

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

FORMAÇÃO DE ILHAS METÁLICAS DE Sn E Pb EM INTERFACES
SiO₂/Si E SiO₂/Si₃N₄ VIA IMPLANTAÇÃO IÔNICA E TRATAMENTO
TÉRMICO

Felipe Kremer*

Tese realizada sob a orientação dos
professores Fernando C. Zawislak e
Paulo F. P. Fichtner e apresentada
ao instituto de Física da UFRGS
em preenchimento parcial
dos requisitos para obtenção
do título de Doutor em Ciências

Porto Alegre – 2010

*Trabalho financiado pelas agências CNPq, FINEP, FAPERGS e CAPES.

*Aos meus queridos pais,
Suzana Maria e Regis Kremer.*

Agradecimentos

Ao Prof. Fernando C. Zawislak pela orientação, apoio incondicional, valiosas sugestões e pelas palavras de sabedoria nos momentos difíceis.

Ao Prof. Paulo F. P Fichtner pela orientação, trabalho em conjunto e incansável dedicação à pesquisa que muito estimularam o desenvolvimento desse trabalho.

Aos Profs. Moni Behar, Pedro Grande, Livio Amaral, Henri Boudinov e Gustavo Azevedo pelo apoio.

Ao Eng. Agostinho e os técnicos Paulo Borba, Miro, Péco, Manuel, do Lab. de Implantação Iônica, cujo apoio e conselhos ao redor da mesa de café foram indispensáveis.

À técnica Aline, do centro de microscopia eletrônica (CME), pela ajuda na utilização do microscópio, preparação de amostras e infinita paciência.

Aos colegas de laboratório cuja colaboração direta ou indireta foi muito importante para a realização deste trabalho: Ricardo Galvão, Tatiana Marcondes, Suzana Peripolli, Samir Shubeita, Rossano Lang, Felipe Bregolin, Shay Reboh, Márcio Mörschbacher, Flávia Luce, Zacarias Fabrim e Darío Sanchez.

Aos amigos da sala M203 pelas importantíssimas discussões.

Ao Prof. José Henrique R. dos Santos por ter me apresentado a técnica de RBS e por ter me apresentado o grupo de Implantação Iônica, bem como os meu colegas de curso de RBS, Fabiano Bernardi e Raquel Giulian.

Ao Dr. David Babonneau do *Laboratoire de Physique des Matériaux*, pela realização das medidas de GISAXS.

Aos Drs. João Marcelo J. Lopes do Paul Drude Institute e Siegfried Mantl do Forschungszentrum, em Jülich pelas deposições dos filmes de $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$.

Um agradecimento especial aos meus pais pelo apoio e carinho incondicional que recebi. Pai, nunca esquecerei todos os importantes ensinamentos. Mãe, obrigado por não ter me expulso de casa quando disse que não queria ser médico. Amo vocês com todas as forças!

Sumário

Resumo.....	1
Abstract	3
1 - Introdução.....	5
2 - Técnicas experimentais	8
2.1 Obtenção dos filmes	8
2.1.1 Filmes de SiO ₂ via oxidação térmica	8
2.1.2 Filmes de SiO ₂ / Si ₃ N ₄ depositados via CVD e PECVD	9
2.2 Implantação Iônica	10
2.2.1 Os aceleradores de íons	10
2.2.2 Interação de íons com a matéria	12
2.2.3 Perfis de implantação	14
2.3 Tratamentos térmicos	15
2.4 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford.....	17
2.5 Microscopia eletrônica de transmissão.....	22
2.6 Fotoluminescência (PL)	26
2.7 Parâmetros experimentais	27
3 - Filmes de SiO ₂ /Si(100) e SiO ₂ /Si ₃ N ₄ implantados com Sn	29
3.1 Resultados	29
3.1.1 Filmes submetidos a recozimento direto a 1100 °C	29
3.1.2 Envelhecimento em baixas temperaturas	34
3.1.3 Propriedades de luminescência	44
3.1.4 Filmes de SiO ₂ /Si ₃ N ₄ implantados com Sn	46
3.1.4.1 Filmes de SiO ₂ /Si ₃ N ₄ depositados por PECVD.....	46
3.1.4.2 Filmes de SiO ₂ /Si ₃ N ₄ depositados por CVD	51
3.2 Discussão dos resultados.....	54
3.2.1 Redistribuição dos átomos implantados	54
3.2.2 Formação das ilhas de β-Sn na interface SiO ₂ /Si	61
3.2.3 Efeitos do envelhecimento em baixas temperaturas.....	63
3.2.4 Propriedades de luminescência	76
3.2.5 Filmes de SiO ₂ /Si ₃ N ₄ implantados com Sn	78
3.3 Conclusões	80
4 - Filmes de SiO ₂ /Si(100) e SiO ₂ /Si(111) implantados com Pb.....	82

4.1 Resultados	82
4.1.1 Pb implantado em filmes de SiO ₂ /Si(100) – Fluência baixa	82
4.1.2 Envelhecimento em baixas temperaturas	88
4.1.3 Pb implantado em filmes de SiO ₂ /Si(100) – Fluência alta	91
4.1.4 Pb implantado em filmes de SiO ₂ /Si(111).....	96
4.2 Discussão dos resultados.....	100
4.2.1 Redistribuição dos átomos implantados	100
4.2.2 Formação das ilhas de Pb na interface SiO ₂ /Si	105
4.2.3 Efeitos do envelhecimento em baixas temperaturas.....	108
4.3 Conclusões	111
5 - Conclusões e perspectivas	112
Anexo A - Formação de nanopartículas em camadas implantadas	116
A.1 Aspectos gerais.....	116
A.2 Energia livre de interface	117
A.3 Nucleação	118
A.3.1 Nucleação homogênea em sólidos.....	118
A.3.2 Nucleação heterogênea em sólidos.....	120
A.3 Crescimento.....	122
Anexo B - Técnica GISAXS (<i>grazing incidence small angle X-ray scattering</i>): resultados e interpretação	125
B.1 Aspectos gerais.....	125
B.2 Filmes de SiO ₂ /Si implantados com Sn	127
Referências.....	129

Lista de Símbolos e Abreviaturas

RBS	Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>)
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão (<i>Transmission electron microscopy</i>)
SAD	Difração de área selecionada (<i>Selected area diffraction</i>)
PL	Fotoluminescência (<i>Photoluminescence</i>)
NOV	Vacância neutra de oxigênio (<i>Neutral Oxygen Vacancy</i>)
λ	Comprimento de onda
Φ	Fluência de implantação
CVD	Deposição química a partir da fase vapor (<i>Chemical vapor deposition</i>)
PECVD	Deposição química a partir da fase vapor assistida por plasma (<i>Plasma enhanced chemical vapor deposition</i>)
T_a	Temperatura ambiente
T_e	Temperatura de envelhecimento
$\langle l \rangle$	Largura média
σ_l	Desvio padrão da largura
$\langle D \rangle$	Diâmetro médio
σ_D	Desvio padrão do diâmetro
ρ	Densidade de ilhas por unidade de área
rf	Radio frequência

Resumo

Neste trabalho estudou-se a estruturação de partículas de Sn ou Pb em interfaces SiO_2/Si e $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ pela técnica de implantação iônica seguida de tratamento térmico em alta temperatura. A formação de partículas de Sn em interfaces SiO_2/Si foi estudada em função do tempo de recozimento em fluxo de N_2 . Os dados experimentais demonstraram que este método leva a formação de partículas com bases quadradas de $\approx 8,0$ nm de largura que crescem epitaxialmente a partir do substrato de Si. Os resultados foram discutidos com base nas propriedades de equilíbrio do sistema Si-Sn bem como em argumentos cinéticos referentes à redistribuição dos átomos implantados.

A influência da inclusão de uma etapa de tratamento térmico de envelhecimento em baixas temperaturas antes do recozimento necessário para a formação de partículas na interface foi também estudada. Foi demonstrado, de forma pioneira, a possibilidade de estruturar exclusivamente a região da interface SiO_2/Si via implantação iônica. Os resultados foram discutidos considerando um modelo fenomenológico baseado em argumentos termodinâmicos relacionados à dependência da energia de interface partícula/matriz com o tamanho de partículas que podem resultar em pequenas partículas de Sn possuindo elevada estabilidade térmica.

Em particular demonstrou-se de maneira inédita que o método de envelhecimento seguido de recozimento em altas temperaturas é capaz de produzir filmes cuja intensidade da resposta luminescente é o dobro das camadas não submetidas a esse processamento.

A nucleação e crescimento de partículas de Sn em interfaces $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ também foi estudada. Esse sistema é interessante, pois permite a aplicação do processo de síntese de partículas por implantação iônica na elaboração de dispositivos de memória tipo *flash*. Além disso, esse estudo evidenciou a possibilidade de modificar a distribuição em tamanhos das partículas formadas na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ pela aplicação de um segundo recozimento em alta temperatura, aumentando assim o controle sobre as estruturas formadas na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$.

O estudo nanopartículas de Pb em interfaces $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ demonstrou a formação de partículas com tamanhos menores que 7,0 nm. Essa investigação mostrou a tendência das partículas de se enterrarem no substrato de Si quando utilizados recozimentos de longa duração. Essas partículas enterradas no Si exibem estruturas piramidais cujas bases são quadradas e suas faces formam interfaces com os planos [111] do substrato de Si. Aumentando a quanti-

dade de Pb transferida para a interface $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ resultou na formação de partículas com duas fases do tipo caroço/casca. Nesse caso o caroço é composto de Pb metálico enquanto a casca é composta provavelmente por uma liga Pb-Si. Diferentemente desse cenário a formação de ilhas em interfaces $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ demonstrou a possibilidade de formar pela técnica de implantação iônica, estruturas com geometria de calota esférica e que exibem comportamento de crescimento competitivo (*Ostwald ripening*), onde as partículas menores se dissolvem alimentando o crescimento das maiores.

Abstract

In this work the formation of Sn or Pb nanoparticles at SiO₂/Si and SiO₂/Si₃N₄ interfaces through the technique of ion implantation followed by high temperature heat treatments was studied. The formation of Sn particles at SiO₂/Si interfaces was studied as a function of the annealing time in N₂ flux. The experimental data show that this method leads to the formation of square based particles with $\approx 8,0$ nm in length that grow epitaxially attached to the Si substrate. The results were discussed considering the equilibrium properties of the Si-Sn system as well as kinetic arguments related to the implanted atoms redistribution.

The inclusion of a low temperature aging step prior to the high temperature thermal annealing was also studied. This work demonstrated for the first time the possibility to form nanoparticles exclusively at the SiO₂/Si interface region. The results are interpreted in terms of a phenomenological model based on thermodynamic concepts related to the particle/matrix interface free energy dependence with size, leading to small Sn particles with enhanced thermal stability.

The optical response of Sn implanted SiO₂/Si was also studied. In particular it was demonstrated that the aging step, followed by high temperature annealing, is capable to produce films with the luminescent intensity response twice the intensity obtained from non aged samples.

The nucleation and growth of Sn particles at SiO₂/Si₃N₄ interfaces was also studied. This system is particularly interesting because it allows the application of the ion implantation nanoparticle formation process to the production of flash memory devices. In addition, this study has shown the possibility to modify particle size distribution of the nanoparticles formed at the SiO₂/Si₃N₄ interface by applying a second high temperature annealing step, increasing the control over the structures formed at the SiO₂/Si₃N₄ interface.

The studies related to the formation of Pb particles at SiO₂/Si(100) interfaces demonstrated the possibility to produce particles with less than 7,0 nm in size. This investigation showed that for longer annealing times the particles form buried structures inside the Si substrate. These nanoparticles embedded to the Si substrate display pyramidal structures with square basis and interfaces with the silicon substrate [111] planes.

Increasing the amount of Pb transferred to the SiO₂/Si(100) interface resulted in the formation of particles showing two phases with a core/shell structure. In this case the core is made of pure metallic Pb while the shell is probably formed by an Pb-Si alloy. As opposed to

this scenario the formation of islands in SiO₂/Si(111) interfaces demonstrated the possibility to form nanoparticles with spherical cap structure using ion implantation. In this case the particles coarsening behavior can be described by the competitive coarsening theory, where the small particles dissolve feeding the growth of the larger ones.

Capítulo 1

Introdução

A formação de nanopartículas (NPs) em diferentes matrizes tem sido estudada intensamente nos últimos anos devido à possibilidade de aliar as características naturais da matriz com as propriedades oriundas do confinamento de elétrons em pequenos volumes e alta razão área/volume.

O confinamento de elétrons em pequenos volumes permite explorar propriedades ópticas e eletrostáticas com potencial aplicado. Dentre as propriedades ópticas destacam-se a fotoluminescência [Rebohle - 2000, Im - 1999], efeitos ópticos não lineares e os modos plasmônicos de superfície [Maier - 2005, Xia - 2005]. Estas propriedades apresentam potenciais aplicações no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos bem como a formação de guias de onda cujas dimensões são menores que o comprimento de onda da luz incidente. Na produção de arranjos ordenados de partículas para a aplicação em plasmônica normalmente usa-se a técnica de litografia por feixe de elétrons que produz arranjos bastante ordenados de NPs (tamanhos ≤ 100 nm) [Krenn - 1999]. Entretanto essa técnica é bastante cara e incapaz de produzir muitas partículas rapidamente, dificultando o uso desta técnica comercialmente [Xia - 2005]. É de grande interesse, portanto, uma técnica capaz de produzir sistemas bidimensionais com alta densidade e que exibam organização espacial.

Na exploração das propriedades eletrostáticas se destaca a produção de NPs metálicas em isolantes para desenvolvimento de dispositivos de um único elétron [Yano - 1994]. Para tanto, foram produzidos via implantação iônica dentro de camadas de SiO₂ arranjos quase planares de partículas de Sn próximos a interface SiO₂/Si e considerados de potencial aplicação no desenvolvimento de memórias *flash* com NPs metálicas [Nakajima - 1997, Nakajima - 1998]. Nesse caso é importante que exista uma camada de dielétrico entre o sistema de partículas e o Si semiconductor. No entanto, essa técnica não permite o controle sobre a distancia do plano de formação dessas partículas à interface SiO₂/Si o é que importante para a definição da operação do dispositivo [Nakajima - 1997].

A segunda característica dos sistemas nanoscópicos, o aumento da relação área/volume afeta principalmente as propriedades físicas e termodinâmicas desses sistemas. Em especial, a dependência do ponto de fusão de partículas com o diâmetro das mesmas tem sido estudada desde o trabalho original de Pawlow em 1909. De fato, por quase um século,

variações do modelo termodinâmico de Pawlow [Pawlow - 1909] tem sido bem sucedidas em prever o abaixamento do ponto de fusão de partículas em relação ao ponto de fusão da fase massiva do mesmo material, conforme se reduzem os tamanhos das partículas. Devido à possibilidade de estudar estruturas cada vez menores pelo advento de equipamentos mais precisos e de maior poder de resolução, como calorímetros diferenciais e microscópios eletrônicos de transmissão, esse assunto vem recebendo renovada atenção nos últimos anos, pois os mecanismos intrínsecos relacionados à fusão ainda não são inteiramente conhecidos [Mei - 2007]. Nesse contexto, tanto o Sn quanto o Pb, por serem metais com ponto de fusão relativamente baixo são frequentemente utilizados nesse tipo de estudo. Por exemplo, Lai *et al* [Lai - 1996] observaram o abaixamento do ponto de fusão do Sn em função do tamanho de partículas depositadas sobre nitreto. Foi estabelecido nesse caso que o ponto de fusão de partículas com raio $r = 5$ nm é ≈ 150 °C, ou seja, ≈ 80 °C abaixo da temperatura de fusão do β -Sn massivo (232 °C). Recentemente esse panorama foi modificado. Medidas em vácuo demonstraram que pequenos aglomerados de Sn de 32 e 20 átomos podem ter o seu ponto de fusão aumentados em ≈ 50 °C [Shvartsburg - 2000] e ≈ 150 °C [Breux - 2005] respectivamente. Esses trabalhos motivaram estudos teóricos por simulações em condições de primeiros princípios que concluíram que aglomerados nesse regime de tamanhos exibem uma elevada estabilidade térmica resultante de uma transição de fase do Sn metálico (β -Sn) para estrutura exibindo um arranjo estrutural específico com alta coesão (sem ligações faltantes) em que os átomos de Sn estão ligados covalentemente uns aos outros. No entanto, esses cálculos são extremamente dependentes do tipo de aproximação adotado e representam apenas partículas livres em vácuo. Até o momento não existem dados na literatura que comprovem a existência de tais estruturas exibindo ligações covalentes embebidas em um substrato sólido.

A formação de partículas no interior de filmes de SiO₂/Si e SiO₂/Si₃N₄, pela técnica de implantação iônica é uma alternativa interessante para o estudo da formação de partículas metálicas (Sn e Pb) de diferentes tamanhos dentro da camada de SiO₂ quanto nas interfaces SiO₂/Si e SiO₂/Si₃N₄. Em particular, por ser um processo balístico fora do equilíbrio termodinâmico o processo de implantação permite a formação de uma solução supersaturada de praticamente qualquer átomo da tabela periódica dentro do substrato sólido escolhido. O subsequente tratamento térmico leva à formação de partículas cujas características dependem da interação química entre as partículas e a matriz.

O presente trabalho trata da nanoestruturação de filmes de SiO₂/Si e SiO₂/Si₃N₄ pela técnica de implantação iônica seguida de tratamentos térmicos. Para tanto filmes de SiO₂/Si e SiO₂/Si₃N₄ foram implantados com Sn ou Pb. Subsequentes tratamentos térmicos foram rea-

lizados permitindo a nucleação e crescimento de partículas do material implantado. Esses experimentos permitiram estudar a redistribuição dos átomos implantados bem como investigar os processos que levam a formação de partículas de Sn e Pb em interfaces. Os resultados demonstraram a possibilidade de estruturar interfaces SiO_2/Si e Si_3N_4 com altas densidades de NPs de diferentes tamanhos e geometrias com tendência a se auto-organizar. Também foram realizados experimentos com tratamentos térmicos em baixas temperaturas e longos períodos. Isso permitiu a formação e o estudo da estabilidade térmica de NPs de Sn e Pb. Esse estudo conduziu a elaboração de um modelo fenomenológico baseado em argumentos termodinâmicos relacionados à energia livre de interface e formação de partículas que apresentam ligações químicas covalentes cujo ponto de fusão pode alcançar até $750\text{ }^\circ\text{C}$ acima da temperatura de fusão do Sn massivo. Além disso, esse estudo demonstrou a possibilidade de estruturar exclusivamente interfaces SiO_2/Si e $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ produzindo arranjos bidimensionais com partículas de Sn e Pb.

As características estruturais das amostras, antes e depois dos diferentes procedimentos de tratamento térmico, foram obtidas através da conjunção das técnicas de espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Além destas medidas, as propriedades de luminescência das amostras submetidas a envelhecimento foram estudadas através de medidas de fotoluminescência (PL).

O trabalho está estruturado da seguinte forma: no Capítulo 2 as técnicas experimentais de preparação e análise das amostras são apresentadas; no Capítulo 3 está o trabalho relativo aos filmes de SiO_2 implantados com íons de Sn; no Capítulo 4 está disposto o estudo relativo aos filmes de SiO_2 implantados com íons Pb. Em cada um dos Capítulos 3, 4 os resultados são sucedidos pelas discussões e conclusões sobre os mesmos. A tese se encerra com o Capítulo 5 onde são expostas as conclusões gerais bem como as perspectivas de continuidade do trabalho.

Capítulo 2

Técnicas experimentais

Este capítulo apresenta uma descrição sucinta dos procedimentos experimentais utilizados no trabalho. Trata-se da confecção de filmes de SiO₂/Si e SiO₂/Si₃N₄/Si, implantação de íons, tratamentos térmicos e caracterização das amostras pelas técnicas de retroespalhamento de Rutherford (RBS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e fotoluminescência (PL). No final do capítulo serão apresentados os parâmetros experimentais utilizados nos vários processos de preparação e análise.

2.1 Obtenção dos filmes

Nesse estudo foram utilizados filmes de SiO₂ crescidos via oxidação térmica de Si nos casos em que o interesse era produzir nanopartículas no sistema SiO₂/Si e crescidos filmes de SiO₂/Si₃N₄ via deposição química na fase vapor (*Chemical Vapor Deposition - CVD*) e deposição química na fase vapor assistida por plasma (*Plasma Enhanced CVD - PECVD*) nos casos em que o objetivo era formar partículas na interface SiO₂/Si₃N₄, onde o Si₃N₄ serviu como barreira de difusão impedindo que os átomos difundissem até o substrato de Si.

2.1.1 Filmes de SiO₂ via oxidação térmica

Laminas de 0,5 mm de espessura e 4 polegadas de diâmetro de Si (001) tipo-*n* fracamente dopadas ($1 < \rho < 10 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) foram submetidas à oxidação térmica a 1000 °C em processos de oxidação úmida. As camadas de SiO₂ apresentaram espessuras de $\approx 150, 200$ e 250 nm de acordo com medidas feitas por elipsometria em diferentes regiões da amostra. Esses resultados foram confirmados durante as medidas de RBS. As camadas de SiO₂ foram crescidas no laboratório de microeletrônica da UFRGS.

Após a formação do óxido nativo, o processo de oxidação do Si é governado pela difusão de átomos de O e sua reação com os átomos de Si na interface óxido/substrato. Em via úmida (fluxo de vapor de H₂O) as reações podem ser descritas como:



A presença de H₂O no processo de crescimento leva a quebra de uma ligação entre Si e O formando duas hidroxilas:



Os hidrogênios são fracamente ligados podendo ser removidos devido a qualquer stress elétrico ou radiação ionizante, resultando em uma porosidade maior ou na formação de armadilhas para impurezas. A presença de água, portanto, faz com que a qualidade do óxido formado pelo processo úmido seja inferior tanto em densidade quanto na qualidade ao formado pelo processo a seco. Contudo, trata-se de um processo bem mais rápido, sendo geralmente mais utilizado. Mais detalhes sobre os processos fundamentais de oxidação podem ser encontrados nas Refs. [Baumvol-1999, Gandhi-1983, Feldman-2001, Gezzo-1973, Nicollian-1983 e Stephen-2001].

2.1.2 Filmes de SiO₂/ Si₃N₄ depositados via CVD e PECVD

Laminas de Si (001) tipo-*n* de 0,5 mm, 3 polegadas de diâmetro e fracamente dopadas foram subsequentemente depositadas com uma camada de Nitreto e posteriormente com SiO₂ formando a heteroestruturas SiO₂(≈190 nm)/Si₃N₄(≈10 nm)/Si nos filmes depositados por PECVD e SiO₂(≈210 nm)/Si₃N₄(≈30 nm)/Si nos depositados por CVD. Essas camadas foram crescidas em colaboração com o Dr. J. M. J. Lopes do Forschungszentrum Jülich (Jülich, Alemanha).

No processo de deposição química na fase vapor, o substrato no qual será depositado um filme fica disposto dentro de um reator. As paredes do reator são mantidas a certa temperatura T_r, enquanto o substrato é mantido a uma temperatura T_s sobre uma plataforma de aquecimento (em geral T_s >> T_r). O gás reagente, uma vez inserido no reator, decompõe-se ao se aproximar da região de temperatura elevada. Os componentes do gás reagem com o substrato aquecido formando o filme a ser crescido.

A técnica de deposição química na fase vapor assistida por plasma é uma versão mais sofisticada do CVD comum e baseia-se na deposição de filmes via a decomposição em plasma de um gás precursor ou mistura gasosa. O plasma é obtido através da aplicação de um campo elétrico sobre um gás mantido a baixa pressão (tipicamente 1 Torr) no interior da câmara de deposição. Enquanto a intensidade do campo é baixa, nada acontece dentro da câmara, pois o gás está neutro e atua como um isolador. A partir de certa intensidade de campo será alcançado o valor de tensão de ruptura do gás. Nesse momento um arco de alta tensão se formará entre os dois eletrodos, que geram o campo dentro da câmara, fazendo com que um

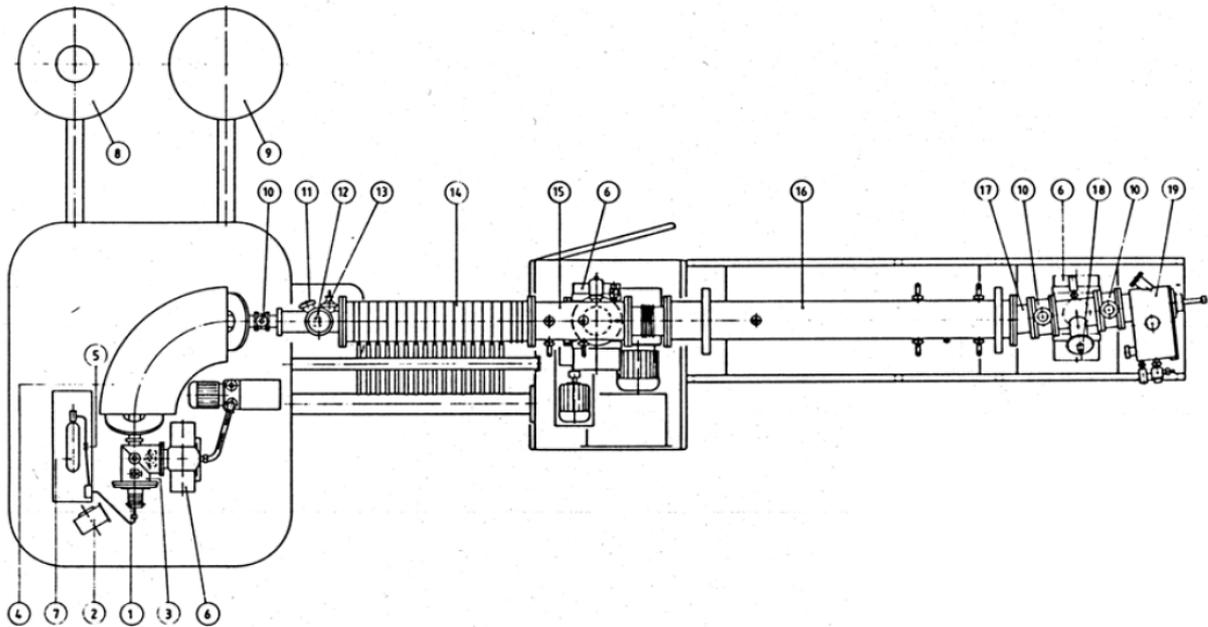
grande número de elétrons livres e íons sejam formados. Devido ao campo na câmara os elétrons serão acelerados em direção ao ânodo, e os íons em direção ao cátodo. Os elétrons por serem muito mais leves serão acelerados muito mais rapidamente que os íons, os quais eventualmente alcançarão o cátodo. Dessas colisões é gerada uma grande quantidade de elétrons secundários, que são acelerados novamente em direção ao ânodo. Se a tensão entre os dois eletrodos é grande o suficiente, a colisão entre esses elétrons secundários e os átomos neutros do gás criará mais íons via colisões inelásticas. Esse processo de criação, liberação de elétrons secundários e criação de íons é que mantém o plasma.

