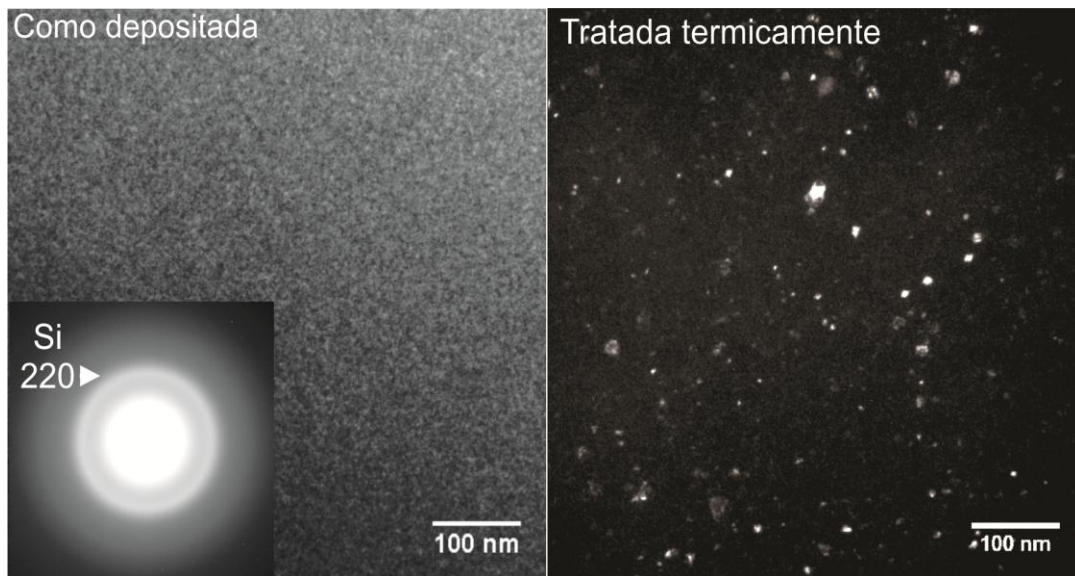


Figura 35: Imagem de campo escuro da amostra G6, como depositada, em conjunto com o respectivo padrão de difração, e após o tratamento térmico, em Ar 500 °C durante 60 min e subsequente FG 450 °C durante 30 min.

A Figura 36 mostra a imagem de campo claro da amostra tratada termicamente em atmosfera de argônio a 500 °C durante 60 min e subsequente tratamento em FG, conforme o especificado anteriormente. Utilizamos o padrão de difração em diferentes regiões (A, B, C e D) para analisar a estrutura presente no nitreto não estequiométrico. Nas regiões A e B, aparecem anéis de difração bem definidos em conjunto com alguns pontos, indicando que nessas regiões existe cristalização. Com as imagens de difração medimos o vetor \vec{g} da rede recíproca e, conseqüentemente, o espaçamento interatômico da rede real a menos de uma constante, que foi obtida através da calibração de um elemento cristalino conhecido, nesse caso o silício.

A Tabela 3 mostra os parâmetros de rede utilizados para calcular a distância interatômica do espaço real para α -Si₃N₄, β -Si₃N₄ e Si₂N₂O (oxi-nitreto de silício). A estrutura cristalina para os α -Si₃N₄ e β -Si₃N₄ é hexagonal; portanto, o parâmetro b não foi mostrado. Já o Si₂N₂O apresenta estrutura cristalina do tipo ortorrômbica, que faz necessária a utilização dos três parâmetros de rede para obter a distância real entre os átomos. Os valores obtidos pela medida de TEM são comparados com os valores calculados pelas Equações (4) e (5) para estruturas cristalinas na Tabela 4.

Os valores mostrados na Tabela 4 são os valores das distâncias interatômicas e os índices de Müller. Observamos que algumas distâncias são exclusivas para alguma fase de nitreto de silício ou para o oxi-nitreto de silício. Isso indica que existe mais de

uma fase presente no filme analisado, e que há a possibilidade do elemento oxigênio estar presente no material em quantidades tão ínfimas que não foram detectadas por RBS. As distâncias interatômicas, que coincidem em mais de um material, não podem ser utilizadas para análise, pois qualquer uma delas pode estar presente no filme.

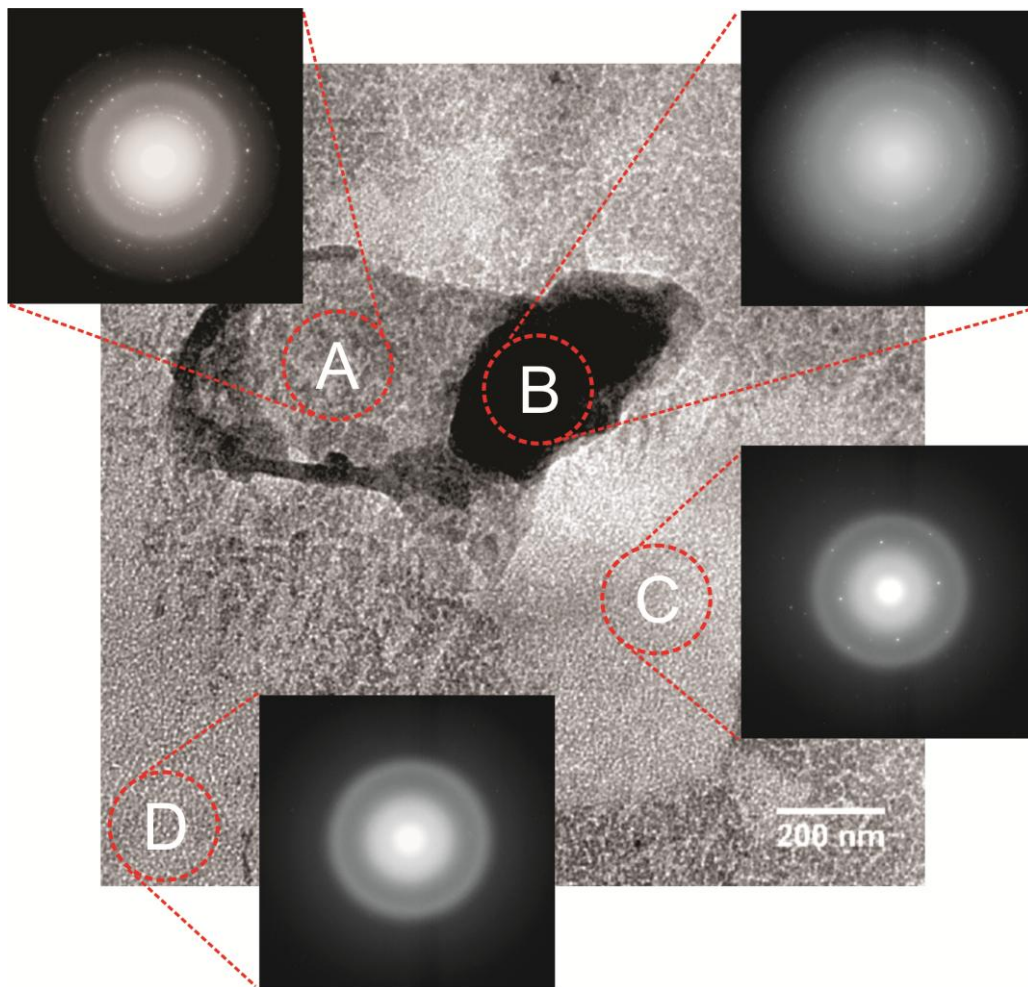


Figura 36: Imagem de campo claro da amostra G6 após o tratamento térmico. De cada região representada pelas letras A, B, C e D foi feita imagem de difração.

Tabela 3: Tabela dos parâmetros de rede para α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 e $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ [51].