O processo de deposição de Si_3N_4 é feito usando He ou Ar como gases diluentes, em temperaturas que dependem do substrato, onde os diluentes são utilizados para melhorar a uniformidade dos filmes formados. No caso de Si_3N_4 , entre 300 °C e 500 °C [Koenig-1970], os gases precursores usados são SiH_4 (silano) e N_2 ou NH_3 . Os filmes de nitreto de silício utilizados nesse estudo foram depositados segundo as condições necessárias para produzir filmes de Si_3N_4 estequiométrico, no entanto não foram feitas medidas para confirmar a estequiometria dos filmes de Si_3N_4 após as deposições por CVD e PECVD. Para o crescimento de SiO_2 usa-se He como diluente e como precursores SiH_4 e CO_2 ou N_2O sendo o óxido nitroso preferido em virtude de o gás carbônico resultar na incorporação de carbono na amostra. Mais detalhes sobre a técnica podem ser encontrados nas Refs. [Koenig-1970, Stephen-2001, Tan-2009].

2.2 Implantação Iônica

2.2.1 Os aceleradores de íons

As implantações e irradiações iônicas foram realizadas utilizando os aceleradores HVEE500 (500 KV) e Tandetron (3 MV) do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O processo de geração de íons energéticos para implantação ou irradiação iônica no acelerador de 500 KV é constituído das seguintes etapas (ver esquema do HVEE500 na figura 2.1):



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

Figura 2.1: Esquema do implantador de íons HVEE500 do IF-UFRGS.

- 1) **Geração de íons:** íons são produzidos via injeção de gás ou evaporação de sólido dentro de uma câmara aquecida a altas temperaturas e subsequente bombardeamento da região de vapor com elétrons;
- 2) **Extração de íons:** íons positivos são extraídos da fonte aplicando um potencial positivo de 10 a 30 KV;
- 3) **Seleção do íon ou isótopo:** íons são separados em um separador magnético, portanto somente os íons com a relação carga/massa desejados serão injetados no tubo de aceleração;
- 4) **Aceleração:** os íons são acelerados em um tubo linear sob a ação de um potencial uniforme. Esse potencial é ajustado de forma que os íons alcancem a energia final desejada;

5) Implantação/análise: os íons são redirecionados para a câmara onde será feita a implantação ou análise;

O funcionamento do acelerador Tandetron, utilizado na análise das amostras por RBS, é semelhante ao de 500 KV. As diferenças encontram-se na geração de íons, que é feita através de em uma fonte de *rf* (H, He) ou via remoção por feixe de íons (*sputtering*), usando íons de Cs. Os átomos são então carregados negativamente ao passarem por um canal de Li.

Após a seleção carga/massa que ocorre no mangnetron de injeção, os íons são acelerados através de uma região contendo fluxo N₂ que retira balisticamente elétrons fazendo com que os íons passem a ser carregados positivamente. Esses íons agora positivos são então acelerados novamente. Uma nova seleção carga/massa é feita redirecionando os íons para a câmara de implantação ou de análise.

2.2.2 Interação de íons com a matéria

O íon incidente, ao penetrar e percorrer sua trajetória dentro do alvo interage com o mesmo perdendo assim energia. O resultado dessa perda de energia é o freamento desses íons à medida que eles atravessam o alvo. A quantidade de energia perdida por unidade de comprimento, denominada poder de freamento (*stopping power*), depende das características do íon, do alvo e da energia (velocidade) com que o íon incide sobre o alvo.

A perda de energia, no entanto pode ser pensada como uma soma de um termo referente a processos nucleares mais um devido a processos eletrônicos, portanto:

$$\frac{dE}{dx} = \left. \frac{dE}{dx} \right|_e + \left. \frac{dE}{dx} \right|_n. \quad (2.3)$$

A figura 2.2 mostra esquematicamente como estas duas contribuições dependem da energia do projétil. O freamento nuclear (S_n) predomina na região de baixas energias e/ou quando o feixe é composto por íons pesados. A origem desse processo está nos múltiplos eventos de espalhamento elástico com os núcleos dos átomos do alvo, transferindo energia cinética para esses átomos. Se essa energia for suficiente para arrancar o átomo de sua posição de equilíbrio, essa colisão resultará no deslocamento espacial do mesmo. Este átomo, por sua vez, pode produzir outros deslocamentos de átomos do alvo. Em materiais cristalinos, o deslocamento dos átomos da rede gera vacâncias e átomos intersticiais, podendo inclusive causar amorfização.

Nos regime de altas energias as interações que predominam são as que envolvem a nuvem eletrônica dos átomos do alvo, o que resulta nos eventos de excitação eletrônica e ionização,

podendo causar a quebra de ligações dos átomos do alvo. Esses eventos atuam no átomo incidente como uma “força de arrasto” e são os principais constituintes do que chamamos aqui de freamento eletrônico (S_e). Estudos mais detalhados sobre a penetração de íons na matéria podem ser encontrados nas Refs. [Ziegler-1985, Ziegler-1992, Sigmund-2006, Chu-1978].

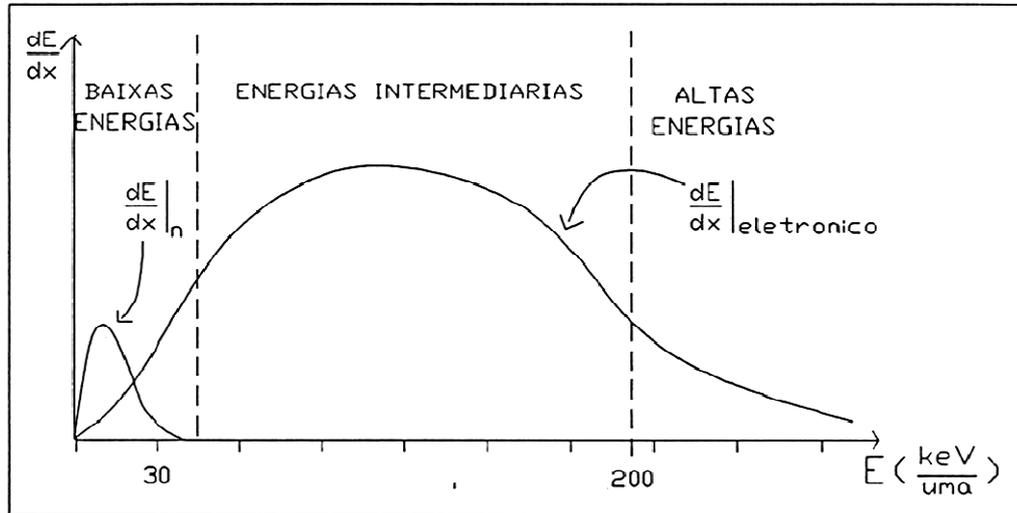


Figura 2.2: Comportamento do poder de freamento como função da energia.

Para os íons utilizados neste estudo, $^{118}\text{Sn}^+$ (energias de 225 e 300 keV) e $^{207}\text{Pb}^+$ (energia de 225 keV), o freamento nuclear é predominante. Os valores de perda de energia nuclear e eletrônica, bem como o número de deslocamentos por átomo (*displacement per atom - dpa*) [Ziegler-1992] formados pelos íons de Sn e Pb foram simulados pelo programa SRIM-2008 [Ziegler-1985] e foram incluídos na tabela 2.1 junto com as fluências de implantação usadas neste estudo. A figura 2.3 mostra uma simulação ilustrando trajetória de íons e átomos deslocados quando íons de Sn (300 keV) incidem em um filme de SiO_2/Si com espessura de 250 nm.

Tabela 2.1: Parâmetros de implantação, como energia, fluência (Φ), alcance projetado R_p , poder de freamento nuclear (S_n), freamento eletrônico (S_e) e número de deslocamentos por átomo produzidos por íons de Sn e Pb em filmes de SiO_2 .

Íon	Energia (keV)	R_p (nm)	Φ (at.cm ⁻²)	S_e (eV/Å)	S_n (eV/Å)	$S_e + S_n$ (eV/Å)	dpa
Sn	225	100	$2 \cdot 10^{16}$	23,4	208,6	232	100
Sn	300	130	$2 \cdot 10^{16}$	30,9	202,6	233,5	109
Pb	225	75	$1 \cdot 10^{16}$	60,4	335,8	395,8	71
Pb	300	92	$2 \cdot 10^{16}$	69,8	343,2	404	143

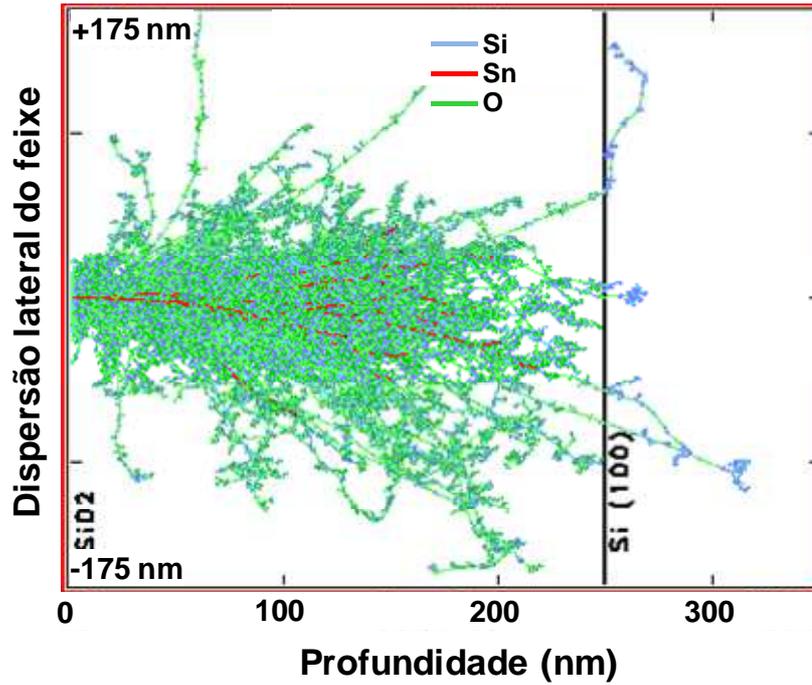


Figura 2.3: Simulação das “cascatas” de colisão formadas por 60 íons de Sn acelerados a 300 keV no sistema SiO_2/Si usando o programa SRIM 2008 [Ziegler-1985], onde a cor da trajetória está associada com o elemento que viaja dentro do material.

2.2.3 Perfis de implantação

Devido à natureza estatística do processo de implantação decorrente do número muito grande de colisões íon-átomos alvo, a posição de repouso dos íons pode ser descrita em termos de funções de distribuição (concentração versus profundidade). Em aproximação de primeira ordem, o perfil de concentração de íons pode ser descrito por uma distribuição Gaussiana:

$$C(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi\Delta R_p}} \exp\left\{-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right\}, \quad (2.4)$$

onde x é a profundidade em relação a superfície, R_p é o alcance projetado, ou seja o valor de x para o qual a concentração é máxima, ΔR_p o desvio padrão desse valor, e Φ a dose ou fluência de átomos por unidade de área. R_p depende dos processos físicos de transferência de energia que ocorrem durante as inúmeras colisões sofridas pelo íon incidente com os átomos constituintes do alvo. Essas colisões ocorrem aleatoriamente fazendo com que o caminho do íon dentro da matéria não seja uma linha reta. Chama-se, portanto, de R_p a projeção do alcance real (R) do íon sobre a direção de implantação. Alguns íons serão freados antes de R_p enquan-

to outros penetrarão além dessa profundidade. Logo, de acordo com a equação 2.4, a implantação produzirá um perfil de concentração centrado em R_p com uma largura ΔR_p .

A Fig. 2.4 mostra o perfil de concentração de íons de Sn (300 keV) em um alvo de SiO₂(250 nm)/Si obtido através do programa SRIM-2008 [Ziegler-1985].

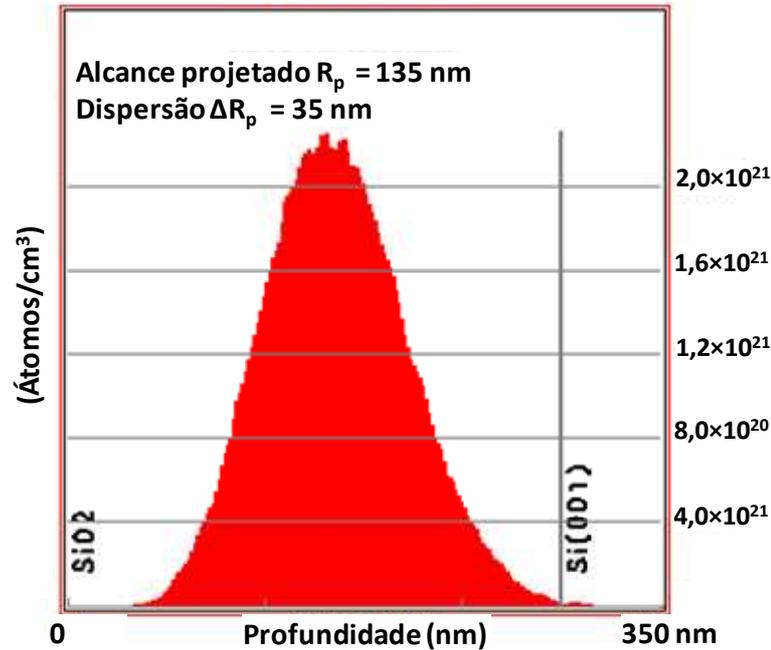


Figura 2.4: Simulação da distribuição dos íons de Sn (300 keV) implantados em SiO₂.

2.3 Tratamentos térmicos

Com o intuito de formar nanopartículas de Sn ou Pb após o processo de implantação, as amostras são recozidas dentro de um tubo de quartzo inserido em forno convencional do tipo mufla (Fig. 2.5), no qual foi introduzido um tubo de quartzo contendo as amostras. Esse tipo de forno possui um sistema de aquecimento formado por um conjunto de resistências, o qual fica separado do tubo de recozimento por uma parede de tijolos refratários. A temperatura do forno é medida através de um termopar do tipo Cromel-Alumel que está conectado ao controlador de temperatura. As temperaturas máximas usadas neste tipo de arranjo experimental são de 1100 °C. Os recozimentos foram feitos tanto em fluxo de gás (e.g. Ar, N₂) como em alto vácuo através de bombeamento contínuo com bomba turbo molecular.

Para os tratamentos térmicos realizados em atmosfera de N₂ ultrapuro (99,98 % de pureza), um fluxo de 0,5 l/min foi utilizado durante todo o tratamento. As amostras foram mantidas na atmosfera de N₂, 15 minutos antes da inserção do tubo no forno pré-aquecido e o fluxo de N₂ foi desligado apenas 15 minutos depois do tubo ser retirado do forno. Este procedi-

mento foi adotado para evitar que as amostras ainda quentes fossem expostas ao ar. Nos recozimentos em vácuo, onde a pressão dentro do tubo foi mantida em $p \leq 2,0 \times 10^{-6}$ mbar, para tanto foi empregado um sistema composto de bomba mecânica e turbomolecular.

Para os tratamentos de envelhecimento foi utilizada uma estufa comercial pré-aquecida a temperaturas entre 75 e 250 °C. A temperatura foi controlada com um termopar que indicou uma variação de $\approx 5\%$ no entorno do valor nominal de temperatura.

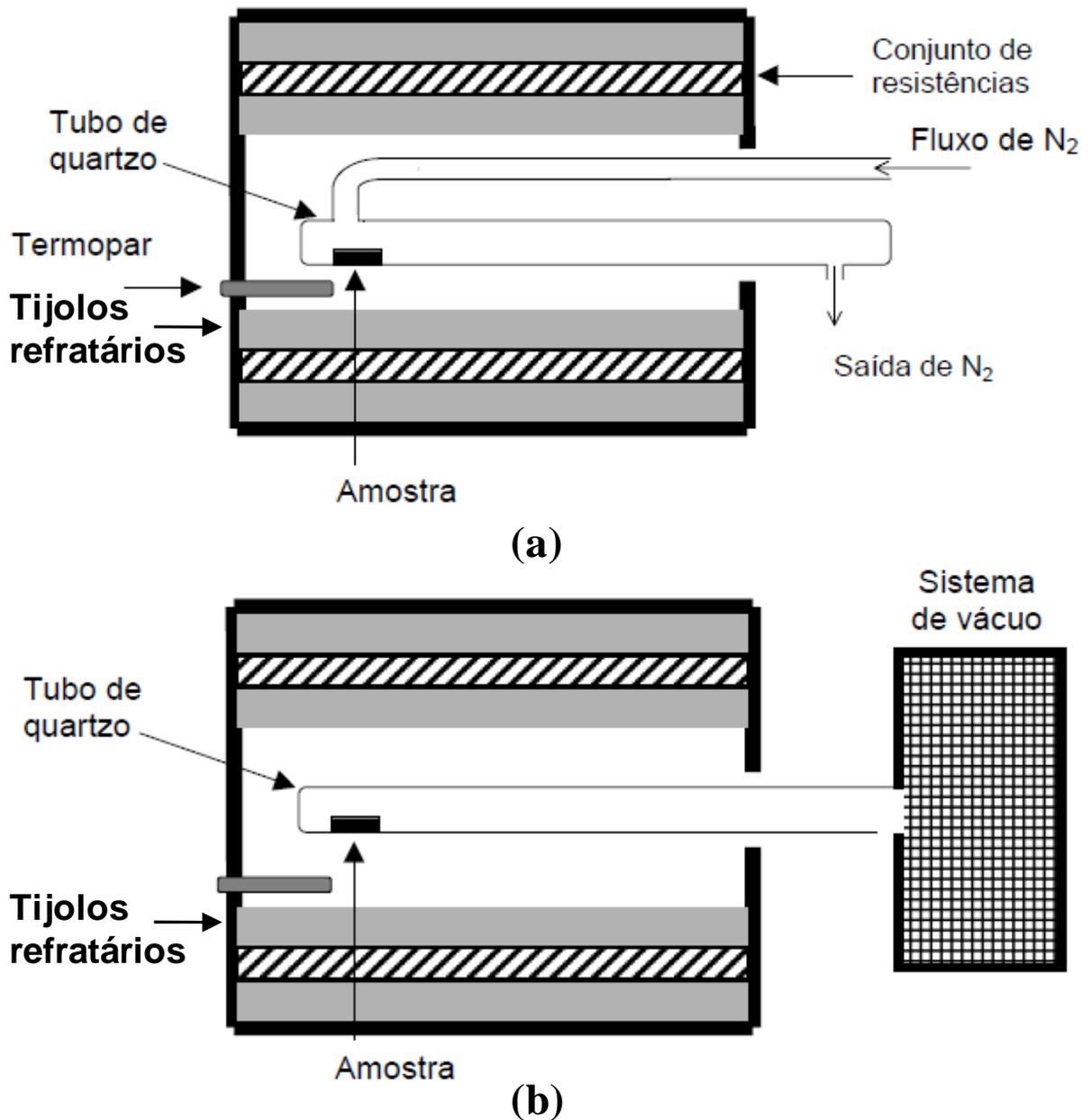


Figura 2.5: Esquema do sistema empregado na realização dos tratamentos térmicos em (a) N₂ e (b) em vácuo.

2.4 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford

As medidas de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry - RBS*) foram realizadas com o objetivo de determinar a evolução térmica do perfil de concentração, dos átomos de Sn e Pb implantados, como função da profundidade. Através da técnica foi possível também confirmar as espessuras dos filmes crescidos por PECVD e oxidação térmica. Os espectros de RBS foram adquiridos utilizando um feixe de ${}^4\text{He}^+$ de 1,0 MeV (Tandemtron) em incidência normal sobre a amostra. Foi utilizado um detector de barreira de superfície de Si, com resolução em energia de 13 keV, posicionado 165° com relação à direção do feixe.

A figura 2.6 demonstra esquematicamente um experimento de RBS. Ao incidirmos íons energéticos sobre uma amostra, a grande maioria dos íons acaba sendo implantada dentro da amostra, porque sofre uma grande quantidade de colisões em pequenos ângulos. Alguns íons, no entanto (1 a cada 10^4) espalham em ângulos maiores que 90° em relação à direção do feixe incidente, o que resulta no retroespalhamento desses íons. Estes íons retroespalhados são detectados dentro de um pequeno ângulo sólido $d\Omega$ definido pelas dimensões do detector.

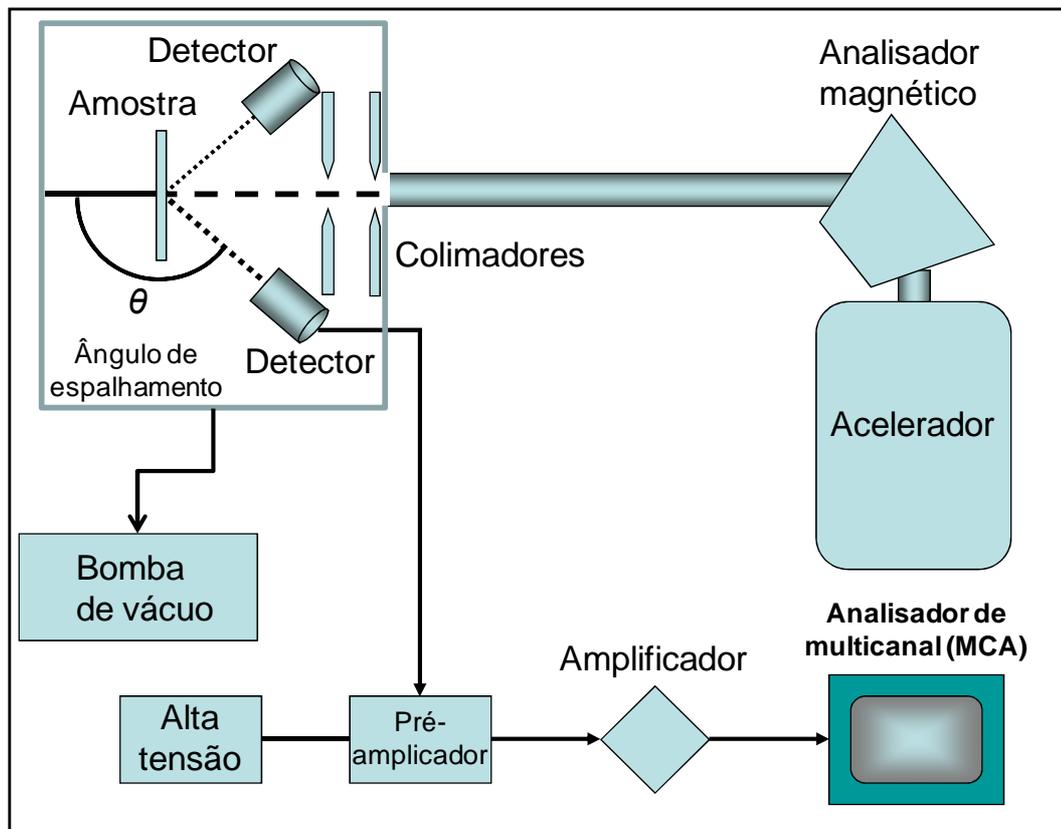


Figura 2.6: Representação esquemática do sistema de RBS.

A figura 2.7 mostra um espectro em contagens contra energia de um filme de SiO₂(150 nm)/Si implantado com Pb antes de passar por qualquer processo de recozimento. Como previsto o perfil do Pb como implantado apresenta uma forma gaussiana. O sinal proveniente do Pb aparece na região do espectro de maior energia. Isso ocorre porque o Pb é mais pesado e portanto os íons incidentes transferem pouca energia para os átomos de Pb. O contrário ocorre para os átomos de O que possuem massa mais leve e aparecem na região de baixa energia do espectro. Podemos destacar o sinal do Si proveniente do óxido e do substrato devido a diferença de concentração de átomos de Si no substrato e no filme de SiO₂. Aplicando alguns conceitos físicos simples podemos converter o espectro obtido, como o da figura 2.7, de contagens por energia para a escala de espessura, possibilitando análises quantitativas como apresentado nos capítulos 4, 5 e 6.

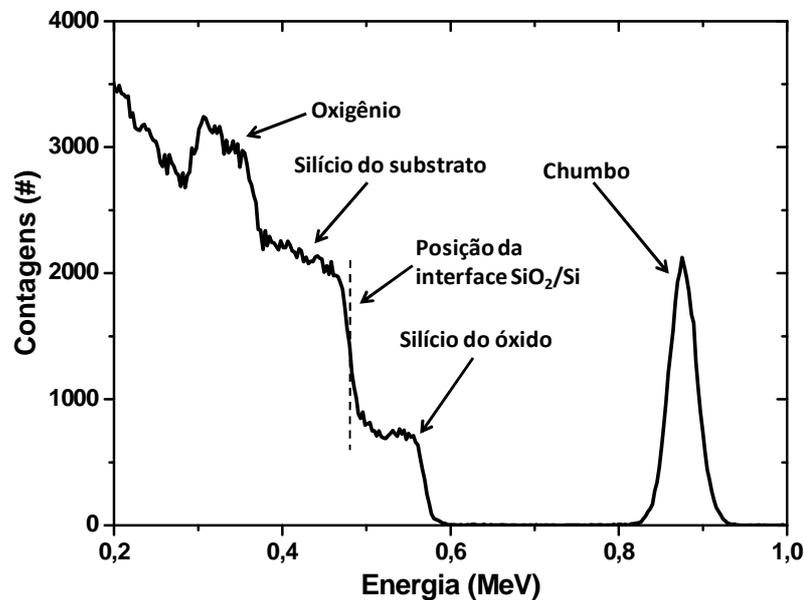


Figura 2.7: Espectro de RBS em contagens versus energia para uma amostra implantada com 1×10^{16} cm^{-2} átomos de Pb e analisada com um feixe de $^4\text{He}^+$ com 1 MeV de energia.

Vejam separadamente os conceitos que permitem uma análise quantitativa a partir do espectro disposto na figura 2.7.

1º) Fator cinemático (K): está associado à transferência de energia que ocorre durante a colisão binária devido a interação coulombiana entre o íon incidente com energia E_0 e um átomo localizado no alvo. O fator cinemático é, portanto definido pela razão entre a energia E_1 com a qual o projétil emerge após a colisão e a energia E_0 antes da colisão:

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0} \quad (2.5)$$

Supondo que a colisão é elástica, pode-se demonstrar via conservação de momentum e energia que (no referencial do laboratório):

$$K = \left\{ \frac{\left[1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta \right]^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right\}^2. \quad (2.6)$$

Onde vemos que, K depende do ângulo de espalhamento θ , e da razão entre a massa do projétil e do átomo com a qual ele colidiu no alvo. No caso de uma amostra desconhecida, teremos definidos pelo experimento θ , K e M_1 , portanto podemos descobrir qual a massa M_2 do elemento no alvo. Da mesma forma da equação 2.6 nota-se que, se $M_2 \gg M_1$, $K \rightarrow 1$, portanto quanto maior M_2 maior será a energia detectada para a partícula retroespalhada. Na figura 2.7 sabemos então, que o Pb é mais pesado que Si, por isso o sinal de maior energia, correspondente a energia $E_1^{Pb} = K_{Pb} E_0$ aparece à frente do corresponde ao elemento Si ($E_1^{Si} = K_{Si} E_0$). Maiores detalhes sobre o fator cinemático e tabelas com os valores de K para diferentes arranjos experimentais podem ser encontrados nas Refs. [Chu-1978, Tesmer-1995].

2º) Seção de choque de espalhamento: este conceito está relacionado com a probabilidade de ocorrer uma colisão e que a partícula espalhada seja detectada pelo detector de ângulo sólido $d\Omega$. Por definição a seção diferencial de espalhamento é expressa por [Alford-2007]:

$$\frac{d}{d\Omega} \sigma(\theta) \cdot d\Omega \cdot N_s = \frac{\text{Número de partículas esplhadas em } d\Omega}{\text{Número total de partículas incidentes}}. \quad (2.8)$$

Considerando um evento de colisão em que a força que atua entre os dois átomos é coulombiana pura, ou seja, entre duas cargas nuas, a seção de choque no sistema de referencial do laboratório será:

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left(\left\{ 1 - [(M_1/M_2) \sin \theta]^2 \right\}^{1/2} + \cos \theta \right)^2}{\left\{ 1 - [(M_1/M_2) \sin \theta]^2 \right\}^{1/2}}, \quad (2.9)$$

onde E é a energia do projétil antes da colisão, e é a carga fundamental ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C), enquanto Z_1 e Z_2 representam os números atômicos do projétil e alvo respectivamente. Observa-se da eq. (2.9) que seção de choque tem dimensão de área e depende principalmente do inverso do quadrado da energia antes da colisão e dos números atômicos do projétil e do alvo, além do ângulo de espalhamento e da razão das massas. O primeiro termo na equação para σ é o dominante e, portanto temos que a sensibilidade da técnica de RBS é aumentada para maiores valores de Z_2 .

3º Poder de freamento: este conceito já mencionado na seção 2.2.2 está relacionado com a perda de energia média enquanto o íon se move dentro de um alvo denso. Através dele é possível estabelecer a escala de profundidade. Representando por E a energia que o projétil possui instantaneamente antes da colisão que resultará no retroespalhamento, a diferença entre a energia incidente E_0 e E é a perda de energia no percurso de entrada da amostra, ou seja,

$$E_0 - E = \Delta E_{\text{entrada}} , \quad (2.10)$$

onde $\Delta E_{\text{entrada}}$ pode ser escrito na forma,

$$\Delta E_{\text{entrada}} = \frac{x}{\cos \theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{entrada}} . \quad (2.11)$$

O subscrito entrada na perda de energia significa que a perda de energia que é função de E deve ser avaliada pela energia com a qual o projétil penetra no alvo, enquanto θ_1 refere-se ao ângulo de entrada.

A perda de energia na saída será dada então pela diferença entre a energia imediatamente após a colisão KE e a energia E_1 de detecção com a qual o projétil emerge do alvo após colidir a uma profundidade x . Portanto,

$$KE - E_1 = \Delta E_{\text{saída}} , \quad (2.12)$$

da mesma forma podemos escrever $\Delta E_{\text{saída}}$,

$$\Delta E_{\text{saída}} = \frac{x}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{saída}} . \quad (2.13)$$

Recombinando as equações 2.10, 2.11, 2.12, 2.13 e eliminando E , obtemos,

$$KE_0 - E_1 = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{saída}} \right] x . \quad (2.14)$$

Introduzindo o símbolo ΔE para representar a diferença $KE_0 - E_1$ podemos reescrever a equação 2.14 na forma,

$$\Delta E = [S]x , \quad (2.15)$$

onde $[S]$ é o chamado fator de perda de energia.

Nesse trabalho foi usada a aproximação de energia de superfície, onde se considera que a espessura que o projétil penetra na amostra é muito pequena, portanto a mudança na energia da partícula em relação a E_0 é igualmente pequena. Portanto $(dE/dx)_{\text{entrada}}$ é calculado para a energia E_0 e $(dE/dx)_{\text{saída}}$ é calculado para a energia KE_0 . Escrevemos o fator de perda de energia na aproximação de superfície na forma,

$$[S_0] = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0} \right]. \quad (2.16)$$

Desse modo podemos converter o espectro de RBS da escala em energia para a escala em profundidade como é usada ao decorrer desse trabalho.

Por fim, demonstra-se que a concentração de impurezas em uma matriz pode ser determinada a partir da expressão (2.17) que relaciona as alturas do espectro de RBS dos elementos detectados para obter a concentração relativa da impureza ao SiO₂, ou seja,

$$\frac{N_M}{N_{Si}} = \frac{H_M \cdot \sigma_{Si}(E_0) \cdot [S_0]_M^{SiO_2}}{H_{Si,0} \cdot \sigma_M(E_0) \cdot [S_0]_{Si}^{SiO_2}}, \quad (2.17)$$

onde, M representa os metais Sn e Pb. H_M e $H_{Si,0}$ representam as altura do espectro da impureza e a altura do espectro do Si na superfície da amostra. O subscrito na equação 2.17 refere-se ao íon incidente que colide produzindo o retroespalhamento enquanto o sobrescrito é referente ao material para o qual o íon perde energia na entrada e saída da amostra. Desse modo está completo o conjunto de informações necessárias para construir os gráficos de concentração contra profundidade, que fornecem informações sobre a posição dos elementos implantados para os diferentes procedimentos de tratamento térmico.

Mais detalhes sobre a técnica de RBS podem ser encontrados nas referências [Alford-2007, Chu-1978, Tesmer-1995].

2.5 Microscopia eletrônica de transmissão

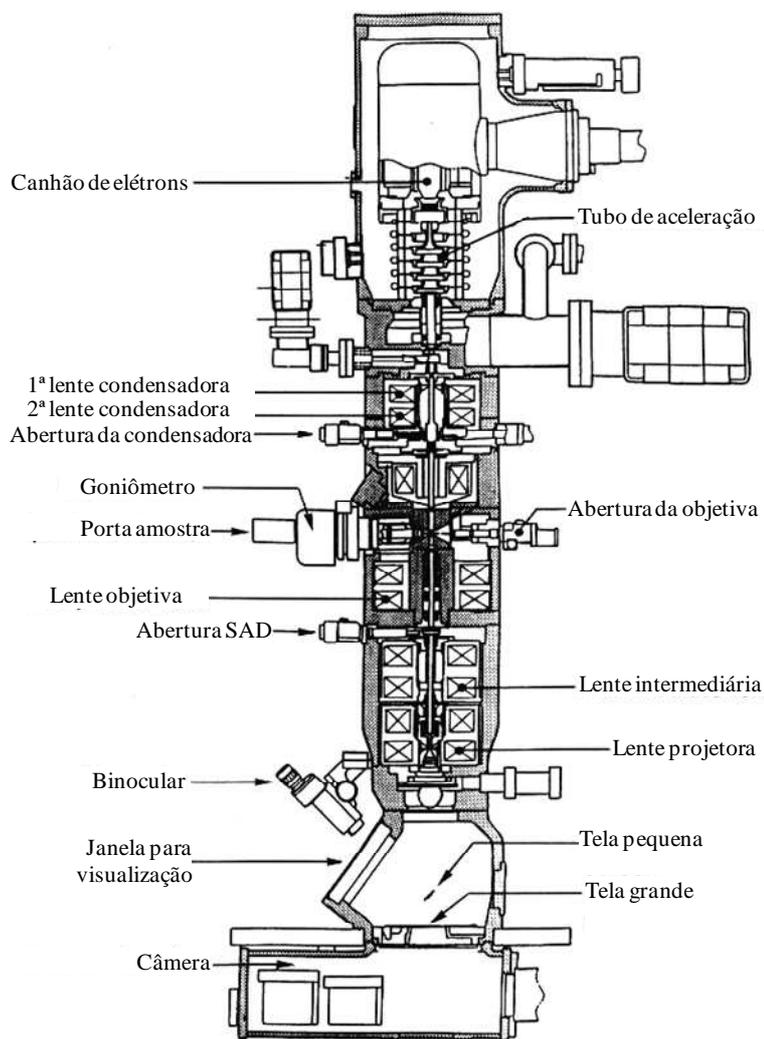


Figura 2.8: Esquema de microscópio eletrônico. Adaptado de [Fultz-2007].

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma importante ferramenta de caracterização nesse trabalho. Através dela foi possível extrair grande quantidade de informações morfológicas e estruturais das partículas de Sn e Pb formadas nos filmes de SiO_2 , nas interfaces SiO_2/Si e $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. As imagens contidas nesse estudo foram obtidas no microscópio JEOL-2010 do Centro de Microscopia Eletrônica – UFRGS, operando a 200 kV.

As informações obtidas sobre as propriedades estruturais dos materiais resultam dos processos de espalhamento que ocorrem enquanto os elétrons atravessam a amostra a ser analisada. Esses espalhamentos podem ser divididos em duas categorias: elásticos e inelásticos. Os espalhamentos elásticos ocorrem quando o elétron ao atravessar uma região da amostra interage com o potencial coulombiano efetivo dos núcleos dos átomos que constituem a amostra ao longo de sua trajetória, não envolvendo a perda de energia, podendo ser coerentes ou incoerentes. Nos processos de espalhamento inelástico, o elétron incidente perde energia via a

interação com a nuvem eletrônica dos elétrons da amostra. A figura 2.9 apresenta alguns dos processos que ocorrem quando os elétrons atravessam a amostra.

Os elétrons interagem muito fortemente com a matéria, portanto é necessária a preparação de amostras muito finas. Uma boa amostra para microscopia deve ter no máximo algumas centenas de nanômetros de espessura, no entanto se o objetivo é alta resolução é essencial que as amostras tenham espessuras menores que 50 nm.

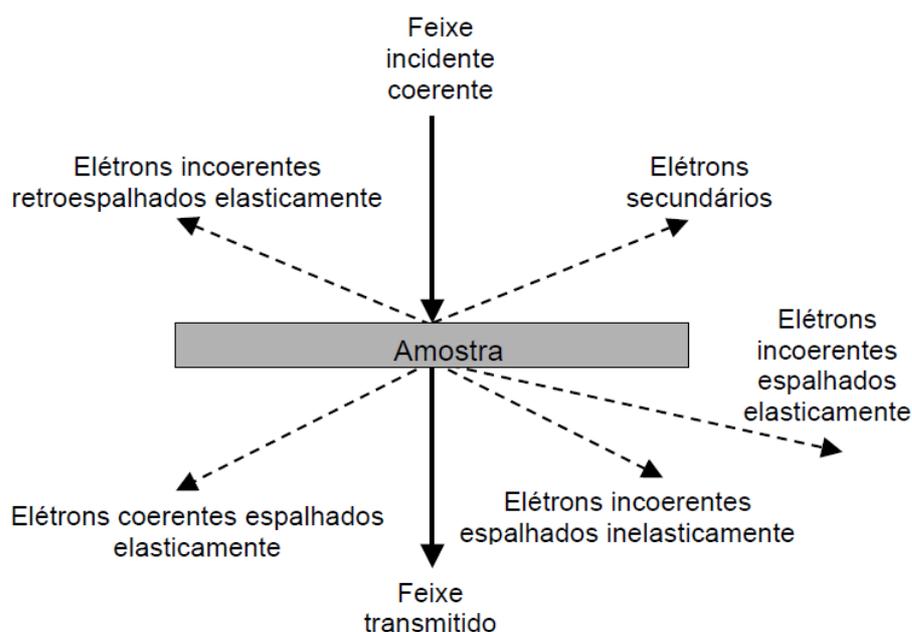


Figura 2.9: representação de alguns dos processos que ocorrem quando os elétrons atravessam a amostra.

Existem basicamente duas geometrias nas quais são preparadas as amostras para TEM: visão planar (*plan view*) e seção transversal (*cross section*). Na visão planar o feixe incide na direção perpendicular a superfície, enquanto na visão transversal o feixe incide na direção paralela a superfície.

A preparação de amostras de TEM consiste basicamente de três etapas. O corte das amostras em forma de disco com 3 mm de diâmetro, seguido do desbaste e formação de uma cunha cuja parte mais fina possui uma espessura entre 5 e 10 μm e por último o desbaste iônico usando um feixe rasante ($3 < \theta < 6^\circ$ com relação ao plano da amostra) de íons de argônio. Ao término da última etapa de preparação de uma amostra um pequeno furo será formado no centro da mesma. A região de interesse da amostra é à borda desse furo, onde a espessura da amostra deve ser fina o suficiente para que os elétrons atravessem. A figura 2.10 ilustra as geometrias das amostras utilizadas para as medidas de TEM.

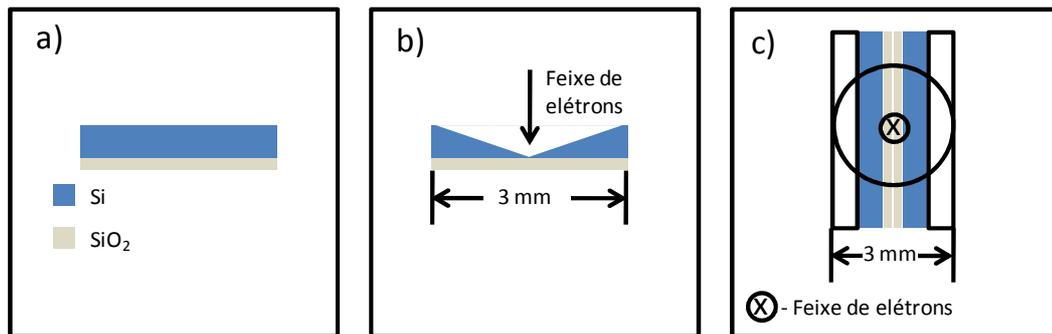


Figura 2.10: a) Amostra de SiO₂/Si; b) Vista lateral de uma amostra de visão planar; c) Vista superior de uma amostra em visão transversal, onde as camadas centrais são formadas por duas amostra coladas frente a frente.

Em decorrência das interações elásticas coerentes e incoerentes entre os elétrons e os átomos do alvo, três tipos diferentes de contraste podem ser observados:

1º) Contraste massa-espessura: tem origem no espalhamento elástico e incoerente dos elétrons. Depende fortemente do número atômico dos elementos, da densidade e da espessura da amostra. Assim, as regiões que possuem uma espessura ou Z médio maior possuem uma probabilidade alta de espalhar os elétrons com grande ângulo de espalhamento, de maneira a serem barrados pela abertura da objetiva [Fig. 2.11(c)]. O contraste massa-espessura permite, por exemplo, diferenciar entre poros no óxido (vazios) do SiO₂ [Fig. 2.11(a)], ou ainda observar quando a imagem apresenta sobreposição de partículas.

2º) Contraste de difração: originado pela difração de elétrons pelos planos cristalinos cuja condição de Bragg é satisfeita. Neste tipo de contraste, a abertura da objetiva, localizada no plano focal posterior (*back focal plane*) pode ser inserida de maneira a barrar o feixe transmitido ou o difratado. Barrando o feixe difratado obtêm-se as imagens em campo claro (*BF* – *bright field*), como no exemplo da figura 2.11(d), enquanto que as imagens formadas prioritariamente pelo feixe difratado são chamadas de imagens de campo escuro (*DF* – *dark field*). Este tipo de contraste permite distinguir regiões onde há presença de defeitos bem como a presença de partículas cristalinas dentro de uma matriz amorfa [Fig. 2.11(a)].

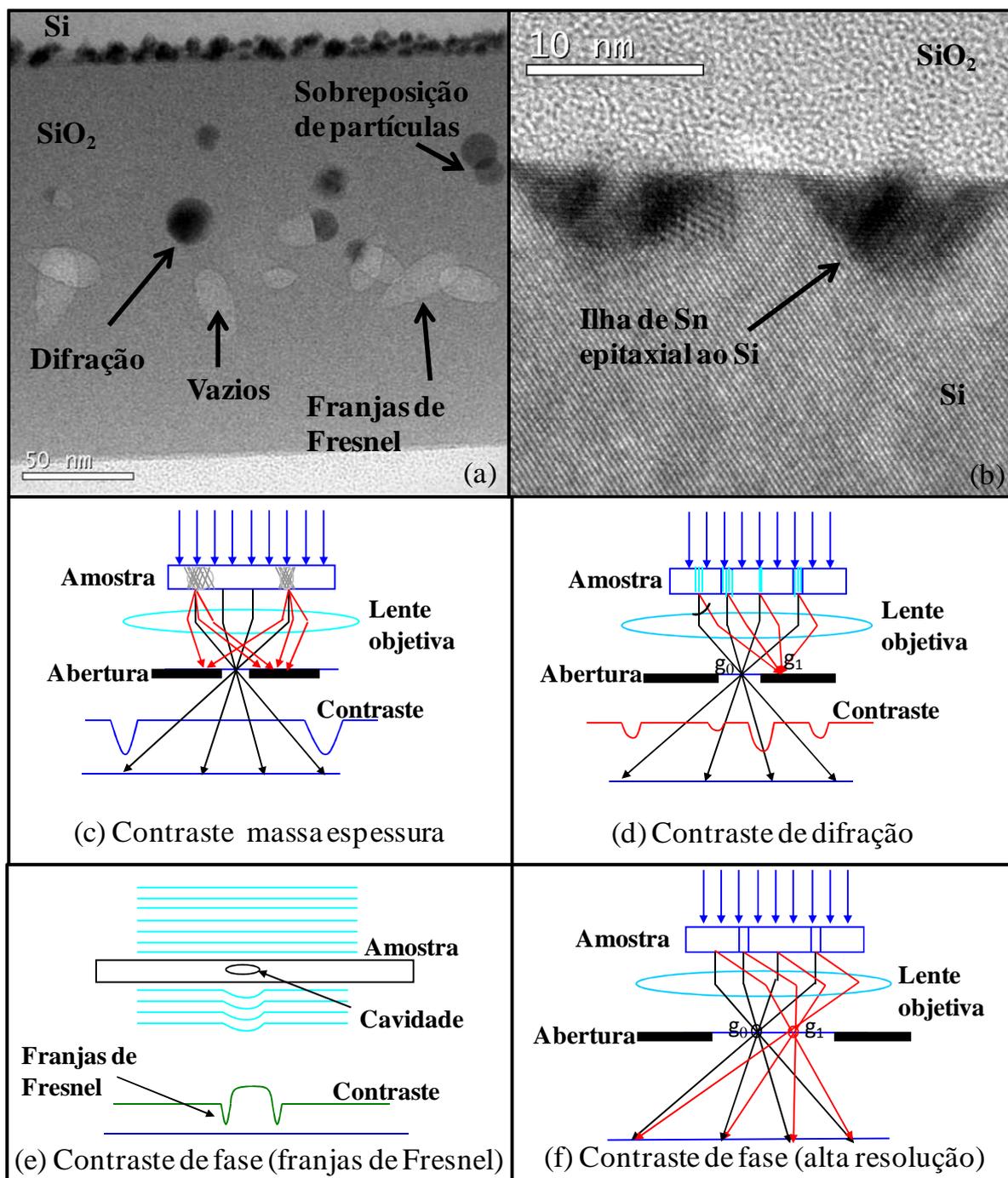


Figura 2.11: Imagens de TEM mostrando os diferentes tipos de contrastes utilizados nesse estudo, bem como os esquemas representando a origem dos mesmos.

3º) Contraste de fase:

- **Franjas de Fresnel:** esse contraste surge da diferença de fase produzida sobre os elétrons ao atravessar regiões cujo potencial interno médio varia. A diferença de fase existente entre um elétron que passa por um vazio próximo a borda de uma cavidade e outro que passa pelo óxido na região da borda [Fig. 2.11(e)], dá origem à formação de franjas de Fresnel na interface

vazio-óxido. Esse efeito é observado quando a lente do microscópio está desfocada. Se a imagem estiver subfocada (*underfocus*) as cavidades serão vistas como discos claros dentro de um anel escuro [Fig. 2.11(a)]. Por outro lado, se a lente estiver sobrefocada (*overfocus*), veem-se as cavidades como discos mais escuros com contornos mais claros.

- **Alta resolução:** nesse caso a onda difratada pela amostra é preservada e interfere construtivamente ou destrutivamente com a onda transmitida [Fig. 2.11(f)]. A imagem resultante da interferência das duas ondas contém informação proveniente da periodicidade dos planos cristalinos que estão difratando permitindo a visualização dos planos cristalinos, como no exemplo da figura 2.11(b).

Mais detalhes sobre a técnica de TEM podem ser encontrados em [Fultz-2002].

2.6 Fotoluminescência (PL)

Parte do trabalho desenvolvido nesse estudo envolveu o acompanhamento da evolução do espectro de emissão de PL de camadas de SiO₂ implantadas com Sn submetidas a tratamentos térmicos diversos. Portanto, essa seção se propõe a desenvolver alguns dos conceitos envolvidos nas medidas de PL em prol de uma maior clareza para o leitor quando da análise dos resultados obtidos.

As medidas de PL foram realizadas em temperatura ambiente (T_a) usando um sistema convencional de medida, onde a excitação foi feita com uma lâmpada de Xe. A figura 2.12 representa esquematicamente o equipamento utilizado.

Nos experimentos de PL a luz proveniente da lâmpada incide no monocromador-1 que seleciona o comprimento de onda excitação. O feixe de luz monocromático que emerge do monocromador incide diretamente sobre a amostra. Esse feixe excita a amostra que emite o sinal de PL a ser captado pelo monocromador-2, o qual varre uma região espectral pré-determinada. O sinal de PL é então detectado por uma fotomultiplicadora conectada a um computador onde a aquisição de dados é feita.

O comprimento de onda utilizado para excitar as amostras nesse estudo foi o de 250 nm (4,96 eV), no equipamento de luminescência disponível no Lab. de Implantação Iônica (Fig. 2.12).

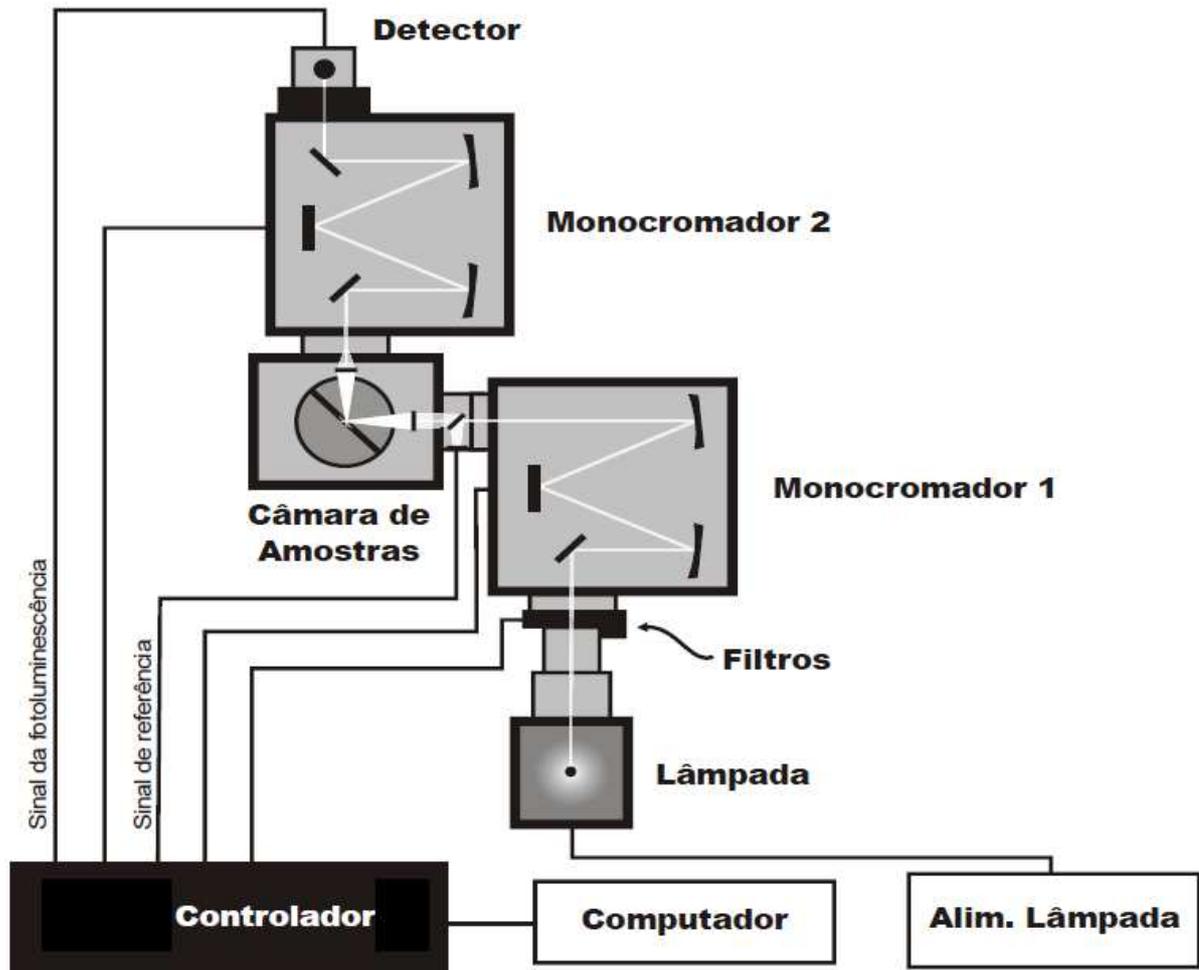


Figura 2.12: Esquema do sistema utilizado nas medidas de PL*.

*Figura elaborada pelo Dr. R. Palmieri (Lab. De μ Eletrônica do IF - UFRGS).

2.7 Parâmetros experimentais

Os parâmetros dos filmes implantados bem como os processos de recozimento aplicados no decorrer desse trabalho estão dispostos na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Parâmetros dos tratamentos térmicos realizados nas amostras estudadas. Todos os envelhecimentos foram feitos em ar. *Temperatura ambiente. Exceto no último conjunto de amostras, todos os substratos de Si empregados tem orientação cristalina (100). †Amostras submetidas a dois recozimentos a 1100 °C. ‡Amostra resfriada lentamente de 1000 °C a 300 °C. †Amostra resfriada lentamente de 1000 °C a 300 °C.