Parâmetros de rede (Å)	α - Si_3N_4	β - Si_3N_4	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$
a	7,666	7,586	8,843
b	—	—	5,437
c	5,615	2,902	4,835

Resumindo, dos resultados de TEM da amostra recozida, foram encontradas estruturas cristalinas de Si_3N_4 e $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, além dos nanocristais de silício. Os nanocristais de Si formados estão cristalinos mesmo com a baixa temperatura de recozimento utilizada (500 °C) e, coexistem com os cristais de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ e $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Tabela 4: Distância interatômica medida através das imagens de difração comparadas com as calculadas pelas Equações (4) e (5) em conjunto com os parâmetros de redes fornecidos na Tabela 4. Nas colunas estão representadas as distâncias interatômicas e os índices de Müller correspondentes para os diferentes materiais. Os índices de Müller estão representados entre parênteses.

Distância interatômica medida (Å)	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ Calculada (Å)	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Calculada (Å)	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ Calculada (Å)
2,96	_____	_____	2,95 (300)
2,52	_____	_____	2,52 (301)
1,79	1,80 (103)	_____	_____
1,55	1,55 (132)	1,54 (131)	1,54 (013)/(330)/(322)
1,50	1,51 (123) 1,49 (231)	1,51 (230)	_____
1,27	1,26 (331)	1,26 (330)	_____
1,15	_____	1,15 (222)	_____
1,05	1,06 (333)	1,04 (232)	_____
0,97	_____	0,97 (003)	_____
0,85	_____	0,85 (133)	_____

3.5. Variação dos parâmetros de recozimento

Em uma nova deposição, foi utilizada uma mistura de 3,00% de argônio e 97,00% de nitrogênio, a uma pressão total de 6,7 mTorr, denominada G6. Os substratos foram mantidos estáticos, abaixo do alvo de silício durante 20 min. Nesse lote de amostras, foram feitos diversos tratamentos térmicos em atmosfera de argônio, nas temperaturas de 500 e 600 °C, nos intervalos de tempo de 5, 10, 15, 30 e 60 min. A temperatura dos tratamentos térmicos utilizada foi menor que a utilizada para nuclear nanoestruturas de silício em matriz de SiO₂ [52], pois a cinética para formação de pequenos aglomerados de silício em Si₃N₄ é mais rápida que em SiO₂ [17].

Após os tratamentos térmicos, realizamos os experimentos de fotoluminescência. Os parâmetros para excitação foram obtidos através da análise de linearidade, ou seja, variamos a potência do laser de 266 nm e coletamos os espectros. Com isso, verificamos qual será a característica da amostra G6 em relação à excitação em diferentes densidades de potências, como mostra a Figura 37.

Na Figura 37 a) notamos que o espectro não possui mudanças significativas na forma em função da variação da densidade de potência. Isso mostra que não existem mecanismos de emissão que são ativados pela densidade de potência nesse intervalo. A partir desses espectros, integramos a área abaixo da curva e relacionamos com a densidade de potência como mostra a Figura 37 b). A amostra apresenta um comportamento linear em relação à densidade de potência de excitação, exceto quando excitamos com 14,0 mW/mm². A escolha de excitar a amostra com 1,8 mW/mm² está em conformidade com o resultado obtido anteriormente para a amostra G1.

Agora mostraremos o comportamento da amostra quando submetida a diferentes parâmetros de tratamentos térmicos. A Figura 38 mostra o espectro de PL da amostra G6 para os tratamentos térmicos feitos a 500 °C em atmosfera de argônio em diversos tempos. Os espectros apresentam apenas duas bandas de emissão, portanto o filme não contém oxigênio em sua composição, como será mostrado no espectro de RBS na próxima seção. Podemos observar que a amostra que apresentou maior rendimento em PL foi a tratada termicamente por 15 min.

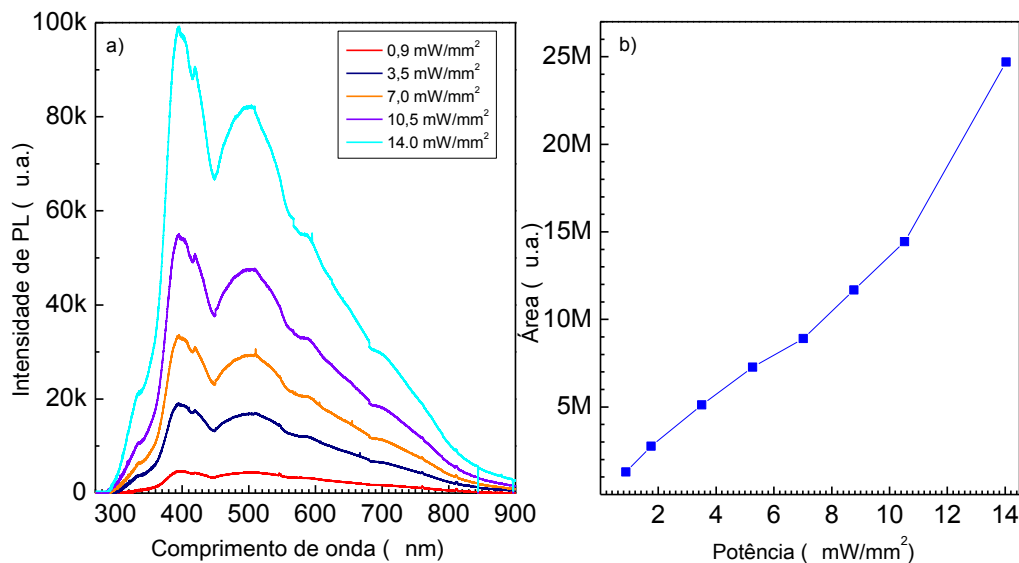


Figura 37: Medidas de PL da amostra G6 tratada termicamente a 600 °C por 5 min em argônio e em seguida de outro recozimento em FG a 450 °C por 30 min. a) Espectros de PL medidos a diferentes densidades de potências no intervalo de 0,9-14,0 mW/mm² e b) a área abaixo dos espectros de cada potência.

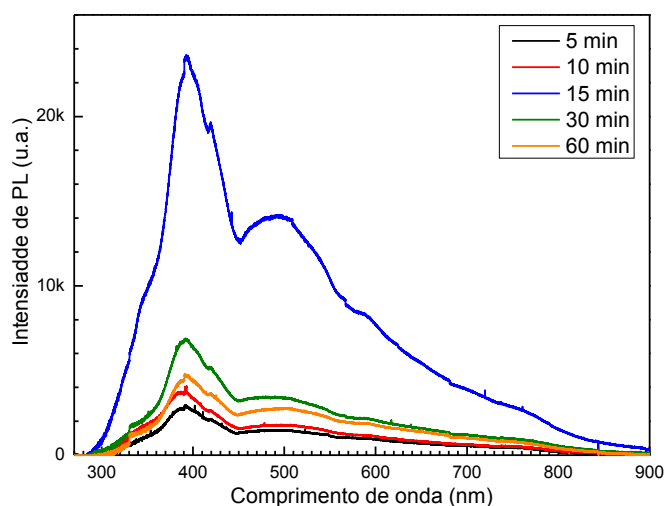


Figura 38: Espectros de PL tratados termicamente a 500 °C em atmosfera de argônio em diversos tempos. Os espectros apresentam apenas duas bandas de emissão, características dos filmes de nitreto não estequiométrico.

Seguindo o mesmo procedimento adotado anteriormente, foram feitos tratamentos térmicos a 600 °C em atmosfera de argônio. Utilizamos os mesmos parâmetros para excitação e aquisição dos espectros de PL e os resultados são mostrados na Figura 39.