Amostra			Envelhecimento		Recozimento		
Íon	Fluência (10 ¹⁶)	Filme	T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)	Atmosfera
Sn	2	SiO ₂ (250 nm)/Si	X	X	1100	0,5	N ₂
			X	X	1100	3,0	N ₂
			X	X	1100	6,0	N ₂
			25*	8760	1100	6,0	Vácuo
			75	100	1100	6,0	Vácuo
			150	100	1100	6,0	Vácuo
			250	100	1100	6,0	Vácuo
Sn	2	SiO ₂ (250 nm)/Si	250	100	X	X	X
			250	100	500	0,5	Vácuo
			250	100	600	0,5	Vácuo
			250	100	700	0,5	Vácuo
			250	100	900	0,5	Vácuo
			250	100	1100	0,5	Vácuo
			X	X	500	0,5	Vácuo
			X	X	600	0,5	Vácuo
			X	X	700	0,5	Vácuo
			X	X	900	0,5	Vácuo
			X	X	1100	0,5	Vácuo
Sn	2	SiO ₂ (190nm)/Si ₃ N ₄ (10nm)/Si	X	X	1100	0,5	Vácuo
			250	100	1100	0,5	Vácuo
			250 [†]	100	1100	0,5+2,0	Vácuo
			250 [†]	100	1100	0,5+6,0	Vácuo
			250 [†]	100	1100	0,5+10,0	Vácuo
			250 [†]	100	1100	0,5+12,0	Vácuo
Sn	2	SiO ₂ (210nm)/Si ₃ N ₄ (30nm)/Si	X	X	1100	0,5	Vácuo
			X	X	1100 [‡]	0,5+0,5	Vácuo
			X	X	1100 [‡]	0,5+0,01 6	Vácuo
Pb	1	SiO ₂ (150 nm)/Si	X	X	1100	0,5	N ₂
			X	X	1100	1,5	N ₂
			X	X	1100	3,0	N ₂
			X	X	1100	6,0	N ₂
Pb	0,5	SiO ₂ (200 nm)/Si	X	X	1100	1,0	Vácuo
			200	100	1100	1,0	Vácuo
Pb	2	SiO ₂ (150 nm)/Si	X	X	1100	1,0	Vácuo
			X	X	1100	3,0	Vácuo
			X	X	1100	6,0	Vácuo
Pb	1	SiO ₂ (180 nm)/Si(111)	X	X	1100	0,5	Vácuo
			X	X	1100	1,5	Vácuo
			X	X	1100	6,0	Vácuo
			X	X	1100	12,0	Vácuo

Capítulo 3

Filmes de SiO₂/Si(100) e SiO₂/Si₃N₄ implantados com Sn

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos com filmes SiO₂/Si(001) implantados com íons de Sn. Trata-se da formação de nanoestruturas de Sn na interface SiO₂/Si. Os resultados obtidos serão discutidos considerando os processos atômicos que levam à formação de partículas na interface, que doravante são chamadas de ilhas. São relatados aqui também os resultados dos experimentos envolvendo uma etapa de recozimento longo em baixa temperatura, chamada de envelhecimento, anterior ao recozimento em alta temperatura. Na interpretação dos resultados consideram-se processos de nucleação e crescimento de precipitados, bem como de formação de pequenos aglomerados atômicos de alta estabilidade térmica. Será apresentado também um estudo da resposta luminescente de amostras submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento comparativamente a de amostras recozidas diretamente a altas temperaturas. Por fim, será investigada a formação de ilhas em interfaces óxido/Si₃N₄ em função do tempo de recozimento e via diferentes taxas de resfriamento.

3.1 Resultados

3.1.1 Filmes submetidos a recozimento direto a 1100 °C

Este estudo foi realizado em filmes de SiO₂/Si(100) crescidos termicamente em processo de ambiente úmido. A espessura de 250 nm dos filmes foi determinada logo após o crescimento por um elipsômetro e confirmada posteriormente através das medidas de RBS e TEM. Nesse estudo foram utilizados pedaços de uma bolacha de Si Czochralski de 10 cm de diâmetro tipo n fracamente dopada (resistividade 1-10 Ω.cm). As amostras foram então submetidas a recozimento de 1100 °C em fluxo de 0,5L/min de N₂ com 99,98 % de pureza no intervalo de tempo $0,5 \leq t \leq 6,0$ h.

A figura 3.1 apresenta os perfis de concentração de Sn dos filmes após a implantação ($\Phi = 2,0 \times 10^{16}$ cm⁻²) e após os tratamentos térmicos. Após a implantação o perfil de distribuição dos átomos é aproximadamente gaussiana com pico de concentração próximo aos 100 nm de profundidade.

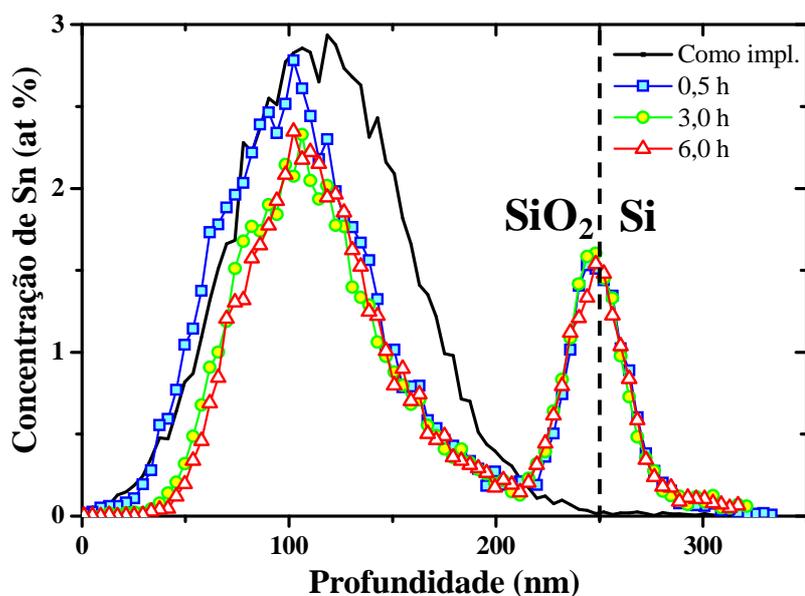


Figura 3.1: Perfis de concentração dos átomos de Sn, obtidos por análises de RBS, para os casos como implantado, tratados termicamente por 0,5, 3,0 e 6,0 h a 1100 °C em fluxo de N₂.

Após o recozimento observa-se uma grande redistribuição dos átomos implantados resultando na formação de um segundo pico de concentração localizado a profundidade de 250 nm a partir da superfície. Para recozimentos com $t = 0,5$ h, cerca de 95 % do total de átomos implantados permaneceu na amostra. Destes, ≈ 18 % estão localizados na região da interface SiO₂/Si (quadrados). Para tratamentos térmicos por tempos maiores observa-se a manutenção do pico a 250 nm de profundidade, mas a área do pico central referente à concentração próxima à superfície reduziu-se após 3,0 e 6,0 h de recozimentos (círculos e triângulos). Valores referentes às frações do Sn implantado retidas dentro da camada de óxido bem como na interface SiO₂/Si com base nos perfis de concentração estão relacionados na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Percentagem de átomos de Sn retidos na amostra, conforme obtido por RBS após diferentes períodos de recozimento em N₂ a 1100 °C.

Tempo (h)	Fração de Sn retida no óxido (%)	Fração de Sn retida na interface (%)	Total retido (%)
0,5	77	18	95
3,0	58	18,5	76,5
6,0	57	18,5	75,5

De maneira geral, a presença de Sn em camadas de SiO₂ implantadas ocorre através da formação de nanocristais da fase metálica β -Sn [Markwitz - 1999, Rebohle - 2000 e Lopes -

2006]. A figura 3.2 mostra as estruturas formadas após um tratamento térmico por 6,0 h em N_2 a 1100 °C. Na figura 3.2(a) observam-se NPs de Sn localizadas em várias regiões do filme. A região entre 70 a 200 nm de profundidade contém partículas de tamanhos entre 6 e 25 nm. A região da interface SiO_2/Si , possui uma alta densidade de ilhas com tamanhos no entorno de 8,0 nm que aparecem com contraste mais escuro. Já na região mais próxima a superfície (profundidades entre 50 a 70 nm) observa-se a existência de vazios. Esses vazios são produto da dissolução de NPs pequenas resultando na redução da concentração de Sn nessa região, como determinado pelas medidas de RBS (Fig. 3.1). A figura 3.2(b) mostra uma visão em perspectiva das ilhas com a amostra inclinada a 23° em relação à direção cristalina [110] do Si, onde estas aparecem como domos voltados para o substrato de Si. Esta imagem mostra que o sistema de ilhas na interface possui alta densidade, homogeneidade na distribuição em tamanho ao longo do plano da interface e certo grau de ordem no arranjo espacial.

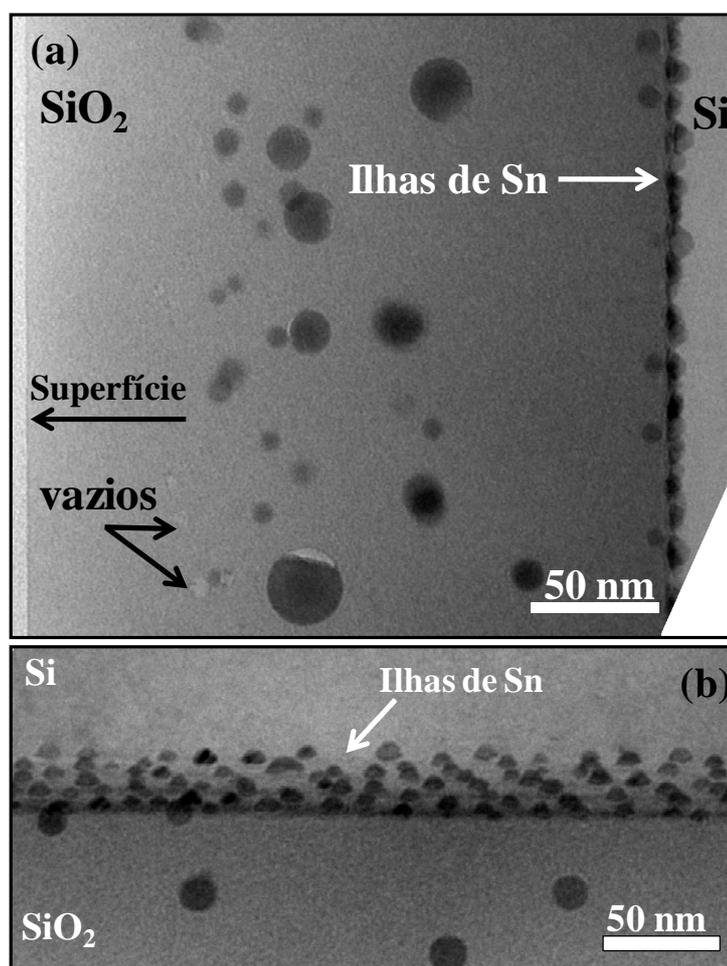


Figura 3.2: Imagens de TEM em seção transversal mostrando as estruturas formadas após recozimento por 6,0 h em N_2 a 1100 °C. (a) Na região central do SiO_2 observa-se a formação de uma larga distribuição de partículas que vão de poucos nanômetros até ≈ 25 nm de diâmetro. Enquanto na região da interface SiO_2/Si uma alta densidade de ilhas pode ser observada. (b) Vista em perspectiva das ilhas de Sn aplicando uma inclinação de 23° em relação à direção $[110]_{Si}$.

Maiores detalhes sobre as estruturas formadas na interface estão na figura 3.3, onde são apresentadas imagens de alta resolução de ilhas formadas após tratamento térmico a 1100 °C em fluxo de N₂ por 0,5, 3,0 e 6,0 h. As imagens de rede foram obtidas com o substrato de Si alinhado ao longo do eixo de zona [011] do cristal, que é paralelo ao plano (100) da superfície. As figuras mostram que as ilhas crescem epitaxialmente a partir do substrato. Outro aspecto evidenciado nas imagens é a tendência ao enterramento das partículas conforme o tempo de recozimento aumenta. Na figura 3(a) a ilha na interface SiO₂/Si está completamente situada dentro do óxido. Já para t = 3,0 h [Fig. 3.3(b)], observa-se ilha semiembebeda no substrato. Recozimentos ainda mais longos (6,0 h) resultaram em um sistema de ilhas onde a quase totalidade das partículas estão inseridas no Si [Fig. 3.3(c)]. Logo, o grau de enterramento das partículas formadas na interface SiO₂/Si parece aumentar com o tempo de recozimento.

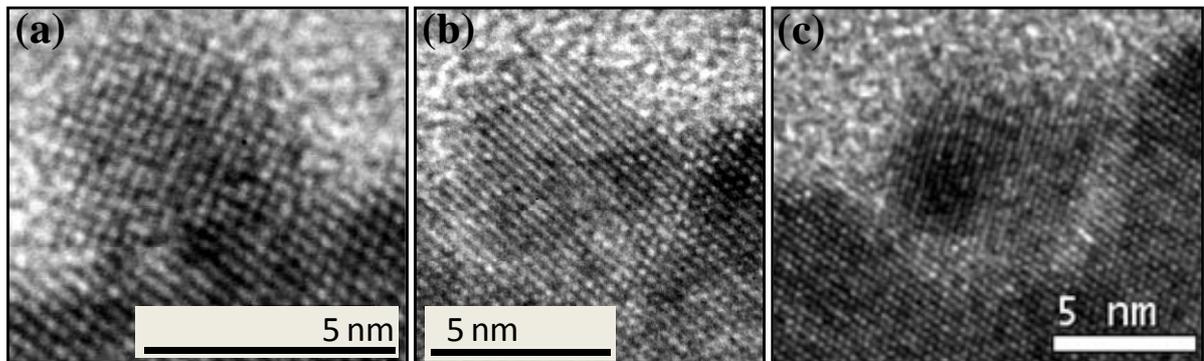


Figura 3.3: Imagens em condição de alta resolução mostrando as ilhas formadas na interface SiO₂/Si para os tempos de (a) 0,5, (b) 3,0 e (c) 6,0 h.

A figura 3.4 apresenta uma imagem em visão planar das ilhas na interface SiO₂/Si após recozimento por 6,0 h. A imagem foi obtida em condição de contraste de difração próximo à direção cristalina [100]. Esta micrografia foi obtida de uma amostra em que o filme de SiO₂ foi desbastado, deixando-se apenas a região próxima da interface, possibilitando assim imagens mais nítidas das ilhas. Observa-se uma alta densidade de partículas, ($2,2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) com bases quadradas e algumas partículas no óxido que se localizam próximas a interface SiO₂/Si (Fig. 3.2). A distribuição em tamanhos obtida através de imagens em vista planar se caracteriza por uma largura lateral média $\langle l \rangle = 7,8 \text{ nm}$ e um desvio padrão $\sigma_l = 1,2 \text{ nm}$ (ver inserção na Fig. 3.4), bem como uma distância média de centro a centro entre primeiros vizinhos de 21,0 com desvio de 7,0 nm. Já a distribuição em altura das ilhas caracteriza-se por uma altura média $\langle h \rangle = 5,3 \text{ nm}$ e um desvio padrão $\sigma_h = 1,2 \text{ nm}$.

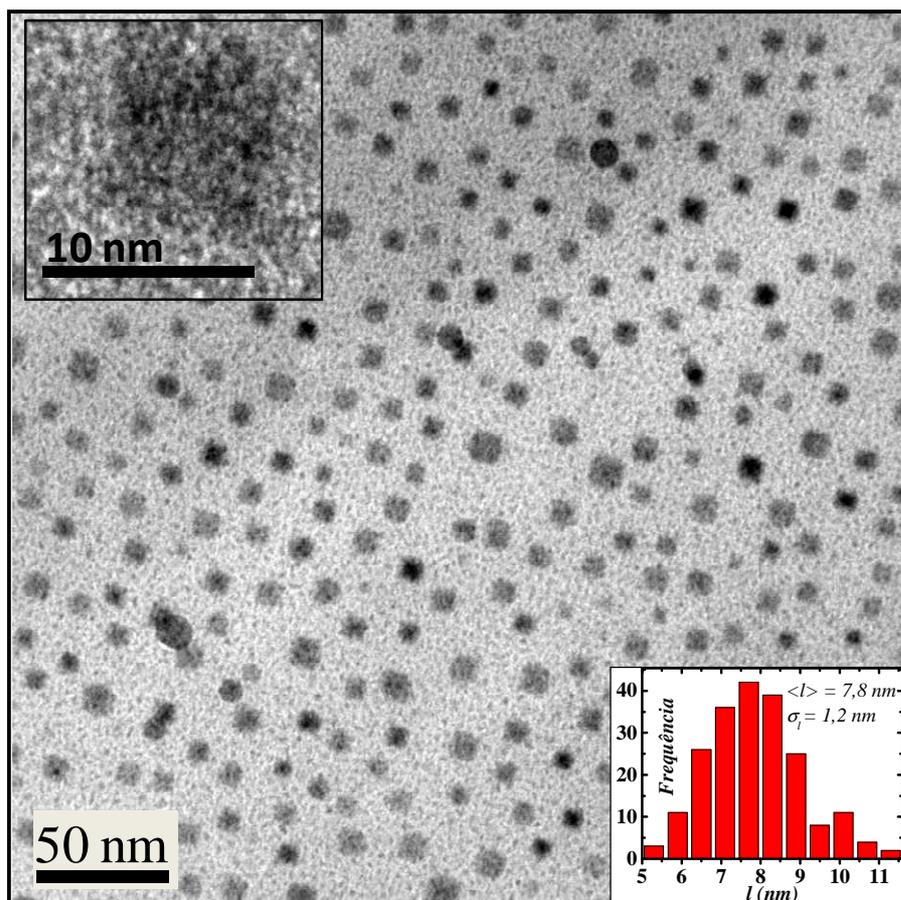


Figura 3.4: Imagem das ilhas formadas na interface SiO_2/Si após recozimento por 6,0 h em N_2 a 1100°C , em vista planar. A imagem mostra uma alta densidade ($\approx 2,2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) de precipitados formados cuja distribuição em tamanhos é caracterizada por uma largura lateral média $\langle l \rangle = 7,8 \text{ nm}$ e $\sigma_l = 1,2 \text{ nm}$. A inserção no canto superior apresenta uma ilha formada na interface em maior magnificação.

A figura 3.5 mostra o padrão de difração de elétrons correspondente ao eixo de zona $[100]$ da matriz, obtida a partir da amostra recozida por 6,0 h. As reflexões mais intensas [Fig. 3.5(a)] correspondem a contribuição da matriz de Si, enquanto as mais fracas se originam das ilhas de Sn. A figura 3.5(b) mostra um esquema apresentando a indexação das reflexões. As reflexões mais intensas devido às ilhas de Sn são provenientes de duas relações diferentes de orientação, arranjadas 90° uma em relação à outra (V_1 e V_2) que correspondem às distancias interplanares da estrutura tetragonal do $\beta\text{-Sn}$ (grupo espacial 141). Além disso, existem outras reflexões menos intensas bem como a formação de um anel de difração fraco cujas distancias interplanares também são consistentes com as do Sn metálico (estanho branco; $\beta\text{-Sn}$).

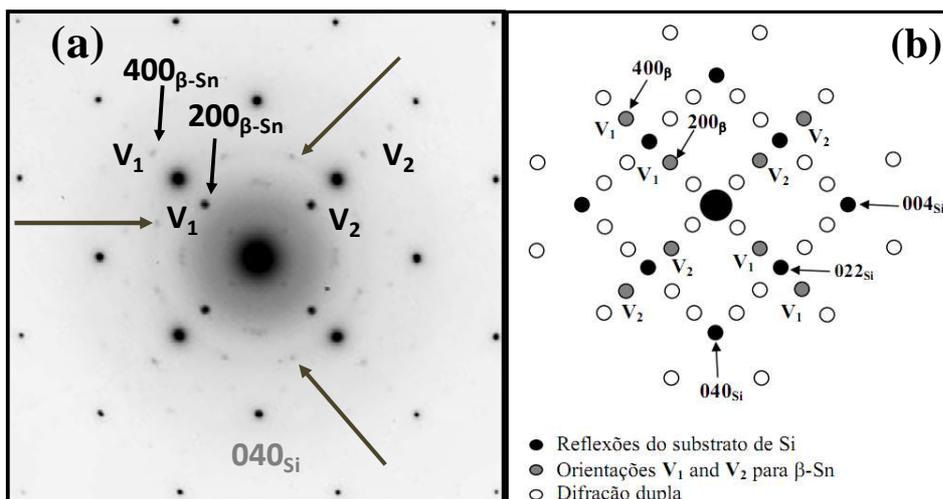


Figura 3.5: (a) Padrão de difração de área selecionada (SAD) obtido a partir da amostra em geometria de seção planar da figura 3.4. (b) Diagrama ilustrativo do padrão de difração obtido, adaptado da Ref. [Lopes – 2005(a)]. As setas pretas em (a) indicam o local onde reflexões muito fracas ocorrem.

Em resumo, filmes de SiO_2 foram implantados com Sn. Sob recozimento direto a 1100°C em fluxo de N_2 uma fração correspondente a 18 % do total implantado redistribuiu-se em direção à interface SiO_2/Si enquanto outra fração difunde em direção à superfície da camada de SiO_2 resultando em perdas por evaporação. Observações mais detalhadas da interface SiO_2/Si demonstraram que a fração acumulada de Sn nessa região corresponde à formação de uma alta densidade de ilhas de Sn metálico. Foi observado que o aumento do tempo de recozimento no intervalo de tempo $0,5 \leq t \leq 6,0$ h não influencia a fração de Sn transferida para a interface entre o óxido e o substrato (Fig. 3.1). O sistema de partículas formadas na interface por outro lado evolui em direção ao enterramento dos precipitados no substrato de Si no mesmo intervalo de tempo.

3.1.2 Envelhecimento em baixas temperaturas

Os resultados apresentados no item acima demonstram que quando os filmes implantados com Sn são expostos diretamente a tratamentos térmicos em alta temperatura (1100°C), uma fração atômica de $\approx 18\%$ de Sn do total implantado transfere-se para a região da interface SiO_2/Si após 6,0 h de recozimento, enquanto outros $\approx 57\%$ permaneceram na região central do filme de SiO_2 . O experimento demonstrou também que a fração transferida para a interface SiO_2/Si independe do tempo de recozimento. Contudo, uma amostra idêntica (mesma espessura de filme, fluência e energia de implantação), que permaneceu um ano guardada a temperatura ambiente, e depois recozida a 1100°C por 6,0 h em vácuo apresentou comportamento bastante distinto do descrito no item anterior. Nesse caso a fração de Sn transferida

para a interface foi de $\approx 35\%$ (Fig. 3.6). O interior da camada de SiO_2 , ficou completamente livre de Sn. Comparando a amostra guardada por um ano antes do recozimento a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, com os filmes recozidos diretamente a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ logo após a implantação temos que a fração retida dentro do filme reduziu-se de $\approx 57\%$ (Fig. 3.7) para zero, enquanto a fração retida na interface SiO_2/Si aumentou de $\approx 18\%$ para $\approx 35\%$. Em face desses resultados, procurou-se compreender quais os mecanismos que governam o comportamento observado na amostra guardada (envelhecida) por um ano a temperatura ambiente (T_a). Para isto introduzimos recozimentos em baixas temperaturas ($75 \leq T \leq 250\text{ }^\circ\text{C}$) por períodos de $\approx 100\text{ h}$. A temperatura que melhor reproduziu os dados da amostra envelhecida por um ano (Fig. 3.8) foi então utilizada como temperatura de envelhecimento (T_e) padrão. Assim foi possível estudar a evolução estrutural dos filmes envelhecidos como função da temperatura no intervalo $500 \leq T \leq 1100\text{ }^\circ\text{C}$. Como grupo controle, foram consideradas amostras recozidas, porém sem envelhecimento.

A figura 3.6 apresenta os perfis de concentração obtidos por RBS de amostra implantada com Sn ($\Phi = 1,7 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$; $E = 300\text{ keV}$), como implantada (quadrados) e após envelhecimento por um ano a T_a seguido de recozimento a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por $6,0\text{ h}$ em vácuo. Após o recozimento, cerca de 35% do total implantado acumulou-se na região da interface SiO_2/Si , enquanto o restante do Sn foi perdido por evaporação pela superfície. É importante destacar o transporte de matéria para a interface alcançou $\approx 6,0 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ (35% do total implantado) contra $3,7 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ das amostras sem envelhecimento, ou seja, um aumento de 62% na quantidade de Sn acumulada na interface SiO_2/Si . Além disso, dentro dos limites de detecção da técnica de RBS, não foi possível detectar qualquer traço de Sn dentro do filme de SiO_2 .

A figura 3.7 apresenta os perfis de concentração obtidos por RBS para os filmes de SiO_2 (espessura $\approx 250\text{ nm}$), implantados com $\Phi = 2,0 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ íons de Sn acelerados a 300 kV , após a implantação e recozimento direto a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por $6,0\text{ h}$ ($P \leq 2,0 \times 10^{-6}\text{ mbar}$). O recozimento foi realizado dentro do intervalo de uma semana após a implantação. Este recozimento resultou no transporte atômico do Sn para a região da interface SiO_2/Si . A partir da comparação de áreas com o espectro da amostra como implantada determinou-se que $\approx 18\%$ do total implantado se redistribuiu para a região da interface, enquanto $\approx 7\%$ foi perdido por evaporação. Os $\approx 75\%$ restantes dentro da camada de SiO_2 estão relacionados a formação de dois picos de concentração de Sn e por conseguinte na formação de nanocristais (NCs) de $\beta\text{-Sn}$.

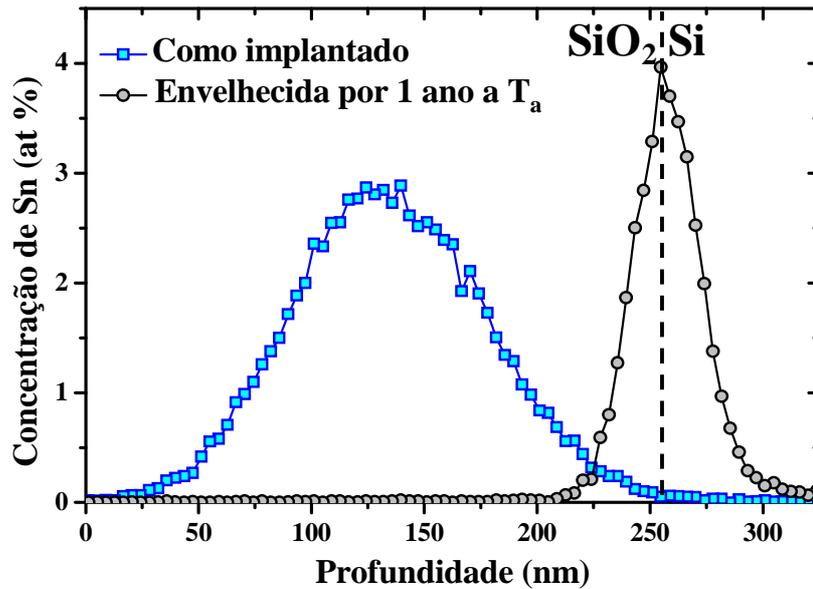


Figura 3.6: Perfis de concentração obtidos por RBS dos filmes de SiO_2/Si após a implantação (quadrados) com Sn ($\Phi = 1,7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $E = 300 \text{ keV}$) e após o envelhecimento por um ano em pressão atmosférica seguida de recozimento a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6,0 h.

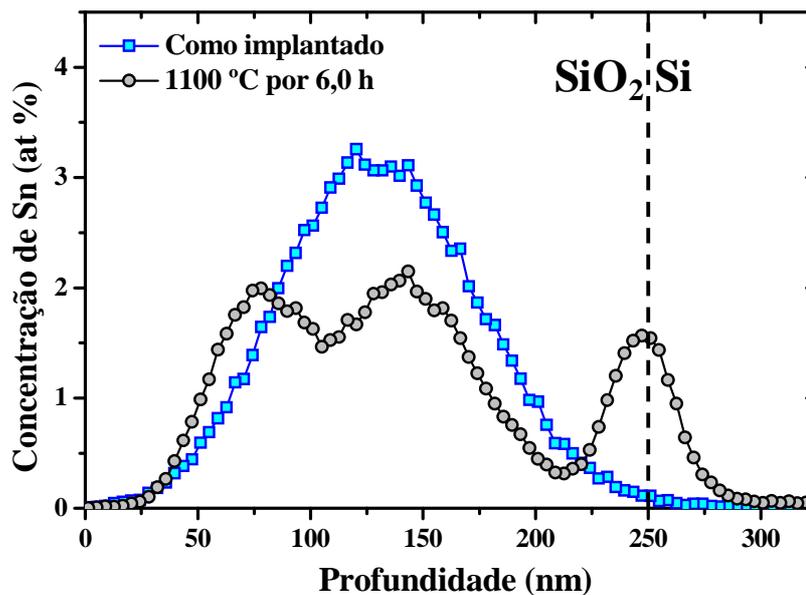


Figura 3.7: Perfis de concentração obtidos por RBS dos filmes de SiO_2/Si após a implantação (quadrados) com Sn ($\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $E = 300 \text{ keV}$) e após o recozimento direto a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6,0 h em vácuo (círculos).

A figura 3.8 exibe os perfis de concentração obtidos após a implantação de Sn ($\Phi = 2,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) bem como após os diferentes testes de envelhecimento seguido de tratamento térmico por 6,0 h em vácuo a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. A figura 3.8 demonstra que conforme a temperatura de envelhecimento aumenta no intervalo $75 \leq T \leq 250 \text{ }^\circ\text{C}$ a fração de Sn transportada do interior

da camada de SiO₂ para a interface com o Si aumenta, enquanto a quantidade de Sn retida no interior do filme de óxido decresce.

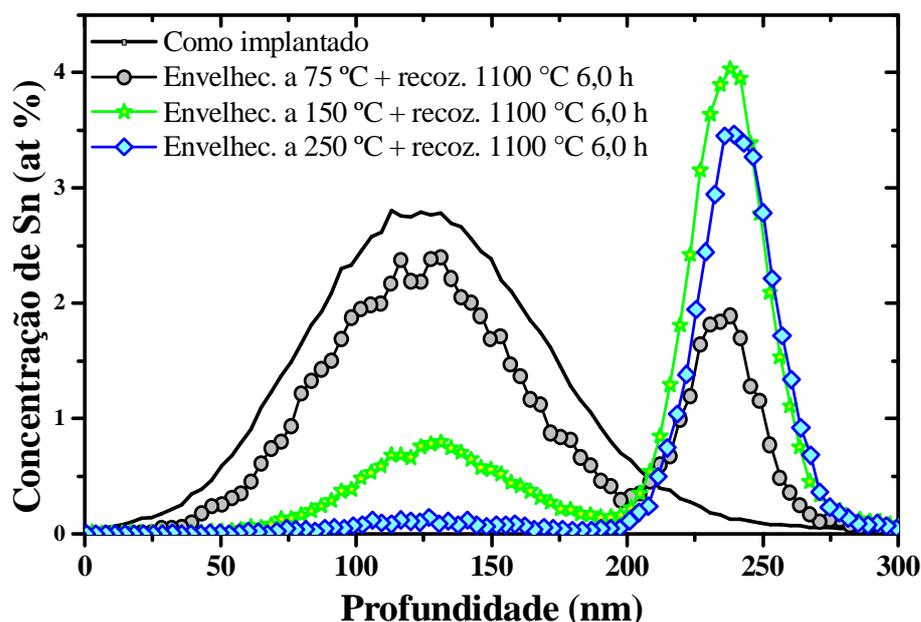


Figura 3.8: Perfis de RBS para diferentes temperaturas de envelhecimento em ar durante 100 h. Após o envelhecimento as amostras foram recozidas durante 6,0 h a 1100 °C em vácuo. Conforme a temperatura de envelhecimento aumenta, maior o transporte de Sn para a região da interface SiO₂/Si (\approx 250 nm) e menor a fração retida no interior do SiO₂.

Tabela 3.2: Porcentagem de átomos de Sn retidos na amostra, conforme obtido por RBS para diferentes temperaturas de envelhecimento durante 100 h seguidos de recozimento a 1100 °C por 6,0 h.

Envelhecimento (°C)	Quantidade retida no óxido (%)	Quantidade retida na interface (%)	Total retido na amostra (%)
75	70	21	91
150	18	48	66
250	3	42	45

As frações retidas no interior do SiO₂ e na interface estão agrupados de acordo com a respectiva temperatura de envelhecimento na tabela 3.2. Dentre os resultados tabelados os que mais se assemelham aos do envelhecimento por um ano a temperatura ambiente são os da amostra envelhecida por 100 h a 250 °C. Entretanto, uma fração de 3 % ainda restou na parte central do filme, enquanto 42 % do total implantado se acumula na interface SiO₂/Si.

A figura 3.9 mostra micrografias TEM da amostra envelhecida por um ano a T_a e então recozida por 6,0 h a 1100 °C. A figura 3.9(a) exhibe a presença de ilhas de β -Sn com formato lenticular formadas na interface SiO₂/Si. O quadro na figura 3.9(a) mostra um contraste mais escuro abaixo do plano de formação das ilhas devido à presença de um defeito estendi-

do. Este defeito tem como origem o relaxamento de tensões residuais provocadas pelo desca-
samento entre os planos da estrutura da ilha e do substrato. No entanto a análise a partir de
uma sequência de imagens da interface SiO_2/Si não indicou a presença de outros defeitos es-
tendidos na matriz de Si. Portanto o processo de formação das ilhas tensiona muito pouco o Si
resultando em uma baixa densidade de defeitos estendidos. O sistema de ilhas possui uma
altura média $\langle h \rangle = 12,2 \text{ nm}$ e desvio padrão $\sigma_h = 3,2 \text{ nm}$.

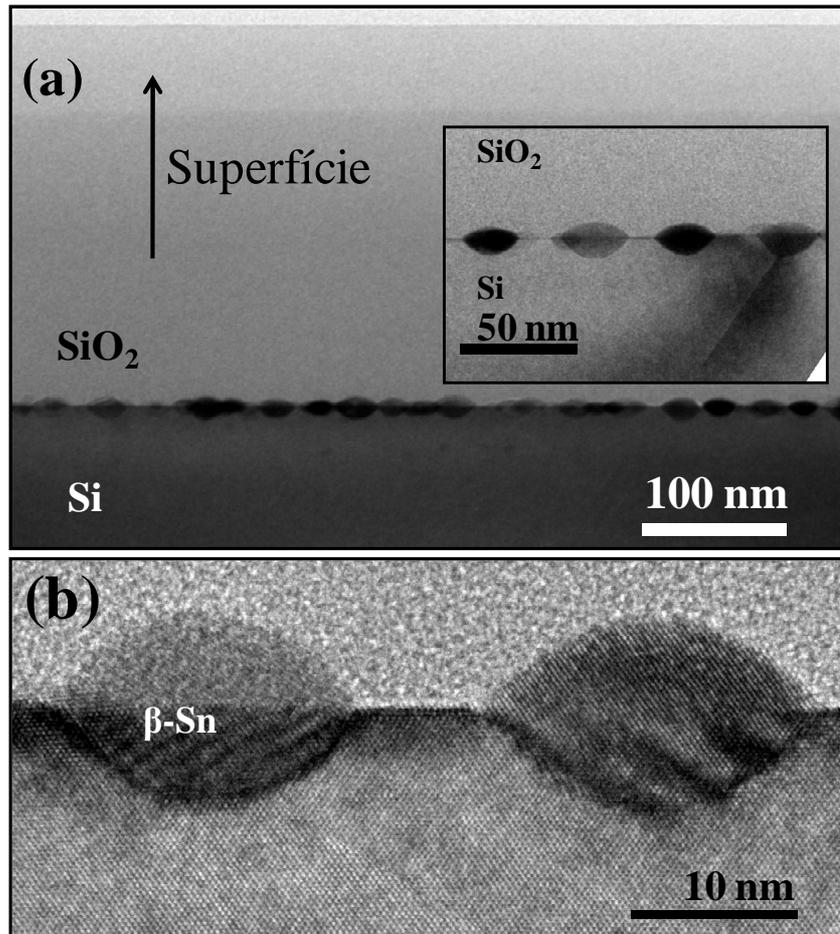


Figura 3.9: Imagens em visão transversal das ilhas formadas na interface SiO_2/Si para o caso em que a amostra após a implantação foi exposta a tratamento térmico em duas etapas: envelhecimento por um ano a T_a mais recozimento a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6,0 h em vácuo. (a) Região mais grossa da amostra evidenciando a ausência de precipitados dentro do SiO_2 . O quadro apresenta uma região bastante fina da amostra em condição de difração deslocado do eixo $[110]_{\text{Si}}$ permitindo a visualização de um defeito estendido no Si. (b) Detalhes das ilhas formadas na interface SiO_2/Si .

É interessante notar que no filme de SiO_2 envelhecido por um ano e recozido a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6,0 h não foi possível identificar qualquer vestígio de formação de partículas. O filme de SiO_2 aparenta ter retornado ao estado original anterior a implantação de Sn. Esses resultados corroboram as medidas de RBS (Fig. 3.6). Portanto, trata-se de um novo processo capaz de produzir um arranjo completamente planar de precipitados via implantação iônica e trata-

mento térmico [Kremer - 2007]. A figura 3.9(b) apresenta detalhes das estruturas formadas na interface SiO₂/Si. Vistas em seção transversal, as ilhas possuem um aspecto lenticular [Fig. 3.9(b)].

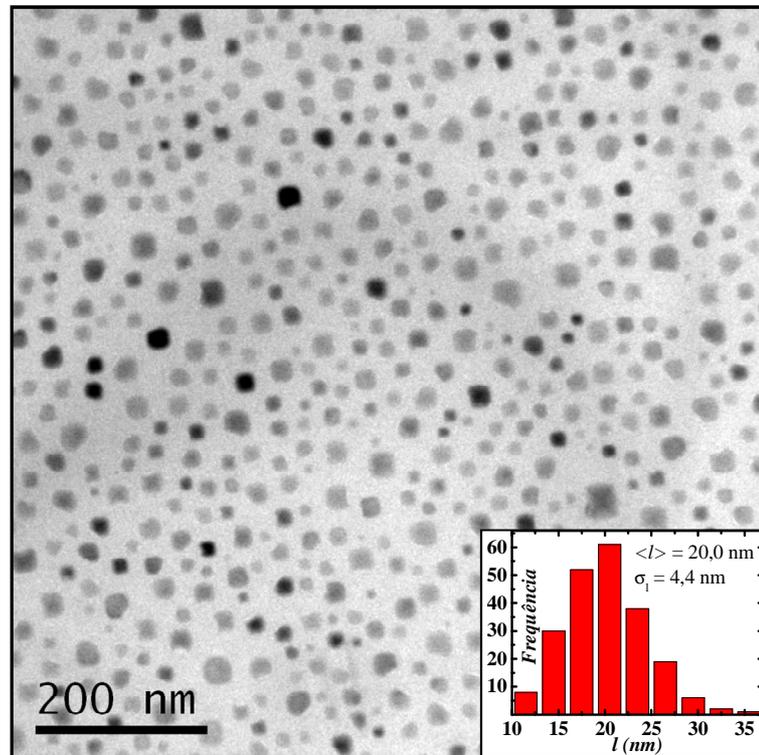


Figura 3.10: Imagem TEM em geometria planar com o feixe de elétrons paralelo a direção cristalina [100] do Si. A figura mostra as ilhas de Sn formadas na interface SiO₂/Si no filme submetido a envelhecimento por um ano a 25 °C em ar, seguido de tratamento térmico em vácuo por 6,0 h a 1100 °C.

A figura 3.10 apresenta uma observação em vista planar das ilhas de Sn presentes na interface SiO₂/Si. A distribuição em tamanhos se caracteriza por uma largura média $\langle l \rangle = 20,0 \text{ nm}$ e $\sigma_l = 4,4 \text{ nm}$. As menores partículas dessa distribuição ainda apresentam bases quadradas como as da figura 3.4 enquanto as maiores possuem os cantos mais arredondados. A densidade de partículas é de $\approx 6,0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, enquanto a distância média centro a centro entre primeiros vizinhos foi de $\approx 30,0 \text{ nm}$ com um desvio padrão nas distâncias de $13,0 \text{ nm}$. Portanto, no caso em que houve um aumento da transferência de Sn para a região da interface SiO₂/Si se observou o abaixamento na densidade de partículas e aumento do tamanho dos precipitados formados nessa região. A diminuição na densidade de ilhas se reflete no aumento da distância média entre partículas. Por fim, na micrografia da figura 3.10 se observa um espaçamento maior ao redor das ilhas maiores. Isso resulta no desvio padrão maior das distâncias entre ilhas vizinhas observado nesse caso, uma vez que as distâncias entre as partículas grandes e suas vizinhas são maiores.

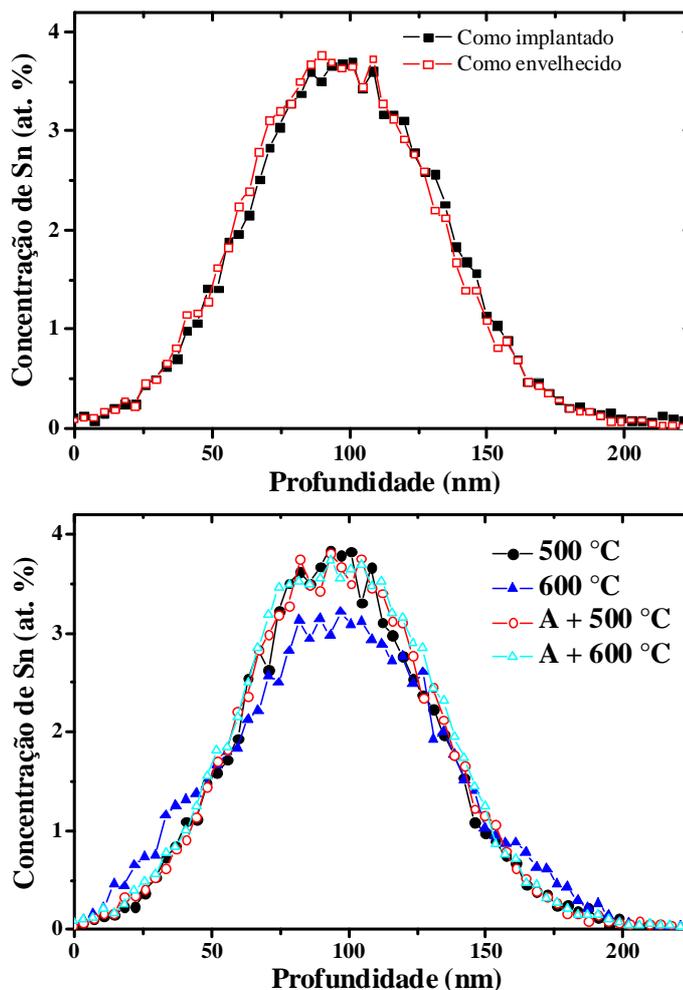


Figura 3.11: (a) Perfis de concentração após a implantação de Sn (quadrados) e após o processo de envelhecimento por 100 h a 250 °C (quadrados vazados). (b) Perfis de concentração de Sn das amostras recozidas diretamente por 0,5 h em vácuo a 500 (círculos) e 600 °C (triângulos) e recozidas após envelhecimento a 500 (círculos vazados) e 600 °C (triângulos vazados). Não houve redistribuição do material implantado, exceto para a amostra recozida diretamente em vácuo a 600 °C.

A figura 3.11(a) apresenta as distribuições atômicas do Sn após implantação de Sn ($\Phi = 2,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$; $E = 200 \text{ keV}$) e após envelhecimento por 100 h a 250 °C em ar. A figura 3.11(b) exhibe os perfis de concentração para os recozimentos diretos a 500 e 600 °C em vácuo por 0,5 h bem como as amostras recozidas nas mesmas temperaturas após envelhecimento. A figura demonstra que não há redistribuição do Sn para os processamentos de recozimento direto a 500 °C e envelhecimento seguido de recozimento a 500 e 600 °C. O recozimento direto a 600 °C já apresenta uma pequena redistribuição atômica em direção a superfície e a interface SiO_2/Si . Portanto, já a temperatura de 600 °C fica evidente a influencia do envelhecimento sobre a evolução estrutural de filmes de SiO_2/Si implantados.

A figura 3.12 apresenta observações obtidas por TEM da amostra submetida a somente a envelhecimento a 250 °C por 100 h. Na figura aparece uma região com círculos mais escuros, referentes à NPs formadas em uma região com aproximadamente 70 nm de espessura

no centro do filme de SiO₂ [Fig. 3.12(a)]. A figura 3.12(b) exibe uma ampliação dessa região, que possibilitou a obtenção da distribuição em tamanhos das partículas, disposta no canto inferior da imagem. A distribuição em tamanhos apresenta um diâmetro médio de $\langle D \rangle = 1,9$ nm e desvio padrão $\sigma_D = 0,4$ nm. A inserção no canto superior da imagem apresenta em maiores detalhes uma partícula. Pode-se observar de que se trata de uma partícula cristalina.

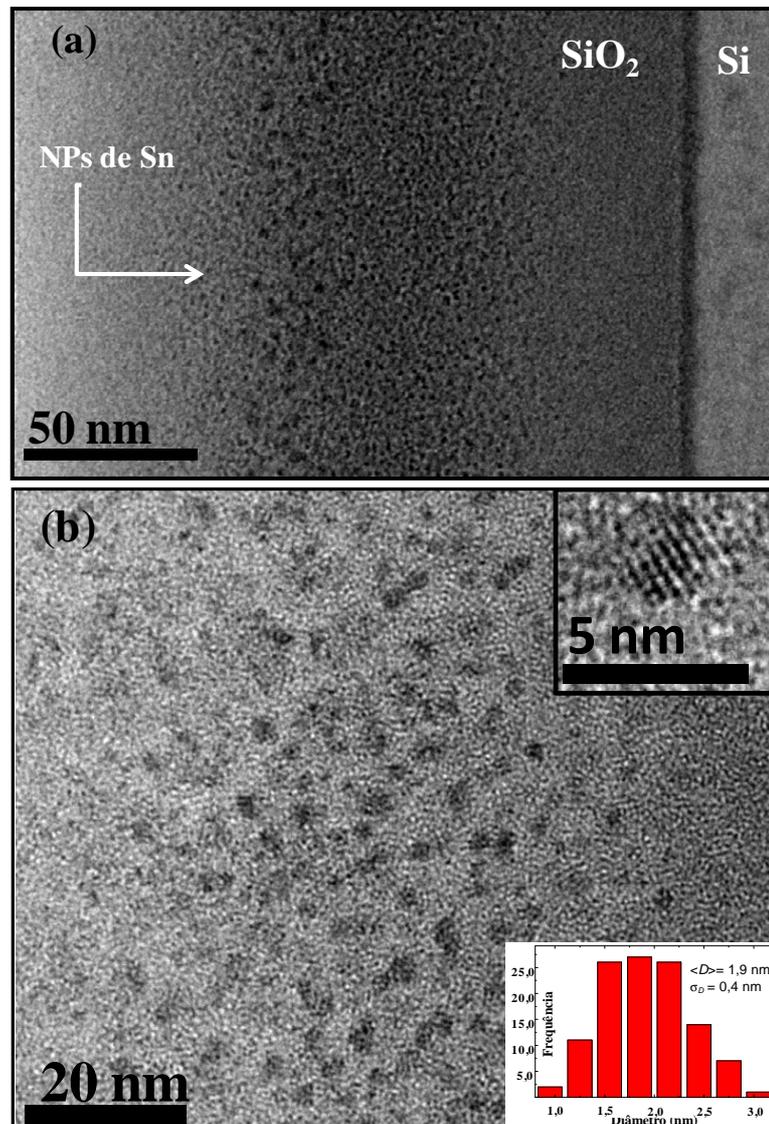


Figura 3.12: (a) Vista transversal da região central da camada de SiO₂ após implantação e envelhecimento por 100 h a 250 °C. (b) Ampliação da região central, onde precipitados de Sn cuja distribuição em tamanhos apresentada na inserção no canto inferior direito se caracteriza por um diâmetro médio $\langle D \rangle = 1,9 \pm 0,4$ nm.

A figura 3.13 apresenta uma sequência de perfis de concentração de Sn obtidos via RBS, sobrepostos a imagens de TEM, destacando a evolução estrutural do sistema de partículas em filmes de SiO₂(190 nm)/Si implantados com Sn submetidas a recozimento direto por 0,5 h nas temperaturas de 700, 900 e 1100 °C. Já as amostras envelhecidas e então submetidas a recozimento a 700, 900 e 1100 °C estão dispostas nas figuras 3.13 (d), (e) e (f). Para as a-

mostras não envelhecidas, observa-se que a $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Fig. 3.13(a)] partículas de diferentes tamanhos localizadas em diferentes regiões do filme de óxido se formaram. A profundidade onde as partículas se localizam corresponde ao pico do perfil de concentração. Para $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Fig. 3.13(b)] esse processo se acentua com o crescimento das partículas no centro do filme de SiO_2 . Após recozimento por $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Fig. 3.13(c)] observa-se apenas uma baixa densidade de partículas grandes no interior do óxido e o surgimento das ilhas na interface SiO_2/Si . É importante enfatizar que o Sn implantado se conserva para todas as temperaturas de recozimento direto, ou seja, embora redistribuído dentro da camada de SiO_2 não houve perda de Sn.

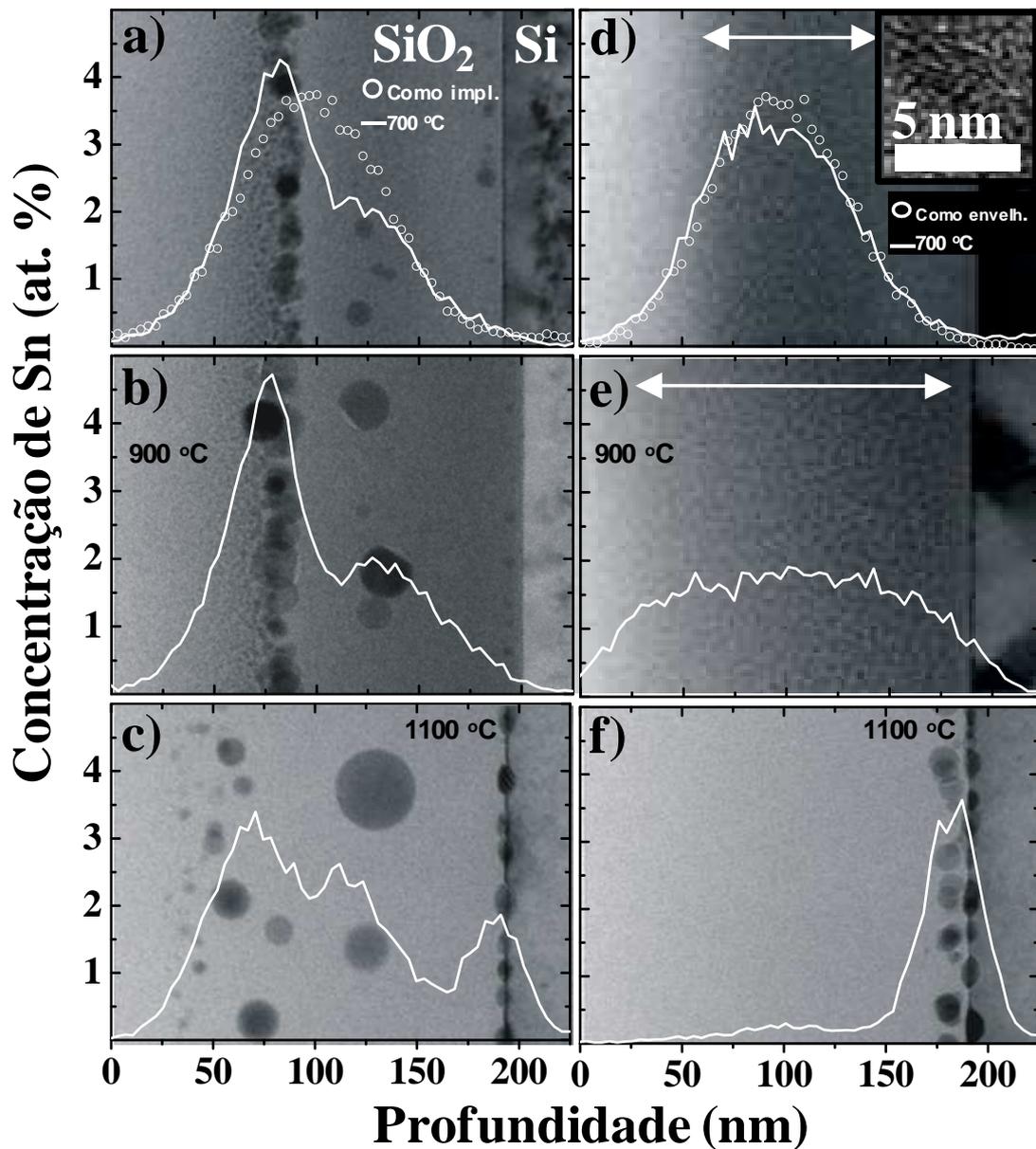


Figura 3.13: Perfis de concentração de Sn sobrepostos a imagens de TEM em geometria de seção transversal das amostras tratadas termicamente em vácuo por 0,5 h nas temperaturas de (a) 700, (b) 900 e (c) 1100 °C bem como das amostras envelhecidas por 100 h a 250 °C para depois serem recozidas por 0,5 h a (d) 700, (e) 900 e (f) 1100 °C.