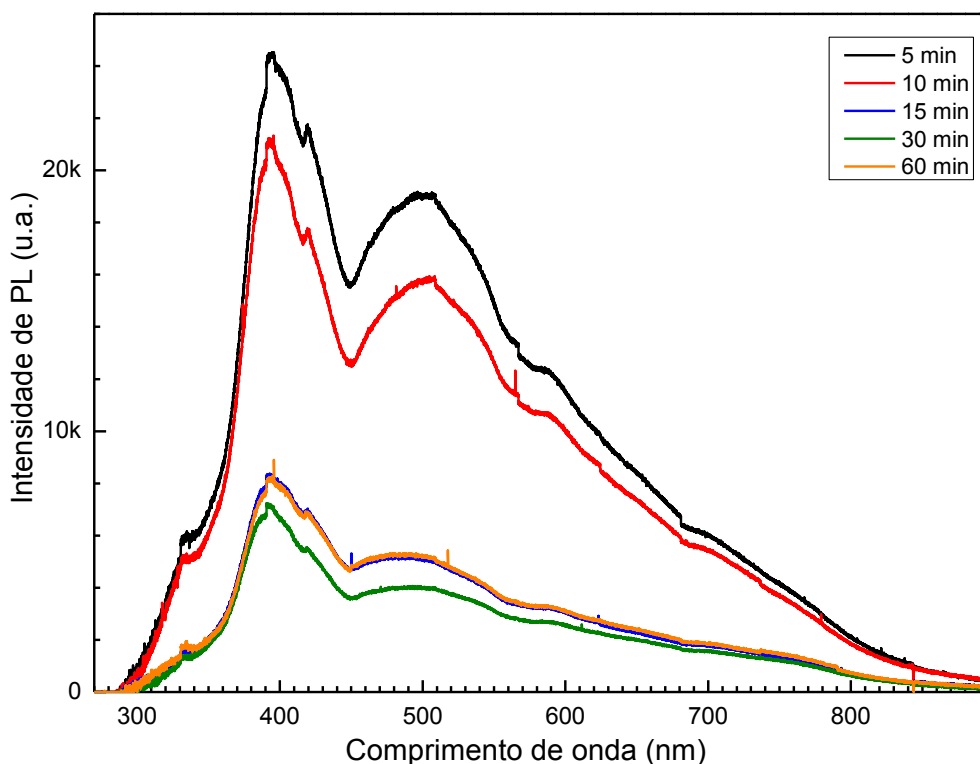


Figura 39: Espectros de PL das amostras G6 tratadas termicamente em atmosfera de argônio nos tempos de 5, 10 15, 30 e 60 min a temperaturas de 600 °C.

A área abaixo da curva dos espectros de fotoluminescência da amostra G6 foi integrada e relacionada em função do tempo de tratamento térmico para diferentes temperaturas, como mostra a Figura 40. O comportamento da amostra tratada a 500 °C mostra que o tempo necessário para obter maior intensidade de PL foi de 15 min.

Para o tratamento feito a 600 °C, os resultados foram os esperados, já que possui um máximo em intensidade quando tratado por 5 min. A razão de esperarmos esse comportamento pode ser explicado pela dinâmica de difusão de átomos em um determinado material. À medida que aumentamos a temperatura do filme, aumentamos o coeficiente de difusão de cada elemento, proporcionando maior mobilidade. Isso pode contribuir para que os átomos de silício se agrupem e formem nanoestruturas mais rapidamente.

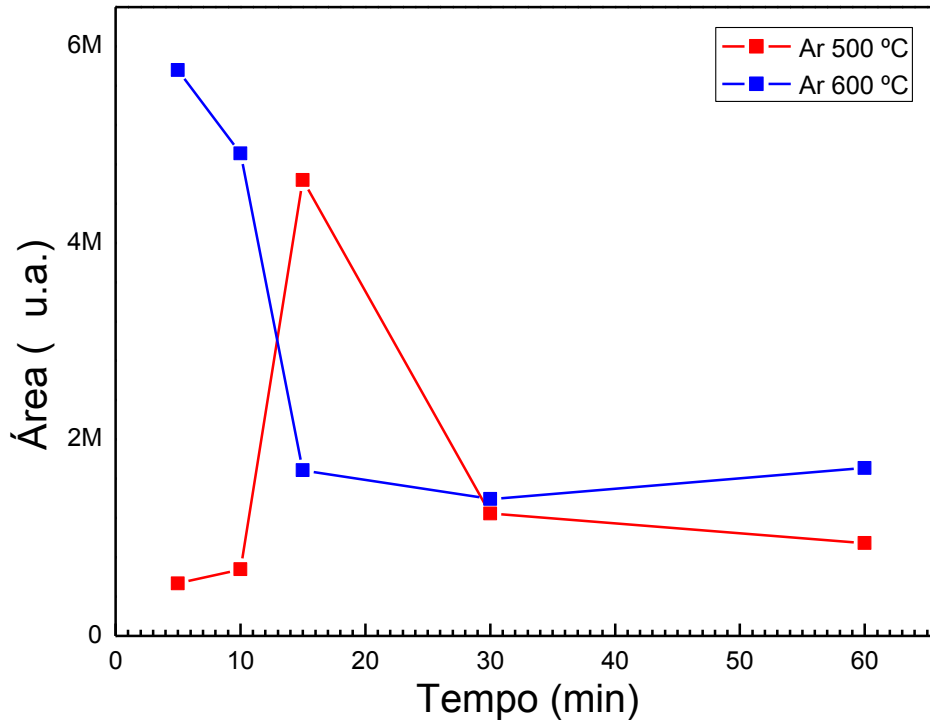


Figura 40: Área abaixo do espectro de fotoluminescência em função do tempo de tratamento térmico. Os resultados mostram que o tempo de tratamento térmico foi um fator determinante para o rendimento em PL, assim como a temperatura.

Os espectros de PL não apresentaram mudanças significativas em suas formas. Em emissões por confinamento é esperado um deslocamento para comprimentos de ondas maiores com o aumento do diâmetro das nanoestruturas [53]. A difusividade dos elementos no nitreto não estequiométrico depende das condições em que as amostras são submetidas nos tratamentos térmicos, como tempo e a temperatura. Isso permite que as dimensões das nanoestruturas sejam diferentes e, conseqüentemente, as energias de confinamento também [6]. Os nossos espectros de PL fornecem indícios de que a emissão ocorre por centros localizados (defeitos de interface específicos) e não por confinamento quântico, pois não ocorreu o deslocamento de bandas quando submetidas a diferentes tratamentos térmicos [54].

Para avaliar como as ligações pendentes modificam as propriedades luminescentes, incorporamos mais uma etapa de tratamento térmico. As amostras foram submetidas a um recozimento em *forming gas*, mistura de 10 % de hidrogênio e 90 % de nitrogênio, durante 30 min à temperatura de 450 °C.

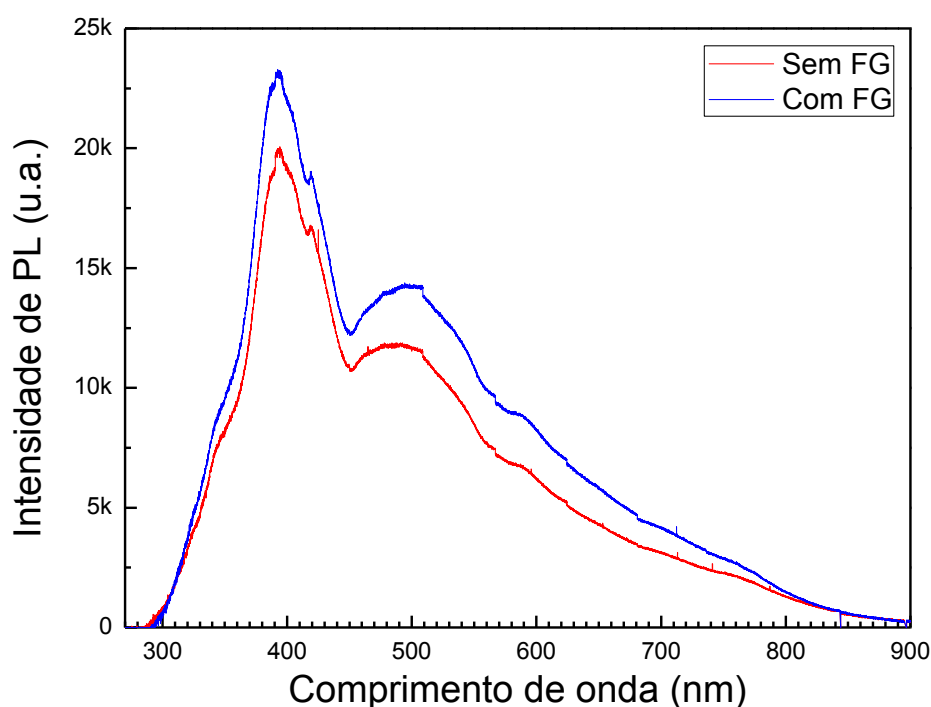


Figura 41: Espectros de PL da amostra G6 recozidas a 500 °C durante 15 min em atmosfera de argônio, e subsequente tratamento em FG a 450 °C durante 30 min. Observamos que existem mudanças quanto ao rendimento, enquanto a forma das bandas de emissão permanece a mesma.