As amostras envelhecidas em atmosfera ambiente por 100 h a 250 °C apresentam um comportamento bastante distinto das amostras recozidas diretamente. Para 700 °C [Fig. 3.13(d)] já se observa a perda de $\approx 4\%$ de Sn na região do pico de concentração. No entanto, observa-se um contraste mais escuro oriundo de um sistema denso de pequenas partículas em uma banda de ≈ 90 nm de espessura (flecha branca) no entorno do pico de concentração, tal como na amostra apenas envelhecida. Para 700 °C encontra-se uma distribuição uniforme em tamanhos caracterizada por um diâmetro médio $\langle D \rangle = 2,1$ nm e $\sigma_D = 0,4$ nm. Em 900 °C [Fig. 3.13(e)] foi observada a redistribuição do Sn acompanhada de um alargamento da banda de precipitados. Depois do recozimento a 900 °C, $\approx 88\%$ do Sn implantado está retido na região da banda de precipitados que se estende desde a superfície do SiO₂ até a interface do filme com o substrato de Si. No entanto ainda não se observa um crescimento das partículas, uma vez que o sistema também se caracteriza por um diâmetro médio $\langle D \rangle = 2,0$ e desvio padrão $\sigma_D = 0,3$ nm. Para 1100 °C [Fig. 3.13(f)] uma drástica redistribuição do conteúdo implantado resultou na perda de $\approx 54\%$ do Sn enquanto 7 % continuam na posição original no interior do SiO₂ (entorno de 100 nm). Os 39 % restantes estão retidos na região da interface onde uma alta densidade de partículas próximas a e na interface SiO₂/Si é visível.

Em resumo os resultados demonstram que o recozimento em duas etapas influencia fortemente a redistribuição do Sn implantado após o recozimento em alta temperatura. Para a amostra recozida envelhecida por um ano a T_a e então recozida por 6,0 h a 1100 °C, observou-se que não houve a formação de NPs dentro da camada de SiO₂. Na interface SiO₂/Si uma fração de 35 % do total implantado acumulou-se formando ilhas de β -Sn. Esses resultados são bastante distintos dos observados para o recozimento direto em altas temperaturas. Para obter mais informações que possibilitem compreender os mecanismos envolvidos no processo de envelhecimento que levam a estruturação exclusiva da interface SiO₂/Si. Em um primeiro momento demonstrou-se que variando a temperatura de envelhecimento é possível alterar a fração transferida para a interface entre 20 % e 50 %, enquanto que no recozimento direto esse valor se manteve constante em 18 %. Em um segundo momento demonstrou-se que após envelhecimento por 100 h a 250 °C, um denso arranjo de partículas pequenas é formado no interior do filme de SiO₂. Observou-se que as partículas formadas após o envelhecimento não crescem mesmo submetendo a amostra envelhecida a recozimento a 900 °C. Elevando a temperatura de recozimento para 1100 °C resultou na dissolução dos precipitados formados no interior do filme, levando a exclusiva estruturação da interface SiO₂/Si.

3.1.3 Propriedades de luminescência

Recentemente demonstrou-se que filmes de SiO₂/Si implantados com Sn e tratados termicamente, possuem a capacidade de produzir luminescência nas regiões espectrais do UV e azul-violeta. Foi identificado que a resposta óptica depende do processo de recozimento [Rebohle – 2000, Lopes – 2005(b)]. Verificou-se também que a evolução estrutural das NPs formadas após tratamento térmico influencia fortemente o sinal de fotoluminescência (PL) deste tipo de material [Lopes - 2006]. Demonstrou-se que a evolução estrutural dos filmes implantados com Sn é diferente quando utilizado recozimento direto ou envelhecimento seguido de recozimento. Esta seção dedica-se a apresentar dados referentes à resposta óptica dos filmes recozidos diretamente e após o envelhecimento, enquanto os mecanismos envolvidos nessa resposta luminescente serão discutidos posteriormente.

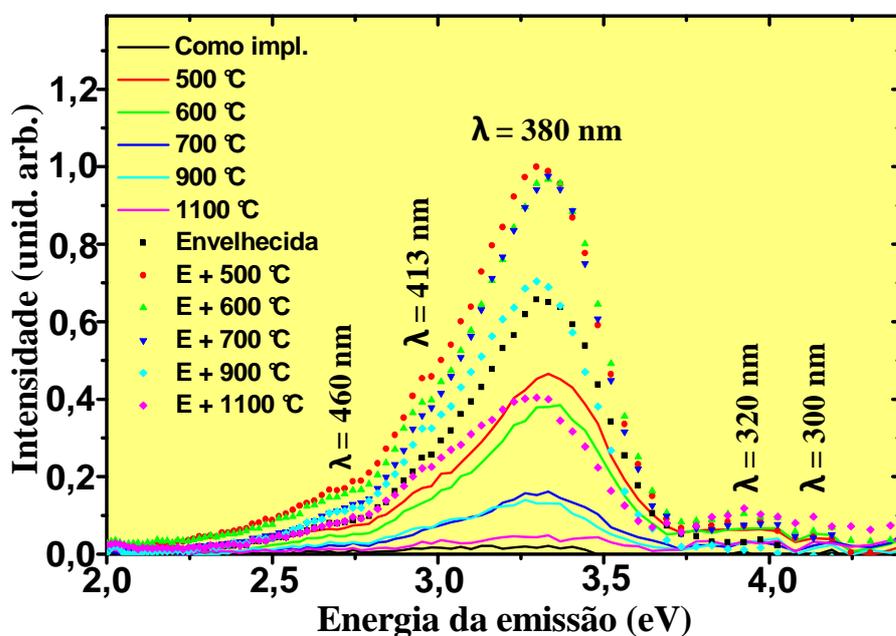


Figura 3.14: Espectros de PL dos filmes de SiO₂ implantados com Sn, com e sem tratamentos térmicos (como impl.) em vácuo a diferentes temperaturas por 0,5 h. As linhas apresentam o sinal obtidos a partir das camadas recozidas diretamente enquanto os espectros apresentados em pontos são provenientes das amostras envelhecidas antes do recozimento.

A figura 3.14 apresenta os espectros de PL das camadas de SiO₂ implantadas com Sn e recozidas diretamente em vácuo no intervalo de temperaturas $500 \leq T \leq 1100$ °C ou após envelhecimento. Esses espectros foram obtidos com fótons de excitação em energia de 4,96 eV ($\lambda = 250$ nm), provenientes de uma lâmpada de Xe. Os espectros obtidos foram corrigidos de acordo com as curvas de eficiência da grade de difração e fotomultiplicadora utilizadas. A região espectral varrida pelo monocromador que detecta o sinal de PL compreende o limite inferior em energia de aproximadamente 2,0 eV ($\lambda = 620$ nm) a $\approx 4,4$ eV ($\lambda = 280$ nm). Os

espectros foram normalizados para que o pico de emissão mais intenso corresponda à intensidade 1,0.

A amostra implantada com Sn que não foi submetida a tratamentos térmicos apresentou resposta luminescente muito pouco intensa. No entanto, para aquelas tratadas termicamente a partir de 500 °C, bandas de emissão de PL são observadas na região espectral entre o azul e o UV, com picos de energia em torno de 2,7 eV ($\lambda \approx 459$ nm), 3,0 eV ($\lambda \approx 413$ nm), 3,3 eV ($\lambda \approx 380$ nm), 3,9 eV ($\lambda \approx 318$ nm) e 4,16 eV ($\lambda \approx 298$ nm). Para a banda no azul-violeta que é a mais intensa de todas as observadas, a máxima intensidade de emissão ocorreu no caso em que a amostra foi submetida a envelhecimento seguido de recozimento a 500 °C por 0,5 h, enquanto a emissão menos intensa ocorreu para o recozimento direto a 1100 °C. Em ambos os experimentos envolvendo recozimento direto e o tratamento térmico em duas etapas, observa-se um decréscimo acentuado da luminescência para $T \geq 900$ °C. Por outro lado, as energias de emissão de todas as bandas bem como as respectivas larguras a meia altura (FWHM), não sofrem alterações significativas com a variação da temperatura de tratamento térmico. Como a posição dos picos de emissão não se altera exclui-se efeitos de confinamento quântico como a origem da PL nesse sistema.

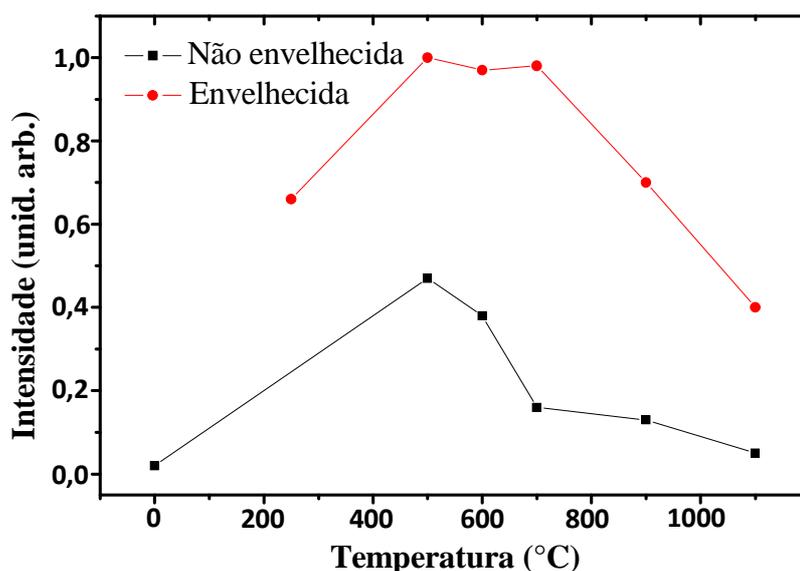


Figura 3.15: Intensidade da PL no azul-violeta, como função da temperatura de recozimento.

A figura 3.15 mostra a variação do pico de intensidade da emissão no azul-violeta $\approx 3,3$ eV ($\lambda \approx 380$ nm) como função do processo de recozimento. Conforme ilustrado no gráfico, o conjunto de amostras recozido diretamente (quadrados) apresentou máxima emissão para a temperatura de 500 °C decrescendo gradualmente conforme a temperatura aumenta. Após recozimento direto a 1100 °C pouca intensidade é observada novamente. O conjunto

submetido ao envelhecimento (círculos) apresentou uma PL bastante alta já para a amostra somente envelhecida. Com o aumento da temperatura a PL permaneceu aproximadamente o dobro da máxima emissão observada no caso anterior no intervalo $500 \leq T \leq 700$ °C. Para temperaturas maiores que 700 °C a intensidade diminui lentamente em função do aumento da temperatura. É importante notar, que a PL não baixa de certo valor mínimo, apresentando resposta bastante intensa mesmo após recozimento a 1100 °C em vácuo.

Os resultados demonstram que o procedimento de tratamento térmico influencia fortemente as propriedades de luminescência de camadas de SiO₂ implantadas com Sn. Em especial, observou-se que a PL das amostras submetidas a envelhecimento exibe o dobro da intensidade do conjunto recozido diretamente no mesmo intervalo de temperaturas. Esses resultados estão vinculados a evolução estrutural dos precipitados de Sn formados dentro das camadas de SiO₂, que serão discutidos nas próximas seções.

3.1.4 Filmes de SiO₂/Si₃N₄ implantados com Sn

A formação de ilhas em interfaces SiO₂/Si onde existe a transição de um material amorfo para um cristalino foi estudada nas seções anteriores. Foi demonstrado que a quantidade de Sn transferida para a interface SiO₂/Si independe do tempo de recozimento. Entretanto esse comportamento pode ser alterado recorrendo a um tratamento térmico de envelhecimento em baixas temperaturas antes do recozimento. Após o tratamento térmico observa-se uma alta densidade de ilhas epitaxiais ao Si exibindo bases quadradas. Frente ao comportamento observado para a estruturação de interfaces SiO₂/Si foi estudada a formação de ilhas em interfaces SiO₂/Si₃N₄ (interface amorfo/amorfo). Na primeira etapa foi estudada a formação de ilhas na interface SiO₂/Si₃N₄ depositado pela técnica de PECVD, pela aplicação do uso de um tratamento térmico de envelhecimento. Também foi investigado o crescimento das ilhas via recozimentos prolongados que permitem obter informações sobre a evolução estrutural das ilhas. Em uma segunda etapa foram utilizados filmes de SiO₂/Si₃N₄ depositados pela técnica CVD. Esse experimento buscou trazer novas informações sobre a formação das ilhas pela aplicação de diferentes taxas de resfriamento após o recozimento em alta temperatura.

3.1.4.1 Filmes de SiO₂/Si₃N₄ depositados por PECVD

Filmes de SiO₂/Si₃N₄ foram depositados sequencialmente via PECVD sobre um substrato de Si(100) formando a heteroestrutura SiO₂(≈190 nm)/Si₃N₄(≈10 nm)/Si. A figura 3.16

apresenta os resultados obtidos por RBS para o sistema implantado com a fluência $\Phi = 2 \times 10^{16}$ Sn^+/cm^2 . A fluência e a energia ($E = 225$ keV) foram escolhidos de forma a produzir um perfil gaussiano, com pico de concentração de $\approx 3\%$ no meio da camada de SiO_2 . As amostras foram então recozidas em vácuo a 1100°C por $0,5$ h (círculos) em vácuo. Um segundo conjunto de filmes implantados foi submetido a envelhecimento por ≈ 100 h a 250°C . Terminado o tratamento de envelhecimento os filmes foram recozidos também a 1100°C por $0,5$ h (losangos).

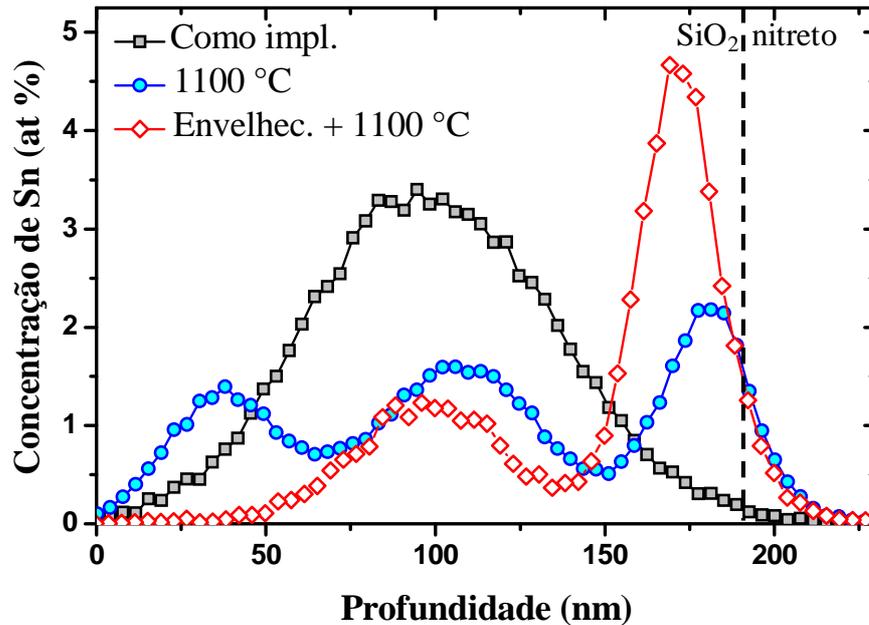


Figura 3.16: Perfis de RBS obtidos a partir das amostras de $\text{SiO}_2(190\text{ nm})/\text{Si}_3\text{N}_4(10\text{ nm})$ implantadas com Sn ($\Phi = 2,0 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$). Os perfis correspondem aos filmes como implantado (quadrados), recozida durante $0,5$ h em vácuo a 1100°C (círculos) e envelhecida durante ≈ 100 h e recozida a 1100°C em vácuo por $0,5$ h (losangos).

Como observado anteriormente para os filmes de SiO_2/Si o envelhecimento influencia fortemente a evolução térmica do sistema. Os resultados demonstram uma maior concentração de Sn na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ no caso em que a amostra foi submetida a envelhecimento. No filme recozido diretamente a 1100°C , cerca de 50% dos átomos implantados está presente no interior da camada de SiO_2 nos picos localizados a ≈ 37 e ≈ 110 nm de profundidade. Um terceiro pico, com área correspondente a $\approx 23\%$ da fluência total implantada representa a fração acumulada na região da interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ resultando em uma retenção total na amostra recozida diretamente a 1100°C de 73% da fluência implantada. Os resultados obtidos para a amostra submetida ao processo de envelhecimento demonstram que embora o total retido dentro da camada de SiO_2 seja menor, aproximadamente 67% , a maior parte desse percentual está acumulada na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$.

Os resultados mostram que 45 % dos átomos de Sn implantados encontram-se na região da interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ após as duas etapas de tratamento térmico, resultando em um pico de concentração de $\approx 4,8$ at. % na interface. Esses resultados (Tab. 3.3) são semelhantes aos obtidos no experimento de formação de ilhas na interface SiO_2/Si onde foi utilizado óxido crescido termicamente. As frações de Sn retido na região da superfície, no interior do filme e na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ estão dispostos na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Dados comparativos entre as amostras como implantada, recozida diretamente a 1100°C a 0,5 h e envelhecida antes de ser recozida.

Amostra	Fração retida no filme	Fração retida na interface	Fração total retida
Recozimento direto	50	23	73
Envelhecida e recoz.	22	45	67

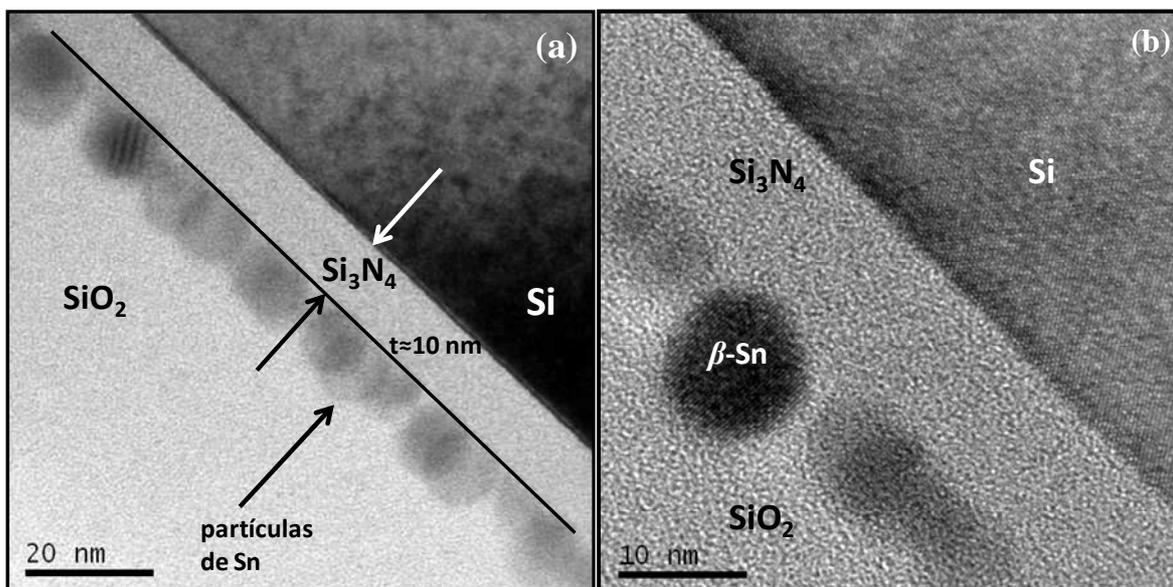


Figura 3.17: Partículas formadas na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ após envelhecimento a 250°C por ≈ 100 h e tratamento térmico em vácuo por 0,5 h.

Imagens de TEM em visão transversal das amostras submetidas a envelhecimento (Fig. 3.17) demonstram a formação de um denso arranjo de partículas esféricas na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. Devido à presença, de átomos de Sn no interior do filme de SiO_2 (≈ 1 at. %) a formação de uma baixa densidade de partículas grandes de Sn metálico também ocorreu na região central do filme de SiO_2 . Uma das principais características das estruturas formadas é a uniformidade das distâncias das partículas com relação ao substrato de Si, uma vez que as ilhas se formam sobre o plano definido pela interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ [3.17(a)]. As partículas formadas na interface são cristalinas como demonstrado na figura 3.17(b) onde estão visíveis os planos cristalinos

de uma partícula de β -Sn na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. Nesse caso os precipitados apresentam várias orientações por estarem embebidos em um material amorfo. Uma vez que, as partículas não possuem o vínculo imposto pelo arranjo cristalino da matriz de Si, torna-se difícil encontrar partículas cuja orientação produza as imagens de rede das partículas.

A amostra envelhecida por 100 h a 250 °C para então ser recozida em alta temperatura por 0,5 h, foi também utilizada no estudo do crescimento de ilhas de Sn na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. Nesse caso a amostra com as ilhas já formadas após 0,5 h (T_0) foi recozida novamente por $T_2 = 2,0$ h, $T_6 = 6,0$ h, $T_{10} = 10$ h e $T_{20} = 20$ h. A figura 3.18 apresenta os perfis de concentração obtidos por RBS para a amostra como implantada, após a formação das ilhas (T_0) e após os recozimentos por 2,0 h, 6,0 h, 10,0 h e 20,0 h.

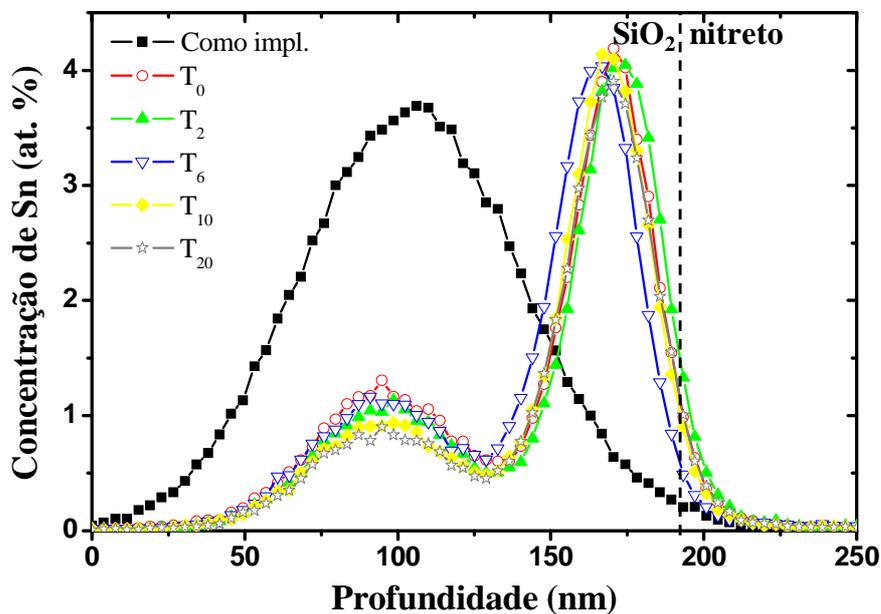


Figura 3.18: Perfis de concentração obtidos por RBS para a amostra como implantada (quadrados). A amostra T_0 representa o filme envelhecido por 100 h a 250 °C e depois recozida por 0,5 h a 1100 °C (círculos). T_2 , T_6 , T_{10} e T_{20} representam a amostra T_0 recozida novamente por 2,0 h (triângulos), 6,0 h (triângulos invertidos), 10,0 h (losangos) e 20,0 h (estrelas) produzidas com o intuito de estudar o crescimento das ilhas na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$.

A figura mostra que após o primeiro recozimento por 0,5 h da amostra T_0 uma pequena fração do Sn redistribui do centro do filme de óxido em direção a superfície enquanto na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ não se observa uma significativa redistribuição do Sn.

A figura 3.19 apresenta uma observação em geometria planar das ilhas formadas em T_0 [Fig. 3.19(a)]. As distribuições em tamanhos para as amostras T_0 , T_{10} , e T_{20} estão dispostas junto à micrografia. A figura demonstra que o tamanho médio das ilhas aumenta no período entre 0 e 20 h enquanto a densidade de ilhas decresce. Este comportamento é típico do cres-

cimento competitivo, tal com descrito pela teoria LSW (ver anexo A) para um sistema onde a massa é conservada.

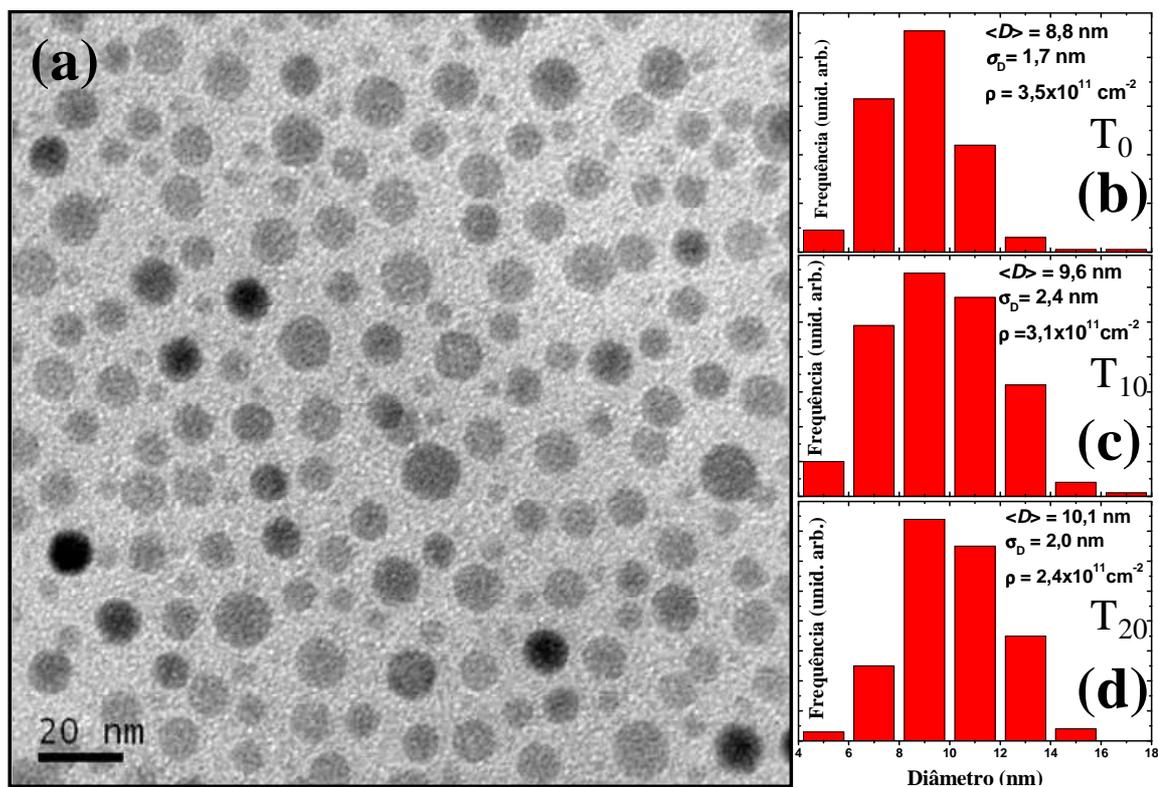


Figura 3.19: (a) Micrografia TEM em geometria planar da amostra envelhecida por 100 h a 250 °C para então ser recozida por 0,5 h a 1100 °C. A imagem mostra as ilhas esféricas formadas na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ após envelhecimento e tratamento térmico. Distribuições em tamanho das ilhas formadas em (b) T_0 , (c) T_{10} e (d) T_{20} .

A figura 3.20 apresenta a evolução em tamanhos das ilhas e da densidade como função do tempo de recozimento. O tempo zero representa a amostra com as ilhas formadas após envelhecimento e recozimento por 0,5 h a 1100 °C (T_0). A figura mostra a diminuição da densidade de ilhas proporcional ao aumento do diâmetro médio das ilhas formadas na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$.

Em resumo, a implantação de Sn em filmes de $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ seguida de tratamento térmico resulta na formação de ilhas na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. O sistema bidimensional de ilhas tem por característica uma alta densidade de partículas esféricas. As ilhas formam-se sobre o plano definido pela interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. O tratamento térmico de envelhecimento seguido de recozimento em alta temperatura resulta (amostra T_0) em uma transferência de Sn para região da interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ maior do que o recozimento direto. O estudo de crescimento a partir das ilhas formadas na amostra T_0 demonstrou que o sistema apresenta o crescimento das ilhas concomitante a redução da densidade de ilhas. Esse comportamento é característico de um sistema que apresenta crescimento competitivo.

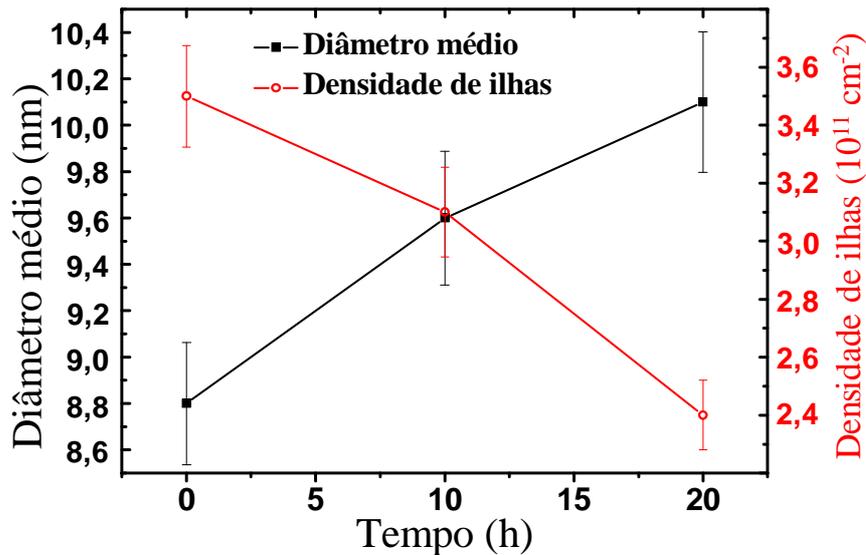


Figura 3.20: Evolução do diâmetro médio das ilhas e da densidade como função do tempo de recozimento. O tempo zero representa a amostras com as ilhas já formadas após envelhecimento a 250 °C e recozimento por 0,5 h a 1100 °C.

3.1.4.2 Filmes de SiO₂/Si₃N₄ depositados por CVD

Filmes de SiO₂(210 nm)/Si₃N₄(30 nm)/Si foram depositados através da técnica CVD. Esses filmes foram então implantados com Sn⁺ a fluência de $\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Os íons foram acelerados por um potencial de 225 kV rendendo um perfil gaussiano com pico de concentração de $\approx 3,5 \text{ at. \%}$ a 100 nm de profundidade (Fig. 3.21). Após a implantação três tratamentos térmicos distintos foram realizados. A amostra Sn₀ foi recozida diretamente a 1100 °C por 0,5 h em vácuo. Após o término do recozimento o resfriamento da amostra até a temperatura ambiente não ultrapassou 10 min. Parte da amostra Sn₀ foi novamente submetida a recozimento por 0,5 h a 1000 °C em forno convencional para depois resfriar lentamente até a temperatura de 300 °C para então ser retirada do forno, enquanto outra parte foi recozida via processamento rápido em forno (RTA) a 1000 °C por 60 s em fluxo de N₂.

A figura 3.21 apresenta os perfis de concentração da amostra como implantada, bem como das amostras Sn₀, Sn₁ e Sn₂. Após recozimento por 0,5 h a 1100 °C observa-se que $\approx 43 \text{ \%}$ do Sn redistribuiu em direção a interface, enquanto $\approx 8 \text{ \%}$ permaneceu em sua posição original. Os outros $\approx 49 \text{ \%}$ foram perdidos via evaporação pela superfície.

A figura 3.22 apresenta as curvas de resfriamento as quais foram submetidas às amostras Sn₁ e Sn₂. Após recozimento por 0,5 h a 1000 °C a amostra Sn₁ levou $\approx 25000 \text{ s}$ para atingir 300 °C, enquanto a amostra Sn₂ atingiu essa temperatura em $\approx 100 \text{ s}$.

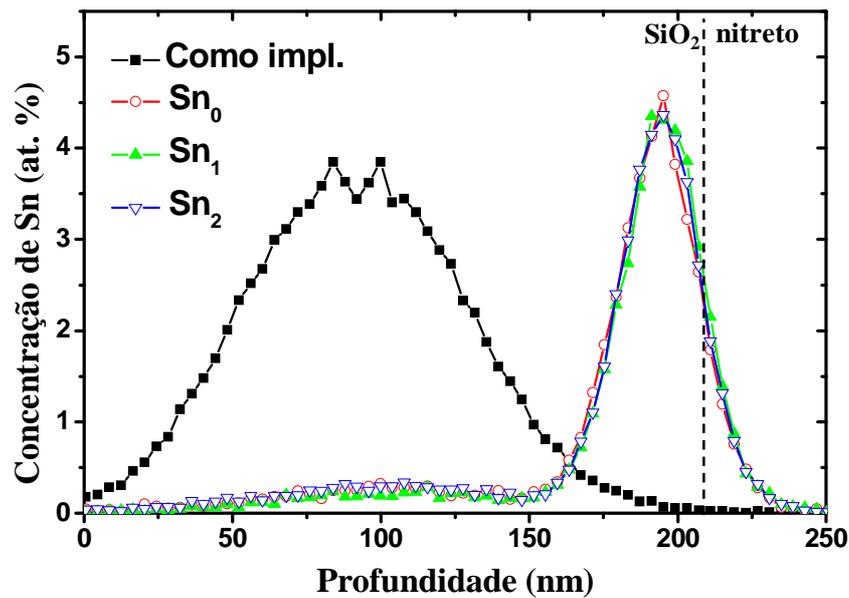


Figura 3.21: Perfis de concentração obtidos por RBS para as amostras como implantada, Sn₀, Sn₁ e Sn₂. Após recozimento por 0,5 h a 1100 °C uma significativa parcela do Sn redistribuiu para a região da interface SiO₂/Si₃N₄ (Sn₀). Observa-se que os subsequentes recozimentos aos quais foram submetidas às amostras Sn₁ e Sn₂ causam uma nova redistribuição do Sn transferido para a interface.

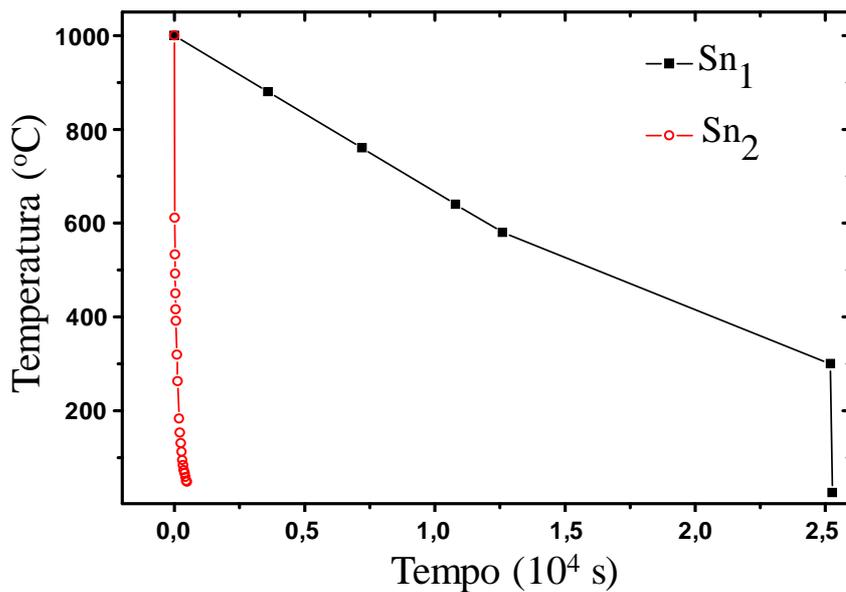


Figura 3.22: Curvas de resfriamentos das amostras Sn₁ e Sn₂. A amostra Sn₁ resfriou lentamente até 300 °C para então resfriar até a temperatura ambiente rapidamente. A amostra Sn₂ resfriou até 300 °C em ≈ 100 s.

Depois de aplicado o segundo recozimento nas amostras Sn₁ e Sn₂ não se observa nova redistribuição do Sn retido na interface SiO₂/Si₃N₄. Logo, qualquer alteração observada na distribuição em tamanhos das partículas é devida somente a efeitos de minimização de energia de interface e independente do fluxo de Sn na região. É importante notar que embora o comporta-

mento observado nesses filmes seja muito parecido com o observado nos estudos de envelhecimento dos filmes crescidos termicamente e via PECVD, as amostras Sn₀, Sn₁ e Sn₂ não foram envelhecidas.

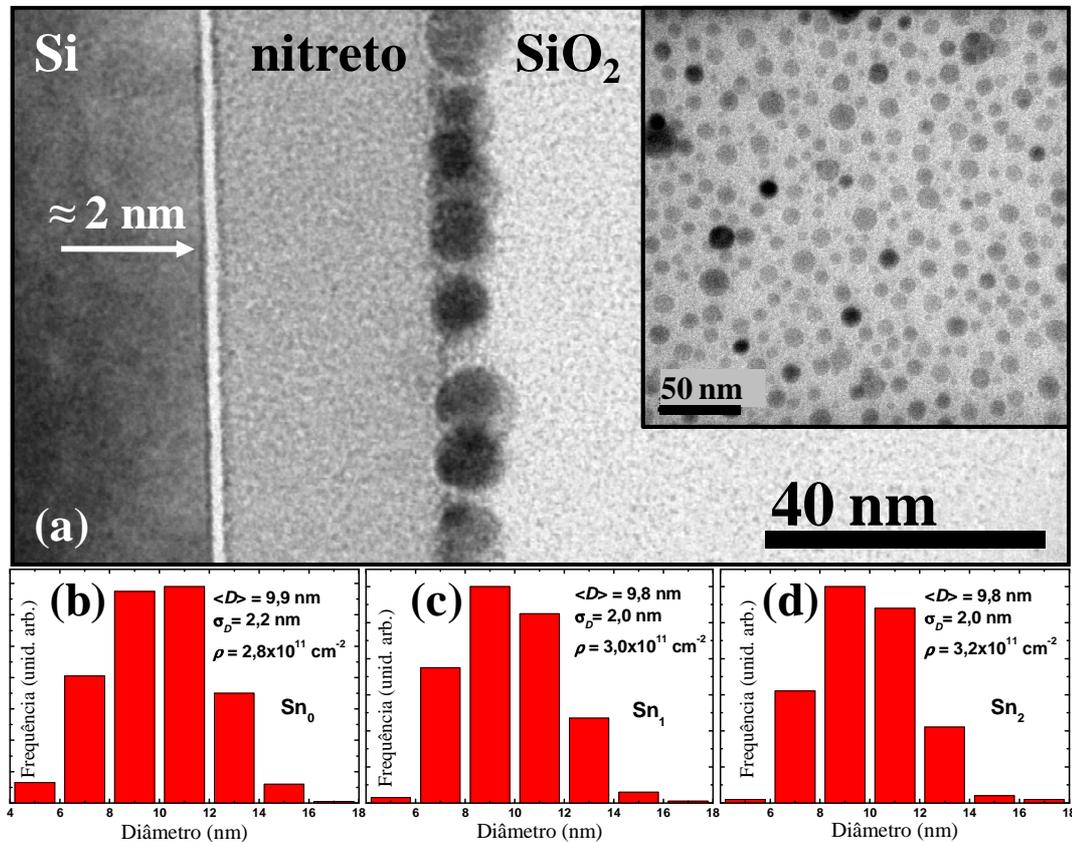


Figura 3.23: (a) Observação em geometria transversal das ilhas formadas na interface SiO₂/Si₃N₄ após recozimento direto a 1100 °C por 0,5 h. Na inserção está disposta uma micrografia em geometria planar das ilhas formadas em Sn₀ mostrando uma alta densidade de ilhas esféricas formadas na interface SiO₂/Si₃N₄. Distribuições em tamanho das ilhas formadas em (b) Sn₀, (c) Sn₁ e (d) Sn₂.

A figura 3.23 apresenta os resultados de observações TEM nas amostras Sn₀, Sn₁ e Sn₂. Observações em geometria transversal da amostra Sn₀ [Fig. 3.23(a)] demonstraram novamente que as ilhas de β-Sn formam-se sobre o plano da interface SiO₂/Si₃N₄ agora posicionada a ≈ 30 nm da interface formada entre o nitreto e o substrato de Si. Nesse caso, após recozimento ocorreu também à formação de uma pequena camada entre o substrato de Si e a camada de nitreto. Essa camada fina possui uma espessura de aproximadamente 2 nm e apresenta uma contraste parecido com o do SiO₂. A inserção na figura 3.23(a) apresenta uma micrografia em geometria planar da amostra Sn₀. Na figura observa-se uma alta densidade de partículas esféricas formadas na interface SiO₂/Si₃N₄, e também algumas das partículas com contraste mais escuro. Essas partículas se formaram dentro do filme de SiO₂ e provem dos ≈ 8 % do Sn que restou nessa região. A distribuição em tamanhos das ilhas formadas na interface SiO₂/Si₃N₄ da amostra Sn₀ apresenta um diâmetro médio $\langle D \rangle = 9,9$ nm com $\sigma_D = 2,2$ nm e

densidade de $\approx 2,8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Observações em geometria planar das amostras Sn₁ e Sn₂ renderam as distribuições dispostas nas figuras 3.23 (c) e (d). As distribuições mostram que mesmo após um segundo recozimento o sistema se caracteriza por um diâmetro médio no entorno de 10 nm e densidade por unidade de área de aproximadamente $3,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Conclui-se a partir desses resultados que o crescimento competitivo só é observado diante de um segundo recozimento prolongado e em altas temperaturas, uma vez que recozimentos curtos, meia hora e 60 s, não são capazes de alterar a distribuição em tamanhos.

Em resumo, a formação de ilhas em interfaces SiO₂/Si₃N₄ em filmes depositados pela técnica CVD mostrou que os filmes depositados por essa técnica apresentam características diferentes do depositado via PECVD. Mostrou-se também a distância do sistema bidimensional de partículas a partir do substrato de Si pode ser ajustada através da escolha da espessura do filme de nitreto utilizado. Por fim, mostrou-se que o sistema de ilhas apresenta características de crescimento competitivo. Nesse caso pela aplicação de uma segunda etapa de recozimento prolongado é possível ajustar os tamanhos das ilhas formadas na interface SiO₂/Si₃N₄.

3.2 Discussão dos resultados

Formação de ilhas de Sn em interfaces SiO₂/Si e SiO₂/Si₃N₄

Nas seções seguintes serão discutidos os resultados apresentados neste capítulo. Será feita uma discussão com base em argumentos cinéticos, bem como de acordo com as propriedades termodinâmicas de equilíbrio. Primeiramente serão discutidos os fluxos e difusividades que levam a redistribuição dos átomos implantados, em seguida serão discutidos os mecanismos que levam a formação de ilhas na interface em questão. Por último será abordado o processo de envelhecimento e qual a sua influência sobre a evolução estrutural bem como a resposta óptica dos filmes implantados.

3.2.1 Redistribuição dos átomos implantados

Nesta seção os resultados obtidos pelas medidas de RBS e TEM serão discutidos do ponto de vista cinético. Através da redistribuição dos átomos de Sn implantados como função do tempo de recozimento serão obtidos valores para os fluxos atômicos em direção à interface (J_1) e em direção à superfície (J_2). Com base nesses resultados também serão estimados valores para as difusividades (D_1 e D_2) nessas direções. Por fim, serão apresentadas hipóteses bus-

cando explicar a acumulação atômica na interface e a formação de vazios dentro do filme de SiO₂.

É importante enfatizar que os ambientes de recozimento (N₂ e vácuo) utilizados nesse estudo são considerados inertes. Logo, supomos que para temperatura e tempo fixos, recozimentos feitos em atmosfera de N₂ ou vácuo devem produzir resultados semelhantes.

Tratamentos térmicos no intervalo de temperaturas 500 < T < 900 °C resultam na redistribuição dos átomos implantados e na formação de partículas de Sn metálico. Esses processos são fortemente influenciados pela solubilidade e mobilidade da espécie atômica difundindo no óxido, bem como pelo aprisionamento dos átomos que podem segregar em pequenos aglomerados e até mesmo formar NPs maiores. Esses processos podem ser fortemente influenciados pelo ambiente de recozimento [Lopes – 2005(b)].

No intervalo de temperatura 900 < T < 1100 °C observa-se a difusão e acumulação de Sn na região da interface SiO₂/Si [Lopes – 2005(b), Lopes – 2006 e Kremer - 2007]. Portanto, nesse intervalo de temperaturas, a difusividade do Sn dentro do filme de SiO₂ deve ser suficientemente alta de maneira a resultar na acumulação de uma fração de ≈ 18 % dos átomos implantados na interface SiO₂/Si após recozimento direto (Tab. 3.1). A análise de resultados em temperaturas acima de 900 °C é interessante, pois recozimentos nessas temperaturas resultam na formação de partículas na interface SiO₂/Si.

A figura 3.24 apresenta perfis de concentração como função da profundidade obtido a partir de dados de RBS (Fig. 3.1) das amostras como implantada ($\Phi = 2,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$; E = 300 keV) e recozidas por 0,5, 3,0 e 6,0 h a 1100 °C em N₂. A amostra como implantada [Fig. 3.24(a)] exibe um perfil de distribuição de Sn simétrico no entorno do pico de concentração. Nesta figura, a seta em direção à interface indica o sentido do fluxo J_1 que ocorre na primeira 0,5 h de recozimento. A figura 3.24(b) apresenta uma descrição pictórica da distribuição de partículas formadas após 0,5 h de tratamento térmico [ver Fig. 3.13(c)]. O perfil dos átomos de Sn aparece centrado na região onde as NPs se formam. Ao redor do máximo de concentração, partículas menores são formadas, conforme se reduz a concentração de soluto. Por outro lado a acumulação de Sn na interface devido ao fluxo J_1 resulta numa densa camada de ilhas de Sn que aparece como um serrilhado na região da interface SiO₂/Si. A figura 3.24(b) destaca ainda os fluxos J_2 na direção da superfície da amostra e J_3 para dentro do substrato de Si. O fluxo J_2 resulta na evaporação de Sn e, portanto redução do Sn dentro da amostra. Após 3,0 h [Fig. 3.24(c)] observa-se a diminuição na concentração do Sn na região que se estende da superfície até o pico de concentração, a aproximadamente 100 nm de profundidade. A situação final é apresentada na figura 3.24(d) onde os vazios referentes a partículas que se dissolveram

estão aparentes no óxido. O perfil de concentração mostra que depois de 6,0 h a posição dos átomos de Sn muito pouco se alterou no comparativo com a amostra recozida por 3,0 h. Os precipitados de Sn estão visíveis na região onde a concentração de Sn é máxima e na região do segundo pico (interface) aparecem as ilhas epitaxiais de β -Sn. Os vazios próximos à região central da amostra indicam que partículas pequenas se dissolveram durante o recozimento, enquanto as partículas grandes no interior do óxido e as ilhas na interface permaneceram mesmo após 6,0 h de recozimento.

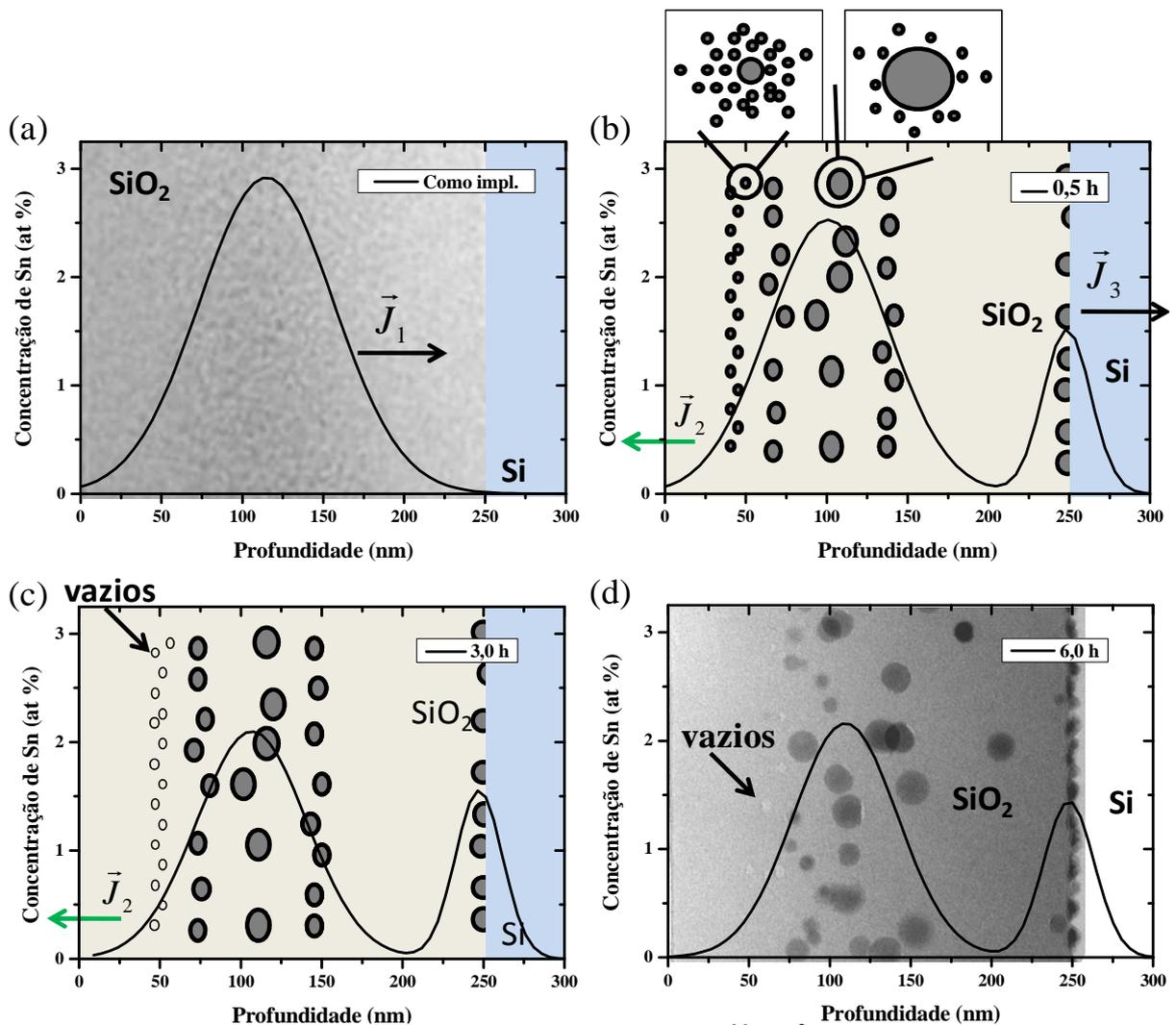


Figura 3.24: Esquema das amostras implantadas com $\text{Sn } 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. (a) Amostra como implantada exibindo o típico perfil de defeitos observado. Amostras recozidas por (b) 0,5, (c) 3,0 e (d) 6,0 h em N_2 a 1100°C .

A figura 3.25 apresenta a fração de Sn retida no interior da camada de SiO_2 como função do tempo de recozimento. Os pontos do gráfico são referentes aos valores dispostos na tabela 3.1 para a porcentagem de Sn retido no SiO_2 . A linha tracejada representa o ajuste dos

pontos experimentais por uma curva exponencial. Foram inseridos na figura 3.25 para facilitar a visualização da redistribuição dos átomos em relação ao perfil como implantado de Sn, os perfis atômicos com áreas sombreadas representando a fração de Sn que difundiu. A partir da figura 3.25 pode-se analisar o comportamento da difusão atômica do Sn com o passar do tempo. Na primeira meia hora de recozimento, cerca de 23 % dos átomos de Sn representados pelo valor $\Delta\Phi_1$ se deslocaram em direção a interface dando origem ao fluxo J_1 representado na figura pela área cinza escuro no quadro. Esse fluxo resulta na acumulação de uma fração de $\approx 18\%$ nessa região, enquanto a região do perfil de concentração mais próxima da superfície praticamente não se altera (quadrados) nessa 0,5 h.