A Figura 41 mostra os espectros de PL da amostra G6, onde um deles foi tratado termicamente apenas em argônio, enquanto o outro mostra o resultado de um subsequente recozimento em FG. Os espectros não possuem diferenças significativas quanto à forma, portanto o tratamento em FG não mudou a característica das bandas fotoluminescentes da amostra. Com isso, mostramos que o tratamento térmico em FG não favorece nenhum outro tipo de defeito que possa estar presente no material, apenas reduziu os núcleos não radiativos. Quanto ao rendimento em PL, podemos observar um ganho de aproximadamente 21,2% em área. Esse ganho foi observado em outras amostras depositadas com o mesmo regime e tratadas termicamente com posteriores recozimentos em FG. O ganho permaneceu em torno de 20% com o posterior recozimento em FG sem alterar a forma. O aumento do rendimento em PL já era esperado, pois os defeitos passivados pelo tratamento térmico em FG já foram reportados em diversos trabalhos [55, 56]. Nesses estudos, as temperaturas de tratamento térmico para passivar os defeitos não passaram de 500 °C. Isso mostra que o hidrogênio não apresenta energia de ligação alta suficiente para manter-se ligado em

altas temperaturas, de maneira que a passivação seja sempre realizada após os tratamentos térmicos em mais altas temperaturas.

3.6. Incorporação de oxigênio

Vimos, na seção 3.3, que a incorporação de oxigênio aumenta a emissão de PL das amostras. Nesta seção, será discutida a incorporação de oxigênio e sua influência no espectro de PL. Procuramos incorporar oxigênio nos filmes com a finalidade de melhorar a taxa de emissão radiativa. Para isso, introduzimos o oxigênio juntamente com os gases nitrogênio e o argônio dentro da câmara para formar o plasma, variando a pressão parcial de cada um dos gases, como listado na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros utilizados para deposição dos filmes variando a pressão parcial. O tempo de deposição e a pressão total no interior da câmara foram mantidos constantes em todas as deposições, 20 min e 6,7 mTorr, respectivamente. Os substratos permaneceram em repouso sob o alvo durante a deposição.

Amostra	Ar (%)	N₂ (%)	O₂ (%)
GO1	3,00	96,70	0,30
GO2	4,00	95,70	0,30
GO3	3,00	96,00	1,00

As amostras listadas na Tabela 5 foram submetidas ao mesmo tratamento térmico que consistiu em duas etapas distintas. O primeiro recozimento foi realizado em atmosfera de argônio, a uma temperatura de 500 °C durante 60min. Em seguida, o tratamento térmico foi realizado em de FG, a uma temperatura de 450 °C durante 30 min. A Tabela 6 mostra a composição dos filmes depositados tratados termicamente, medida por RBS. Os filmes contêm quantidades muito próximas de silício, porém as quantidades incorporadas de nitrogênio e oxigênio são muito diferentes. Como veremos a seguir, essa discrepância na composição altera as propriedades luminescentes.

Tabela 6: Resultado da análise de RBS com concentrações percentuais dos elementos presentes nos filmes. Essa análise foi feita com feixe de He⁺ de energia de 2 MeV, coletados a um ângulo de 15° com o feixe incidente.

Amostra	Si (%)	N (%)	O (%)
GO1	36,5±1,5	51,0±1,5	12,5±1,5
GO2	35,5±1,5	47,5±1,5	17,0±1,5
GO3	31,5±1,5	22,0±1,5	46,5±1,5

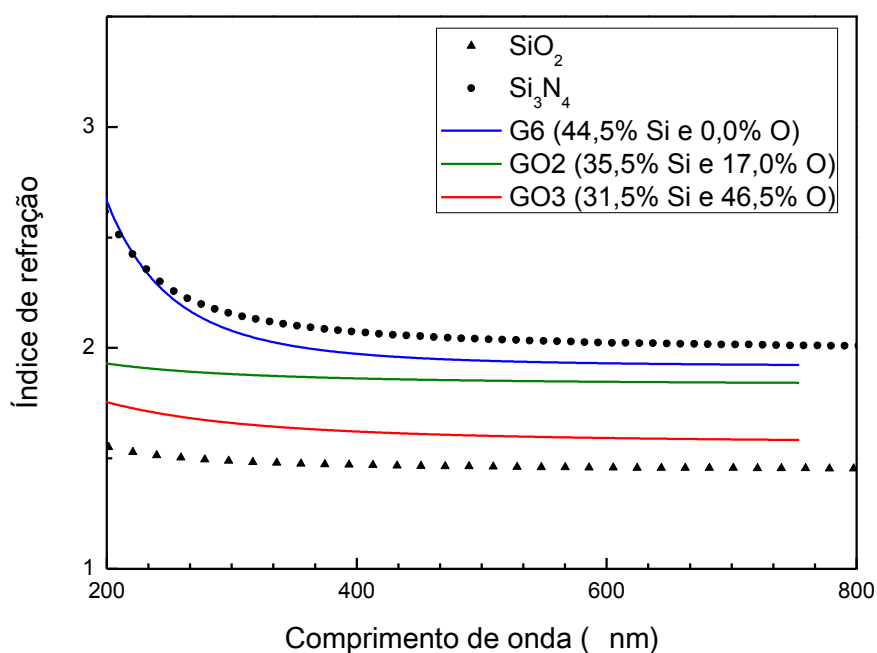


Figura 42: Índice de refração em função do comprimento de onda, calculado pela fórmula de dispersão de Cauchy.

A Figura 42 mostra o índice de refração em função do comprimento de onda. As curvas do SiO_2 e do Si_3N_4 são dos materiais puros retiradas do software Winelli II. Os dados restantes foram extraídos das medidas de elipsometria através da simulação por lei de dispersão de Cauchy das amostras G6, GO2 e GO3. A Figura 42 mostra que existem diferenças de composição consideráveis. Dependendo da concentração de oxigênio presente na amostra, as curvas de dispersão permanecem entre o dióxido de silício e o nitreto de silício. As medidas de elipsometria confirmam qualitativamente as concentrações obtidas por análise de RBS.

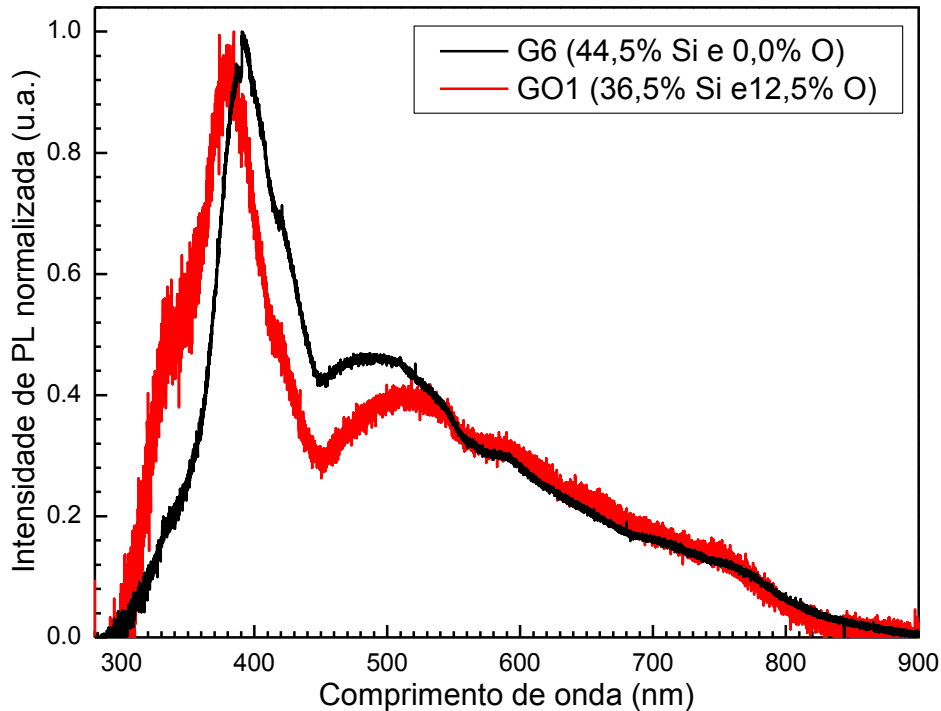


Figura 43: Espectros de PL normalizado pelo máximo de emissão de cada uma das amostras G6 e GO1. Os espectros foram obtidos através da excitação com um laser de 266 nm, ajustado a uma densidade de potência de $1,8 \text{ mW/mm}^2$. Podemos notar que existe diferença quanto à forma. Essa diferença foi introduzida devido à diferença entre os regimes de deposição. No caso de GO1, utilizamos uma pequena quantidade de oxigênio durante a deposição.

A Figura 43 compara os espectros de PL de duas amostras. Uma não apresenta resquícios de oxigênio (ver seção 3.3), enquanto esse elemento está presente na composição da amostra GO1 (ver Tabela 6). Os espectros da amostra G6 apresentam dois picos característicos nos comprimentos de onda em ~ 390 e ~ 490 nm. As energias associadas a esses comprimentos de onda são de 3,2 e 2,5 eV. Os defeitos listados por [29 - 31] estão associados com as bandas de emissão de PL da amostra G6. O pico de PL em 2,5 eV (490 nm) pode estar relacionado com os centros K^0 (com energia típica de $\sim 2,4$ eV), que são representados por decaimento da banda de condução até defeitos do tipo $\equiv Si^0$, localizados no centro banda proibida. Já a transição que possui energia de 3,2 eV (390 nm) pode ser o resultado do decaimento de elétrons localizados nos centros K^0 para a banda de valência (ver Figura 8 b)).

O espectro de PL da amostra GO1, mostrado na Figura 43, apresenta característica ligeiramente diferente do observado na amostra G6. Essa diferença nos espectros claramente está relacionada com a composição das amostras. As bandas de emissão estão centradas nos comprimentos de onda ~ 380 e ~ 515 nm ou representada em

energia 3,3 e 2,4 eV, respectivamente. Novamente, o centro K^0 tem papel fundamental nas transições. A banda centrada em 3,3 eV foi resultante do decaimento do defeito $\equiv Si^0$ para a banda de valência, enquanto a outra banda pode ser resultante do decaimento da banda de condução até o defeito $\equiv Si^0$. Nessas amostras a presença de oxigênio alterou ligeiramente as energias das bandas presentes nos espectros de PL. Essa mudança foi da ordem de 0,1 eV, portanto, pode ser resultado de uma pequena variação na energia do *gap* do filme de nitreto não estequiométrico. Outra observação importante é que a relação entre picos foi alterada; isso pode ser resultante da diminuição da concentração de silício no filme (que teve uma diferença de 8% a mais para a amostra G6). O pico recorrente da transição da banda de condução para os centros K^0 diminuiu aproximadamente 5%.

Os espectros de PL apresentados na Figura 44 são das amostras GO2 e GO3, cujas composições estão listadas na Tabela 6. Analisando a estequiometria da amostra GO2 observamos que não há excesso de silício, pois as quantidades de nitrogênio e oxigênio foram mais que suficientes para se ligarem quimicamente. Essa amostra apresentou um espectro com duas bandas de emissão com valores máximos nos comprimentos de onda ~ 391 nm ($\sim 3,2$ eV) e ~ 461 nm ($\sim 2,7$ eV). A transição energética de 3,2 eV é resultante de um decaimento do centro K^0 para a banda de condução, como foi dito anteriormente. Agora, a transição óptica permitida com energia de 2,7 eV possui a mesma energia prevista por [30], mostrado na Figura 8 b). A transição com essa energia ocorre entre os defeitos $\equiv Si^-$ para $=N^-$. Portanto, a composição dessa amostra teve papel fundamental para introduzir novos defeitos na banda proibida.

O espectro de PL da amostra GO3 apresenta características bem diferentes dos espectros já apresentados, assim como a composição dos filmes, que são ricos em oxigênio, como mostra a Tabela 6. As bandas de emissão são centradas nos comprimentos de onda ~ 318 nm ($\sim 3,9$ eV) e 523 nm (2,4 eV). Novamente, o centro K^0 desempenha um papel fundamental nas recombinações radiativas em nitreto não estequiométrico com a recombinação de pares e-h da banda de condução com os defeitos $\equiv Si^0$. Além desse pico, há outra banda centrada em 3,9 eV que não foi listada como uma transição possível.

As fases de α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 e Si_2N_2O podem ser responsáveis pela emissão de PL. A interface entre as fases pode inserir os defeitos no interior do *gap*, que favorecem a emissão nos comprimentos de onda previstos por [29 - 31]. A banda de emissão em 318 nm não foi observada até o momento; portanto, não há nenhuma

transição à qual possa ser associada. Supondo que a energia de *gap* do nitreto não estequiométrico seja em torno de 5,6 eV, como mostrado na Figura 8 b), a presença de grande quantidade de oxigênio na amostra pode inserir algum estado radiativo no interior da banda proibida.

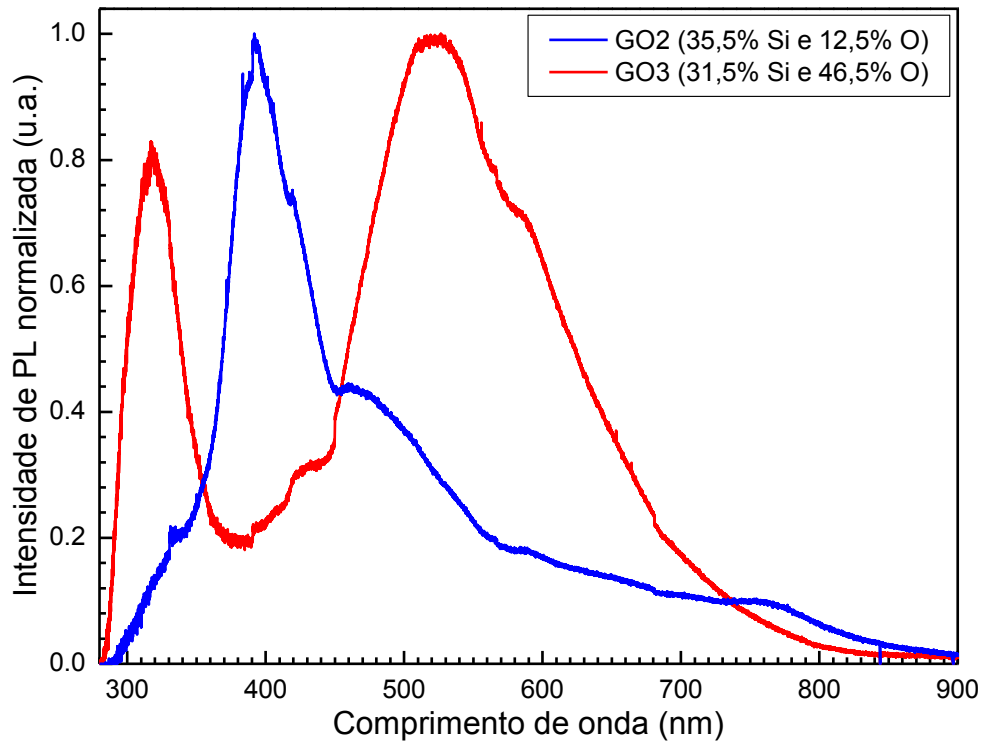


Figura 44: Comparação entre os espectros de fotoluminescência normalizados pelo máximo de emissão de cada uma das amostras GO2 e GO3. Essas amostras apresentam grande diferença na concentração de oxigênio.

3.7. Medida de fotoluminescência à temperatura variável

Medida de fotoluminescência à temperatura variável pode fornecer informações sobre os tipos de transições ópticas a que os portadores estão sujeitos. Na medida em que diminuimos a temperatura, a quantidade de fônons distribuídos no material diminui drasticamente. Com isso, as transições ópticas que envolvem vibrações na rede são desfavorecidas, alterando a eficiência em fotoluminescência. Com a finalidade de caracterizar essas transições, diversas medidas de fotoluminescência à temperatura variável foram realizadas. A Figura 45 a) mostra os espectros de PL da

amostra G1 recozida a 500 °C durante 60 min em FG e subsequente recozimento em 450 °C durante 30 min em FG. A amostra foi excitada com o laser de 266 nm ajustado a uma potência de 1,8 mW/mm².

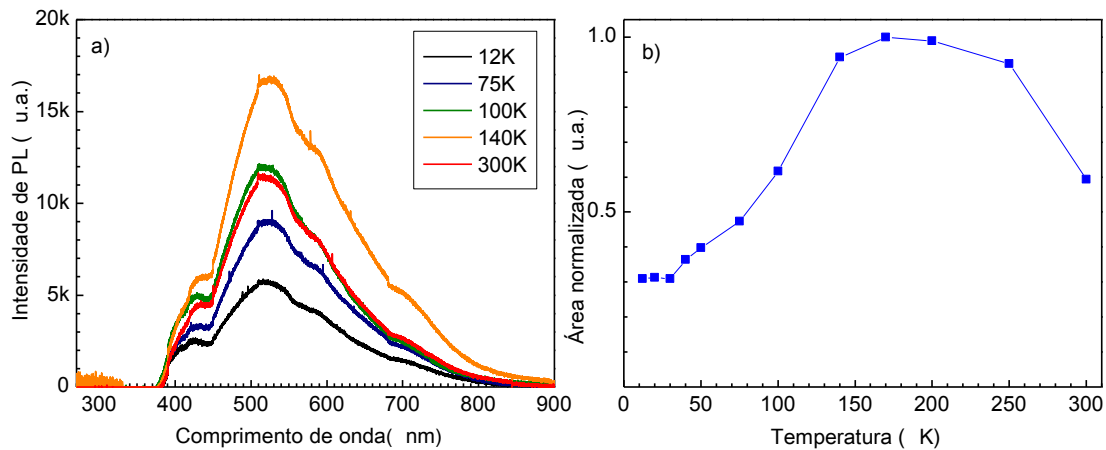


Figura 45: Medidas de PL à temperatura variável da amostra G1: a) espectros de PL medidos em algumas temperaturas e b) área normalizada abaixo da curva.

Apesar de se tratar da mesma amostra, a banda de emissão de mais alta energia (abaixo de 400 nm) não compõe esse espectro, conforme mostrado na Figura 29. Essa mudança foi ocasionada pela presença da fibra óptica, acoplada na saída do criostato para coletar o sinal. Essa fibra absorveu toda essa banda do espectro, ocasionando grande mudança em sua forma. Até o momento, não existe possibilidade de contornar esse obstáculo; portanto, limitaremos a análise apenas às bandas que são mensuráveis em nosso sistema de medida. Apesar do inconveniente, analisamos a tendência das propriedades fotoluminescentes quando submetidas a diferentes temperaturas, como mostra a Figura 45 b). O maior rendimento em PL foi obtido na faixa de temperatura de 140 a 200 K, enquanto as medidas feitas na faixa de 12 a 30 K apresentaram menores rendimentos em PL que as demais. Isso foi uma evidência de que nessa amostra as transições ópticas radiativas podem depender das interações com os fônons, mas ainda não está claro o motivo pelo qual a intensidade medida foi maior na faixa de temperatura de 140-200 K. A energia de *gap* depende da temperatura em que se encontra a amostra, ou seja, ao variar a temperatura pode favorecer a associação de fônons, melhorando a taxa de recombinação radiativa dos portadores. A Figura 46 a) mostra os espectros da amostra G6, medida em diversas temperaturas. Essa amostra foi

tratada a uma temperatura de 700 °C durante 15 min, e subsequente tratamento em FG em 450°C durante 30 min.

Os espectros da Figura 46 a) foram excitados com o comprimento de onda de 266 nm, ajustado a uma densidade de potência de 3,5 mW/mm². O aumento da densidade de potência de excitação foi necessário, pois o sinal de luminescência não possuía intensidade suficiente para ser coletado pelo detector. O comportamento da amostra em diferentes temperaturas, mostrado na Figura 46 b), apresentou intensidade máxima na temperatura de 100 K. A diferença dos comportamentos entre as amostras pode ser resultante da temperatura de tratamento térmico dos filmes, visto que isso se mostrou um fator determinante para a fotoluminescência. A forma dos espectros permaneceu a mesma. O comportamento da PL observada foi diferente do encontrado para nanoestruturas de silício em matriz de óxido de silício ou silício poroso, ou até mesmo em matriz de nitreto de silício [17].

Devido às condições das medidas, só foram observadas claramente as transições da banda de condução para o centro K^o (em ~515 nm) em ambas as medidas. Portanto, para conclusões mais precisas será necessário melhorar o sistema de medida além da realização de novos experimentos.

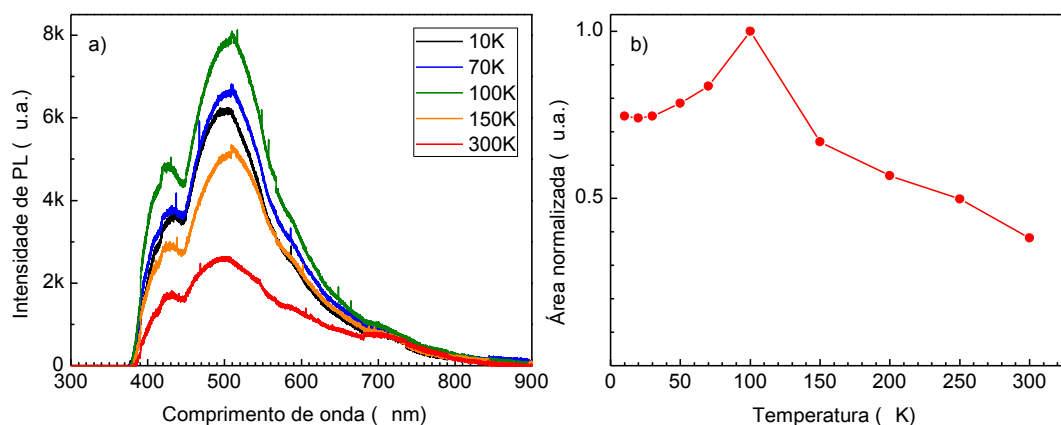


Figura 46: a) Espectros de PL da amostra G6 medidos em diversas temperaturas e b) área abaixo dos espectros normalizada.

Capítulo 4. Conclusões e trabalhos futuros

Nesta dissertação foram caracterizados filmes de nitreto de silício não estequiométricos depositados por *sputtering* reativo através das técnicas de fotoluminescência à temperatura ambiente e variável, análise por RBS, TEM e elipsometria, após sucessivos tratamentos térmicos. Primeiramente, utilizamos os comprimentos de onda 266 nm (4,7 eV) e 488 nm (2,5 eV) para excitação. Com esse experimento, observamos que existem bandas PL de maiores energias que 2,5 eV, e portanto foi necessário excitar com o 4,7 eV para observá-las.

As amostras foram depositadas em diferentes condições com a finalidade de controlar a estequiometria, mantendo a pressão total da câmara em 6,7 mTorr e variando a pressão parcial dos gases Ar e N₂. Com isso, foram obtidas as amostras G1, G2, G3, G4 e G5 com diferentes parâmetros. As amostras G2, G3 e G4 não apresentaram PL, pois a razão Ar/N foi muito alta e depositou apenas silício. Já as amostras G1 (17,5% de oxigênio) e G5 (14,5% de oxigênio) apresentaram grande diferença entre as intensidades de PL, mesmo que seguindo os mesmos parâmetros de deposição. Com base nesses resultados, esperava-se que o oxigênio melhorasse a intensidade de PL e por isso foram realizadas novas deposições com a finalidade de incorporar oxigênio nos filmes inserindo o gás O₂, juntamente com o Ar e N₂. Uma nova banda de emissão (não reportada até o momento) apareceu em ~318 nm para deposições com 1% de O₂ no interior da câmara durante a deposição. Supões que essa banda é resultante de níveis de defeitos relacionados a ligações com os átomos de oxigênio.

Variamos os parâmetros de recozimento (tempo e temperatura) em atmosfera de argônio nas amostras G6 (com 3,0% de excesso de Si). Os espectros de PL apresentaram diferentes intensidades, mostrando que o tratamento térmico foi determinante para as propriedades luminescentes. Foi observado que para obter a intensidade máxima, o tempo de recozimento foi maior em 500 °C (15 min) comparado com o tratamento térmico feito em 600 °C (5 min). Isso está relacionado à diferença de mobilidade dos átomos de silício imersos no nitreto de silício não estequiométrico, pois quanto maior a temperatura maior é a mobilidade. Portanto, a coalescência ocorreu mais rapidamente quando as amostras foram recozidas em 600 °C comparado com as recozidas em 500 °C. Para passivar as ligações pendentes, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico em FG a 450 °C durante 30 min e foi observado que a intensidade

de luminescência aumentou em torno de 20%. Isso mostra que as ligações pendentes favorecem os mecanismos de emissão não radiativa, prejudicando a emissão de fótons.

As concentrações absolutas dos elementos presentes nos filmes foram obtidas pela análise de RBS e confirmadas qualitativamente por elipsometria. Foram obtidas por elipsometria as curvas de dispersão que relacionam o índice de refração com o comprimento de onda. Os dados foram comparados com as curvas de Si_3N_4 e SiO_2 e observamos que, conforme a quantidade de oxigênio presente na amostra, a curva de dispersão se aproxima do nitreto de silício (para filmes com pouca concentração de oxigênio) ou se aproxima ao dióxido de silício (para filmes com grande quantidade de oxigênio).

A amostra como depositada apresentou pequenos aglomerados em início de cristalização enquanto a amostra recozida apresentou a formação de nanocristais de silício, confirmados por microscopia eletrônica de transmissão. Foram identificadas fases cristalinas de nitreto e oxi-nitreto de silício através da análise do padrão de difração. Provavelmente, a PL seja proveniente de estado de interface dessas partículas, pois não existem indícios que a emissão dessas amostras seja por confinamento quântico.

A fotoluminescência em temperatura variável não forneceu informações suficientes para esclarecer os fenômenos ópticos que envolvem fônons, pois a fibra óptica utilizada absorve grande parte do espectro no ultravioleta.

Para dar sequência aos estudos, serão realizadas análises de estrutura química através das técnicas de espectroscopias Raman e infravermelho para tentar identificar os possíveis defeitos presentes nas estruturas. TEM foi uma técnica que forneceu informações fundamentais para o entendimento parcial dos fenômenos fotoluminescentes; portanto, essa técnica será amplamente utilizada para caracterização das amostras.

Para obter as concentrações de oxigênio nos filmes, poderá ser utilizada a técnica de análise por reações nucleares. Essa técnica fornece a concentração com maior precisão, complementando os resultados de RBS e TEM.

Medidas de PL em temperatura variável serão melhoradas através da aquisição de uma fibra óptica com baixa absorção no ultravioleta.

Será desenvolvido um sistema de medida de eletroluminescência. Essa técnica consiste em injetar cargas elétricas nos filmes, com o objetivo de criar população inversa e favorecer a recombinação radiativa. Para os contatos elétricos, serão utilizados

filmes de ITO (composto tipicamente por 90% de In_2O_3 e 10% de SnO_2), por ser um material transparente e condutor.

Através do estudo de nitreto não estequiométrico, será verificada a possibilidade da construção de dispositivos de silício emissores de luz.

Referências

- [1] R. C. Jaeger, *Introduction to Microelectronics Fabrication*, vol. V. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1988.
- [2] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. New Jersey: Wiley Interscience, 2007.
- [3] G. E. Moore and L. Fellow, "Cramming More Components onto Integrated Circuits, Components", vol. 86, nº 1, p. 82-85, 1998.
- [4] N.-M. Park, T.-S. Kim e S.-J. Park, "Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes", *Applied Physics Letters*, vol. 78, nº 17, p. 2575, 2001.
- [5] M. L. Brongersma, A. Polman, K. S. Min, E. Boer, T. Tambo e H. a. Atwater, "Tuning the emission wavelength of Si nanocrystals in SiO₂ by oxidation", *Applied Physics Letters*, vol. 72, nº 20, p. 2577, 1998.
- [6] N.-M. Park, C.-J. Choi, T.-Y. Seong e S.-J. Park, "Quantum Confinement in Amorphous Silicon Quantum Dots Embedded in Silicon Nitride", *Physical Review Letters*, vol. 86, nº 7, p. 1355-1357, Feb. 2001.
- [7] L. Dal Negro et al., "Light-Emitting Silicon Nanocrystals and Photonic Structures in Silicon Nitride", *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 12, nº 6, p. 1628-1635, Nov. 2006.
- [8] G. Franz, F. Priolo, S. Coffa, A. Polman e A. Carnera, "Room-temperature electroluminescence from Er-doped crystalline Si", vol. 64, nº 17, p. 2235-2237, 1994.
- [9] G. Franzò, V. Vinciguerra e F. Priolo, "The excitation mechanism of rare-earth ions in silicon nanocrystals", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 69, nº 1. p. 3-12, 01-Jul-1999.
- [10] M. Wolkin, J. Jorne, P. Fauchet, G. Allan e C. Delerue, "Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen", *Physical Review Letters*, vol. 82, nº 1, p. 197-200, Jan. 1999.
- [11] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", *Applied Physics Letters*, vol. 57, p. 1046-1048, 1990.
- [12] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*. New York: Dover, 1975.
- [13] M. I. Technology, "Acesso em 4 de janeiro de 2012. Disponível em http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-22-mechanical-behavior-of-materials-spring-2008/projects/iii_v_2/."

- [14] A. R. Wilkinson, "The Optical Properties of Silicon Nanocrystals and the Role of Hydrogen Passivation," The Australian National University, 2006.
- [15] S. Yerci, R. Li, S. O. Kucheyev, S. N. Basu e L. Dal Negro, "Visible and 1.54 μm Emission From Amorphous", *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 16, 2010.
- [16] U. Sias, "Estudo da Temperatura de Implantação na Fotoluminescência de Nanocristais de Silício," UFRGS, 2006.
- [17] L. Dal Negro et al., "Light emission efficiency and dynamics in silicon-rich silicon nitride films", *Applied Physics Letters*, vol. 88, nº 23, p. 233109, 2006.
- [18] D. Olaosebikan et al., "Absorption bleaching by stimulated emission in erbium-doped silicon-rich silicon nitride waveguides", *Optics letters*, vol. 36, nº 1, p. 4-6, Jan. 2011.
- [19] B. M. Monroy, O. Crégut, M. Gallart, B. Hönerlage e P. Gilliot, "Optical gain observation on silicon nanocrystals embedded in silicon nitride under femtosecond pumping", *Applied Physics Letters*, vol. 98, nº 26, p. 261108, 2011.
- [20] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, M. Schwartzkopff e F. Koch, "Breakdown of the k-Conservation Rule in Si Nanocrystals", *Physical Review Letters*, p. 2803-2806, 1998.
- [21] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò e F. Priolo, "Optical gain in silicon nanocrystals", *Nature*, vol. 408, nº 6811, p. 440-4, Nov. 2000.
- [22] C. Delerue, G. Allan e M. Lannoo, "Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon", *Physical Review. B*, vol. 48, nº 15, p. 11024-11036, Oct. 1993.
- [23] G. Y. Sung, "Physics and Device Structures of Highly Efficient Silicon Quantum Dots Based Silicon Nitride Light-Emitting Diodes", *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 86, nº 6, p. 173504-1-1555, Nov. 2006.
- [24] J. Linnros, N. Lalic, A. Galeckas e V. Grivickas, "Analysis of the stretched exponential photoluminescence decay from nanometer-sized silicon crystals in SiO_2 ", *Journal of Applied Physics*, vol. 86, nº 11, p. 6128-6134, 1999.
- [25] L. B. Ma, R. Song, Y. M. Miao, C. R. Li e Y. Q. Wang, "Blue-violet photoluminescence from amorphous Si-in-SiNx thin films with external quantum efficiency in percentages", vol. 93102, p. 1-4, 2006.
- [26] C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre e J. A. Moreno, "Size dependence of lifetime and absorption cross section of Si nanocrystals embedded in SiO_2 ", *Applied Physics Letters*, vol. 1595, nº 2003, p. 1-4, 2012.
- [27] W. L. Warren, J. Robertson, J. Kanicki e W. L. Warren, "Si and N dangling bond creation in silicon nitride thin films," vol. 63, p. 2685-2687, 1993.

- [28] S. V. Deshpande, E. Gulari, S. W. Brown e S. C. Rand, “Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition”, vol. 77, nº 12, p. 6534-6541, 1995.
- [29] J. Robertson and M. J. Powell, “Gap states in silicon nitride”, *Applied Physics Letters*, vol. 44, nº 14, p. 415-417, 1984.
- [30] L. Zhang and T. Wang, “Luminescence of nanometer-sized amorphous silicon nitride solids”, *Journal of Applied Physics*, vol. 73, p. 5185-5188, 1993.
- [31] M. Wang, D. Li, Z. Yuan, D. Yang e D. Que, “Photoluminescence of Si-rich silicon nitride: Defect-related states and silicon nanoclusters”, *Applied Physics Letters*, vol. 90, nº 13, p. 131903, 2007.
- [32] S. Godefroo et al., “Classification and control of the origin of photoluminescence from Si nanocrystals”, *Nature nanotechnology*, vol. 3, nº 2, p. 106-11, Feb. 2008.
- [33] K. A. Reinhard and W. Kern, *Silicon wafer cleaning technology*. Norwich, NY: William Andrew Inc., 2008.
- [34] S. Yerci, R. Li, S. O. Kucheyev, T. van Buuren, S. N. Basu e L. Dal Negro, “Energy transfer and 1.54 μm emission in amorphous silicon nitride films”, *Applied Physics Letters*, vol. 95, nº 3, p. 031107, 2009.
- [35] E. Paule, E. Elizalde, J. M. Martínez-Duart e J. M. Albella “Optical properties of reactively sputtered nitride films”, *Vacuum*, vol. 37, p. 395-397, 1987.
- [36] N. Engineering, “Properties of silicon nitride films prepared by magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, vol. 253, p. 425-429, 1994.
- [37] S. Zambom, R. Domingues e A. Paula, “Low-temperature deposition of silicon oxide and silicon nitride by reactive magnetron sputtering”, *Methods*, vol. 40, p. 66-69, 2009.
- [38] Y. Q. Wang, Y. G. Wang, L. Cao e Z. X. Cao, “High-efficiency visible photoluminescence from amorphous silicon nanoparticles embedded in silicon nitride”, *Applied Physics Letters*, vol. 83, nº 17, p. 3474-3476, 2003.
- [39] W.-kan Chu, J. W. Mayer e M.-a Nicolette, *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [40] M. Mayer, “SIMNRA User ’ s Guide.” 1997.
- [41] D. B. Williams and C. Barry-Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Springer, 2009.
- [42] R. Moreno, “Síntese de SiC por implantação iônica de carbono em SIMOX (111) e Si (111)”, UFRGS, 2009.

- [43] J. W. Edington, *Practical Electron Microscopy in Materials Science*. New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1976, p. 1976.
- [44] B. Hafner, "Introductory Transmission Electron Microscopy Primer", Minnesota, 2008.
- [45] K. Vedam, "Spectroscopic ellipsometry: a historical overview", *Thin Solid Films*, p. 1-9, 1998.
- [46] Paulo Azevedo Soave, "Estudo de filmes de PC/PMMA voltado para aplicações em dispositivos termo-ópticos", UFRGS, 2010.
- [47] J. Warga, R. Li, S. N. Basu e L. Dal Negro, "Erbium-doped silicon nanocrystals in silicon/silicon nitride superlattice structures: Light emission and energy transfer", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 41, nº 6, p. 1040-1043, May 2009.
- [48] K. Ma, J. Y. Feng e Z. J. Zhang, "Improved photoluminescence of silicon nanocrystals in silicon nitride prepared by ammonia sputtering.", *Nanotechnology*, vol. 17, nº 18, p. 4650-3, Sep. 2006.
- [49] N. Matsunami, S. Ninad, M. Tazawa, T. Shimura, M. Sataka e Y. Chimi, "Composition and optical properties of silicon nitride films grown on SiO₂-glass and R-Al₂O₃ substrates by reactive RF magnetron sputtering", *Vacuum*, vol. 82, p. 1482-1485, 2008.
- [50] M. Vila, C. Prieto e J. Garc, "Influence of the target and working gas on the composition of silicon nitride thin films prepared by reactive RF-sputtering", vol. 211, p. 199-205, 2003.
- [51] Y.-N. Xu and W. Y. Ching, "Electronic structure and properties of a and b phases of silicon nitride, silicon oxynitride and with comparison to silicon dioxide", *Physical Review B*, vol. 51, nº 24, p. 379-389, 1995.
- [52] U. S. Sias, E. C. Moreira, E. Ribeiro, H. Boudinov e L. Amaral, "Photoluminescence from Si nanocrystals induced by high-temperature implantation in SiO₂", *Journal of Applied Physics*, vol. 5053, nº 2004, 2012.
- [53] T.-W. Kim, C.-H. Cho, B.-H. Kim e S.-J. Park, "Quantum confinement effect in crystalline silicon quantum dots in silicon nitride grown using SiH₄ and NH₃", *Applied Physics Letters*, vol. 88, nº 12, p. 123102, 2006.
- [54] F. L. Bregolin, M. Behar, U. S. Sias e E. C. Moreira, "Photoluminescence induced by Si implantation into Si₃N₄ matrix", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 267, nº 8-9, p. 1314-1316, May 2009.

- [55] C.-hee Cho et al., "Effect of hydrogen passivation on charge storage in silicon quantum dots embedded in silicon nitride film", vol. 143107, p. 10-13, 2005.
- [56] A. R. Wilkinson e R. G. Elliman, "Kinetics of H₂ passivation of Si nanocrystals in SiO₂", p. 1-8, 2003.