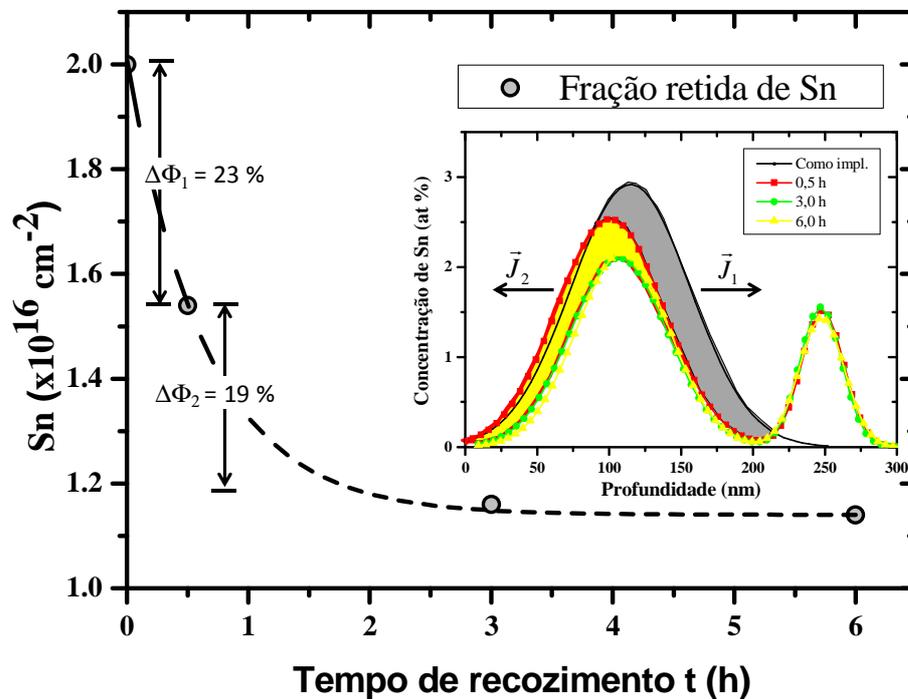


Figura 3.25: variação da fluência de Sn implantada no SiO₂ como função do tempo de recozimento em N₂ a 1100 °C, bem como o ajuste que melhor representa os dados. A inserção na figura apresenta um esquema colorido das frações atômicas carregadas pelos fluxos J_1 e J_2 .

Dessa forma podemos obter informação do fluxo médio de íons em direção a interface apenas computando a variação da fração retida ($\Delta\Phi_1$) dividida pelo intervalo de tempo correspondente (Δt). Ou seja,

$$\langle J_1 \rangle = \frac{\Delta\Phi_1}{\Delta t} = \frac{0,23 \times 2,0 \times 10^{16}}{1800} \cdot \frac{at}{s \cdot \text{cm}^2} \rightarrow 2,55 \times 10^{12} \cdot \frac{at}{s \cdot \text{cm}^2}.$$

Da mesma forma pode-se estimar o fluxo J_2 em direção à superfície. Nesse caso, de acordo com a figura 3.25 houve uma variação $\Delta\Phi_2$ de $\approx 19\%$ na fração retida no óxido no período de

0,5 a 3,0 h. Essa variação está relacionada ao fluxo J_2 , uma vez que só a parte do perfil de concentração próxima a superfície se altera, resultando na diminuição da fração retida na amostra indicada no quadro pela área em amarelo. Portanto:

$$\langle J_2 \rangle = \frac{\Delta\Phi_2}{\Delta t} = \frac{0,19 \times 2,0 \times 10^{16}}{9000} \cdot \frac{at}{s \cdot cm^2} \rightarrow 4,0 \times 10^{11} \cdot \frac{at}{s \cdot cm^2}.$$

A magnitude do fluxo J_2 é, portanto equivalente a 1/6 do fluxo J_1 em direção a interface SiO₂.

Considerando a difusão do elemento Sn como uma sucessão de saltos aleatórios dentro da matriz de SiO₂, pode-se obter informação sobre a difusividade do Sn no óxido usando a relação de Einstein-Smoluchovski do caminhante aleatório (*random walk*) descorrelacionado em um meio isotrópico sem forçador externo (*driven force*) [Mehrer - 2007]. Nesse caso a distância a partir da origem do sistema ou comprimento de penetração, pode ser obtida por:

$$x \approx 2 \cdot \sqrt{D \cdot t}, \quad (3.1)$$

Como x pode ser estimado via os resultados de RBS, podemos escrever a equação de maneira mais conveniente,

$$D \approx \frac{x^2}{4 \cdot t}. \quad (3.2)$$

A difusividade mínima aparente D_1^a em direção a interface pode ser então estimada, considerando o comprimento mínimo de difusão como sendo 150 nm, ou seja, a distância entre o início da região cinza (Fig. 3.25) e a interface SiO₂/Si, resulta em:

$$D_1^a \approx \frac{(150)^2}{4 \cdot (1800)} = 3,125 \cdot \frac{nm^2}{s}$$

Novamente usando a equação 3.2, para um $x = 125$ nm, correspondente a distância entre o final da zona amarela (cinza na versão em preto e branco) na figura 3.25 e a superfície do SiO₂, obtém-se:

$$D_2^a \approx \frac{(125)^2}{4 \cdot (9000)} = 0,43 \cdot \frac{nm^2}{s}.$$

Através dessa estimativa, obtém-se que $D_2^a \approx D_1^a / 7$.

Tanto o fluxo atômico medido quanto a difusividade aparente dos átomos de Sn em direção à superfície tem valores inferiores aos referentes à difusão para a interface SiO₂/Si. Este resultado demonstra que existem outros mecanismos interferindo na redistribuição dos átomos de Sn. A força motriz para os fluxos J_1 e J_2 é o gradiente de potencial químico do Sn em soluto na amostra. Quando ocorre precipitação ou a formação de pequenos complexos, os átomos de Sn ficam aprisionados e deixam de participar do processo de redistribuição até que

os complexos se dissolvam. Portanto a variação de concentração medida para o Sn decorre de um processo mais complexo envolvendo o aprisionamento e a liberação de soluto. Isto pode decorrer da aglomeração de Sn formando nanoestruturas, bem como de reações do Sn com outras espécies químicas presentes no ambiente de recozimento.

Como hipótese, pode-se considerar qual a influência do oxigênio, uma vez que este elemento está presente no composto e pode também ter como fonte a presença de moléculas de H₂O como impureza no gás (N₂ 99,998 % de pureza) utilizado no recozimento. O oxigênio pode reagir com o Sn formando partículas de SnO_x na região mais próxima a superfície. Existem relatos que suportam essa hipótese [Markwitz - 1999, Lopes – 2005(b)]. A reação com O₂ e formação de partículas faz com que o Sn difundindo para fora da amostra seja barrado nessa região. No entanto, os resultados para recozimento direto em vácuo, onde a presença de moléculas de O₂ é descartada, a formação de pequenos precipitados na região mais próxima a superfície também é observada [Fig. 3.13(c)]. A análise de RBS nesse caso, também não detectou a perda de Sn, ou seja, o fluxo J_2 é identicamente nulo na primeira meia hora para o recozimento em vácuo também. Em vista desses resultados considera-se o efeito de geração de defeitos causados pelo processo de implantação, que é comum a camadas implantadas independente do processo de recozimento posterior. A região do pico de concentração é a mais defeituosa da camada implantada, uma vez que cada átomo implantado deve deslocar um átomo da rede do SiO₂ para ocupar essa região. Adentrando mais na amostra esses defeitos diminuem, pois a concentração diminui bastante para profundidades além $R_p + \Delta R_p$, o que equivale nesse caso a ≈ 160 nm. Essa situação não se repete para a região do filme anterior a R_p , pois todo íon implantado em regiões posteriores deve passar por essa região danificando-a. Por ser bastante danificada, essa região pode atuar como uma fonte de centros para nucleação heterogênea dando origem a aglomeração de Sn na forma de NPs nessa região. Essa assimetria de defeitos seria a razão pela qual o Sn nos primeiros trinta minutos de recozimento conseguem difundir até a interface SiO₂/Si enquanto observa-se pouca perda por evaporação pela superfície. Outra consequência é a assimetria de NPs formadas no entorno do pico de concentração resultando na formação de sistemas densos de partículas na região mais próxima a superfície [ver Figs. 3.2, 3.13 (a), (b) e (c)].

Para recozimentos por tempos maiores que 0,5 h o fluxo J_2 foi observado. Para explicar esse fluxo que apresenta um valor de difusividade aparente $D_2 < D_1$ considera-se os efeitos da aglomeração de Sn na região entre a superfície e o pico de concentração da implantação. Como decorrência da aglomeração, pode-se supor a existência de um campo de soluto no entorno dos NPs de Sn, descrito pela equação de Gibbs-Thomson (ver Eq. A.15b). De acordo

com a equação de Gibbs-Thomson a concentração no entorno das partículas menores é maior que no entorno das partículas grandes [ver inserções na figura 3.24(b)]. Como nessa região o perfil de concentração como função da profundidade exibe um gradiente de concentração, o soluto em excesso ao redor das partículas será carregado através do plano da superfície pelo fluxo J_2 . Para equilibrar a concentração ao seu redor, a partícula libera mais soluto, sendo esse novamente arrastado para fora pelo fluxo J_2 . Por fim, esse processo tem duas principais consequências. A dissolução das partículas resultando no aparecimento dos vazios dentro do filme de SiO_2 e no baixo valor para a difusividade aparente (D_2), uma vez que ela depende da liberação de soluto das partículas.

Para explicar a formação de ilhas na interface podemos considerar a difusividade do Sn em Si. Utilizando a relação de Arrhenius ($D = D_0 \exp(Q/K_B T)$) com valores tabelados para o fator de frequência ($D_{0,Sn}^{Si} = 3,2 \times 10^{15} \text{ nm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e energia de ativação ($Q = 4,25 \text{ eV}$), obtém-se que $D_{Sn}^{Si} = 0,81 \text{ nm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ [Lide - 2005]. Comparando o valor de difusividade do Sn em Si com o estimado em direção à interface, temos que $D_1^a \approx 3 \cdot D_{Sn}^{Si}$, essa diferença entre difusividades implica em uma quantidade maior de soluto chegando do que saindo da região da interface SiO_2/Si , resultando em acumulação de Sn na interface.

Após 3,0 h de tratamento térmico todos os fluxos cessam de forma que o perfil de concentração como função da profundidade obtida para a amostra recozida por 6,0 h é muito semelhante ao de 3,0 h. Nesse caso as partículas no centro da camada de SiO_2 atingiram tamanhos estáveis a ponto de não se dissolverem como as menores próximas a superfície, donde se conclui que recozimentos em tempos maiores que 6,0 h não induzirão mudanças significativas no sistema de partículas dentro SiO_2 e na interface SiO_2/Si .

Conclui-se então que existem dois momentos distintos para a redistribuição dos átomos de Sn implantados. Em um primeiro momento o Sn se redistribui preferencialmente em direção a interface SiO_2/Si resultando na acumulação de $\approx 18 \%$ do total implantado nessa região e em um segundo momento o Sn começa a redistribuir preferencialmente em direção à superfície do filme gerando perdas de Sn. Esses processos dependem do gradiente de concentração de soluto na amostra, mas também do processo de captura e liberação de soluto uma vez que a migração do Sn em direção à interface depende da dissolução de precipitados formados na região mais próxima a superfície. Não foi observada alteração no perfil de concentração de Sn na interface SiO_2/Si e esse resultado foi atribuído ao baixo valor de difusividade do Sn em Si em comparação ao valor medido para a difusividade mínima aparente do Sn no óxido resultando na acumulação de Sn na região da interface SiO_2/Si .

3.2.2 Formação das ilhas de β -Sn na interface SiO_2/Si

O recozimento a 1100 °C em N_2 resulta na acumulação de Sn na interface SiO_2/Si . Uma consequência dessa acumulação é a formação de partículas de Sn metálico na interface SiO_2/Si (Fig. 3.2). Nessa seção discutir-se-á os possíveis mecanismos para a formação de partículas metálicas na interface SiO_2/Si . O mecanismo de formação de partículas na interface SiO_2/Si no entanto, mas duas hipóteses podem ser discutidas.

Como primeira hipótese [Lopes – 2005(c)] a formação de ilhas pode ser explicada com base nas propriedades de equilíbrio do sistema Si-Sn. O diagrama de fases binário do sistema Si-Sn é apresentado na figura 3.26. Na parte (a) da figura está ilustrado o diagrama como um todo, indicando o ponto de fusão do Sn a ≈ 232 °C próximo à região de Sn puro. A parte (b) mostra uma região de concentração de 0 a 0,12 % de Sn, desse diagrama. O Sn possui um campo de solubilidade sólida no Si com limite máximo de 0,1 % na temperatura de 1065 °C. Durante o recozimento a 1100 °C a difusão atômica do Sn em direção a interface SiO_2/Si leva a incorporação de Sn na matriz de Si portanto, cria-se uma solução sólida de Sn no interior do substrato de Si. Portanto, no subsequente resfriamento, há segregação do Sn na forma de partículas na região da interface, uma vez que o diagrama de fases mostra um decréscimo da solubilidade conforme a temperatura é reduzida. Quando a temperatura alcança um valor suficientemente baixo, o Sn existente na interface solidifica na fase metálica β -Sn. Visando o abaixamento da energia total o sistema pode então solidificar na forma de uma alta densidade de partículas.

Em virtude da análise de fluxos para o Sn [seção 3.2.1] propõe-se que o mecanismo completo da formação de precipitados envolve tanto a acumulação na região da interface SiO_2/Si quanto a subsequente segregação dos átomos de Sn e aglomeração na forma de ilhas metálicas cuja fase é estável a T_a . Nesse contexto o processo de enterramento observado como função do tempo de recozimento pode ser decorrente de uma inclusão maior de Sn em soluto com o passar do tempo e que não consegue ser inteiramente expulso de dentro do Si durante o processo de segregação.

Como segunda hipótese, que será apresentada em maiores detalhes no capítulo 4, supõe-se a existência de uma região tensionada (tração) do Si próxima a interface SiO_2/Si seria responsável pelo aumento da solubilidade do Sn no Si nessa região. Existem evidências na literatura que esse tipo de tensionamento modifica a solubilidade na matriz [Pei – 2008 e

Bennett - 2008]. Isso possibilita aumentar a concentração de Sn em solução. Assim, criam-se condições de haver segregação e formação de partículas durante o resfriamento.

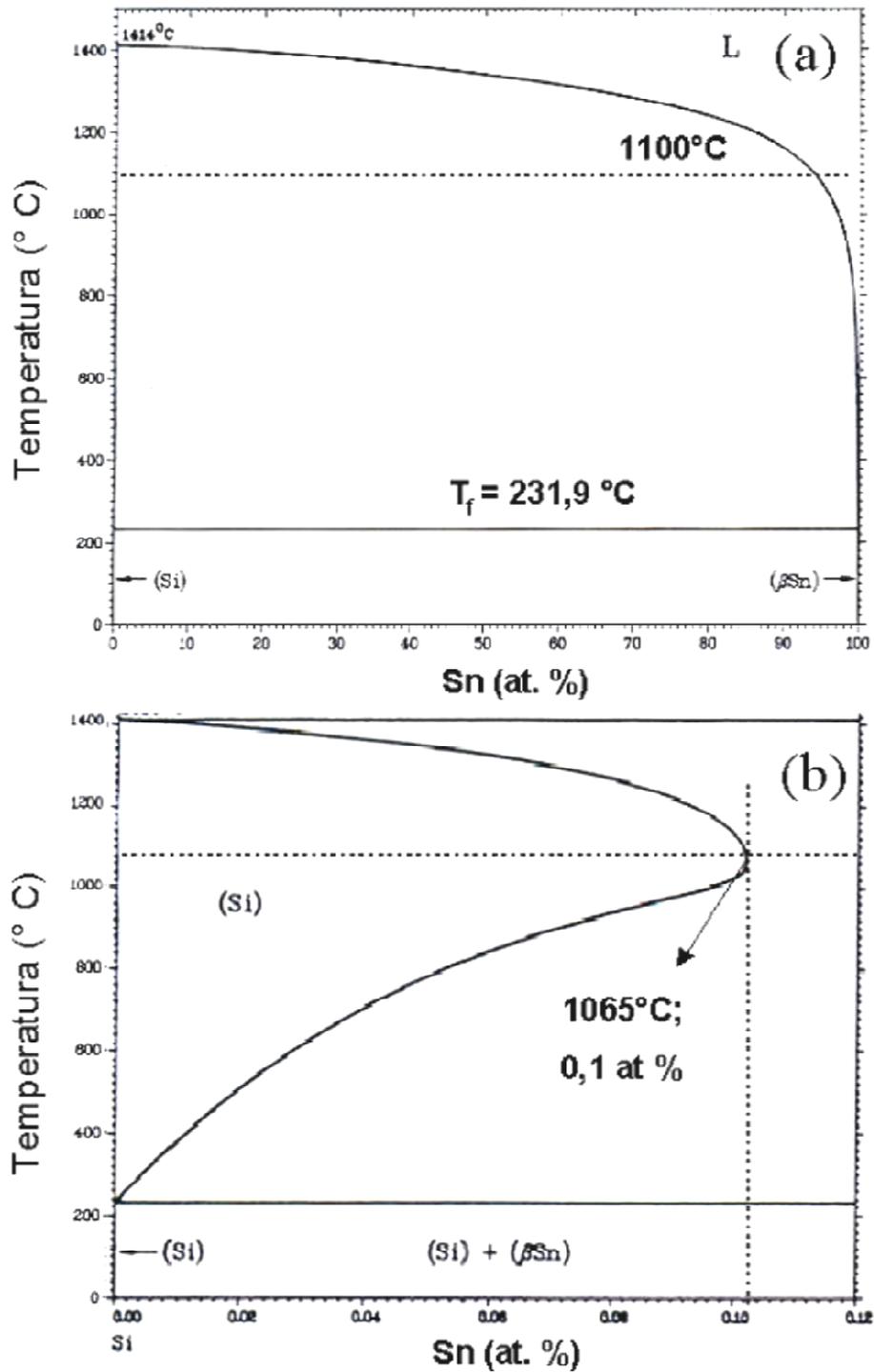


Figura 3.26: Diagrama de fase da liga binária Sn-Si. A Fig. (a) ilustra o diagrama inteiro, enquanto (b) representa a expansão da região de 0 a 0,12 at. % correspondente à concentração de Sn [Olesinski - 1990].

Portanto, implantações de Sn seguidas de tratamento térmico podem resultar em uma alta densidade de ilhas ($2,1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) epitaxiais, com boa uniformidade em tamanho (7,0 nm). As características do sistema de ilhas na interface dependem dos parâmetros de implantação, tratamento térmico e da amostra. Isso ocorre porque variando esses parâmetros podemos alterar a concentração de Sn na interface, bem como a densidade de ilhas e de defeitos.

3.2.3 Efeitos do envelhecimento em baixas temperaturas

Essa seção se dedica a discutir os resultados obtidos para as amostras submetidas a envelhecimento em baixas temperaturas, bem como discutir os possíveis mecanismos envolvidos nesses fenômenos.

Amostras implantadas com Sn e recozidas a altas temperaturas sem passar por uma etapa de envelhecimento apresentam a formação de NPs dentro da camada de SiO_2 (seção 3.1.3). Esse comportamento também foi observado por outros autores [Rebohle - 2000, Lopes - 2005(a) e Markwitz - 1999]. A distribuição em tamanho dessas NPs depende da temperatura e atmosfera de recozimento, no entanto todos esses processos onde o recozimento direto a altas temperaturas foi aplicado têm em comum a formação de partículas de Sn dentro do filme de SiO_2 . Foi demonstrado (seção 3.1.1) que recozimentos diretos a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ em fluxo de N_2 ou em vácuo, resultam na formação de NPs no interior do SiO_2 e ilhas na interface SiO_2/Si . Mais ainda, os resultados indicam que a fração de Sn acumulada na interface é de $\approx 18 \%$ e independe do tempo de recozimento. Para amostras submetidas a envelhecimento em temperaturas de 75 a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ por $\approx 100 \text{ h}$ os resultados demonstraram que essa etapa afeta significativamente a evolução térmica de camadas de SiO_2/Si implantadas com Sn^+ , caracterizando-se como uma etapa crucial no controle da formação de nanoestruturas na interface SiO_2/Si .

Para o caso da amostra envelhecida por um ano a T_a e depois tratada termicamente a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ por $6,0 \text{ h}$ não foi detectada a presença nem de vazios e nem NPs dentro da camada de SiO_2 . Foi feita uma comparação entre um conjunto de amostras recozidas diretamente no intervalo de temperaturas $500 \leq T \leq 900 \text{ }^\circ\text{C}$ com outro previamente envelhecido. Os resultados demonstraram a evolução em tamanhos dos precipitados dentro do óxido como função da temperatura de recozimento em filmes não envelhecidos. Já em filmes envelhecidos são observadas apenas partículas muito pequenas ($\langle D \rangle \approx 2,0 \text{ nm}$) e seus tamanhos permanecem os inalterados no mesmo intervalo de temperaturas. Já a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ amostras recozidas diretamente apresentam a formação de partículas grandes de $\beta\text{-Sn}$ dentro da camada de SiO_2 enquanto a correspondente envelhecida apresenta o filme de SiO_2 livre de partículas. O efeito do trata-

mento de envelhecimento foi o de impedir a formação de partículas via nucleação e crescimento dentro do filme de SiO₂.

Como hipótese para explicar os resultados experimentais, pode-se supor que o envelhecimento causa a formação de pequenos aglomerados de Sn (< 100 átomos) com elevada estabilidade térmica a temperaturas acima de 900 °C. Esses aglomerados devem ser pequenos, pois não é observada a formação de vazios como no caso do recozimento direto [Fig. 3.2(a)]. A dissolução desses aglomerados deve ocorrer lentamente e a temperaturas bastante altas, tipicamente $T > 900$ °C. Como o raio crítico para nucleação cresce com o aumento da temperatura, a probabilidade de formar novos precipitados grandes o suficiente a ponto de serem estáveis a 1100 °C é baixa. Dessa forma os átomos de Sn que se dissociam das partículas estão livres para difundir em direção aos dois sumidouros, à superfície e à interface. A difusão para a superfície resulta na perda por evaporação de aproximadamente 50 % do conteúdo implantado (Tabela 3.2) para amostras envelhecidas a 250 °C, por outro lado difusão em direção à interface resulta no acúmulo de uma concentração maior de Sn (≈ 35 %) do que o recozimento direto a 1100 °C (Fig. 3.1) e, portanto em um sistema de ilhas maiores ($\langle l \rangle \approx 20$ nm; $\sigma_l = 4,4$ nm) com uma densidade por unidade de área menor ($\approx 6 \times 10^{10}$ cm⁻²).

Após o envelhecimento foi observada a existência de pequenos precipitados no óxido. Como apresentado na figura 3.12 a distribuição em tamanhos das partículas maiores caracteriza-se por $\langle D \rangle = 1,9$ nm e $\sigma_D = 0,4$ nm. A espessura da amostra observada por TEM pode ser estimada como função do ângulo θ e da espessura x (Fig. 3.27). Com base neste tipo de media foi possível determinar a concentração de partículas por unidade de volume e, com os valores de distribuição em tamanhos, estimar a quantidade de Sn presente na região observada. O ângulo de inclinação θ utilizado para determinar a espessura foi de 25°, resultando em uma espessura média na região onde os precipitados medidos por TEM localizam-se de $\approx 50,0$ nm. Logo, estimou-se a fração de Sn contida nos precipitados visíveis em $\approx 5,0 \times 10^{14}$ cm⁻² átomos de Sn. Essa fração corresponde a 2,5 % do total implantado, portanto 97,5 % do Sn está ainda em soluto dentro do SiO₂ ou em precipitados menores que os observados por TEM. Como se trata de pequenas partículas de pouca quantidade de material, não é possível determinar a fase dos mesmos.

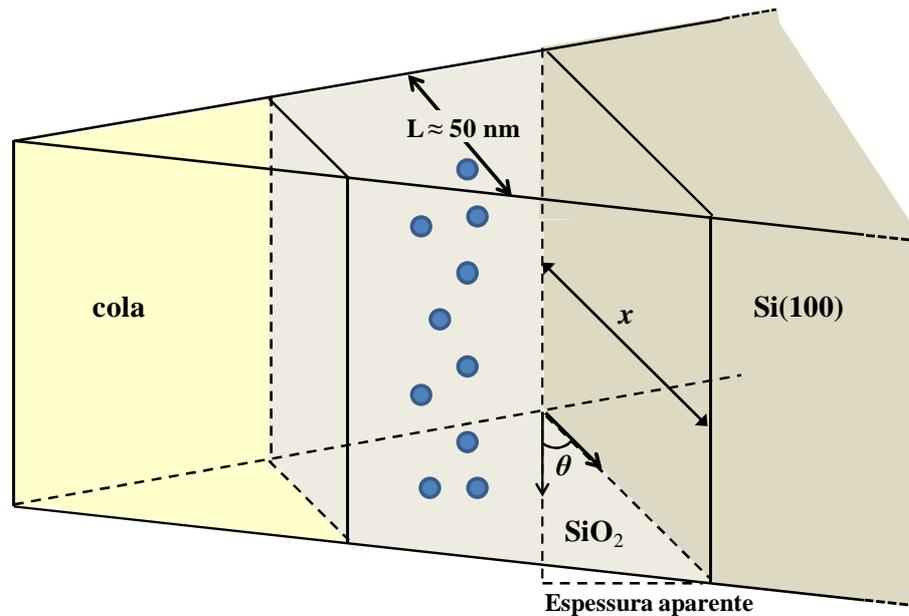


Figura 3.27: Esquema de uma secção de amostra (TEM) inclinada para obter a espessura do filme visualizado em geometria transversal.

Nas regiões entre as partículas observadas por TEM (amostra envelhecida - Fig. 3.12) existem pontos escuros que podem ser interpretados como partículas ainda menores. No entanto, no SiO_2 bem como em amostras amorfas em geral, as observações via TEM são afetadas pelas flutuações de densidade de massa da matriz e isto resulta em variações de intensidade de contraste da imagem. Essas flutuações de intensidade assemelham-se ao contraste gerado por partículas pequenas com diâmetros da ordem de 0,8 nm. Portanto existe um limite para o diâmetro mínimo das partículas. Para verificar a existência de partículas abaixo desse limite, foram feitas medidas de espalhamento de raios-X pela técnica de GISAXS* (*grazing incidence small angle x-ray scattering*). A figura 3.28 apresenta as distribuições em tamanho de precipitados cuja densidade eletrônica é consistente com a do $\beta\text{-Sn}$, obtidas em camadas implantadas com $\Phi = 2,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ íons de Sn, após a implantação e após envelhecimento a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 100 h. A figura demonstra que a etapa de envelhecimento realmente influencia a redistribuição local do Sn induzindo a formação de partículas com diâmetro médio $\langle D \rangle \approx 0,8 \text{ nm}$, ou seja, cerca de 30 % maior do que o diâmetro médio da amostra como implantada ($\approx 0,6 \text{ nm}$). Existe nesse caso uma discrepância entre a distribuição em tamanhos obtida através de TEM e GISAXS, uma vez que a distribuição da figura 3.12(b) se caracteriza por um diâmetro médio $\langle D \rangle = 1,9 \text{ nm}$. A distribuição da figura 3.12(b) foi investigada em maiores detalhes para entender a discrepância observada, uma vez que o GISAXS é sensível a toda distribuição de precipitados e não só as pequenas. Considerando que os precipitados detectados por TEM (ver

distribuição em tamanho Fig. 3.12) são na verdade complexos do tipo SnO_x . Logo, por terem uma densidade eletrônica menor que o estanho metálico bem como por conterem apenas 2,5 % do total do Sn implantado sua contribuição para o sinal de GISAXS é muito pequena. Assim, o GISAXS não detecta esses precipitados. Portanto podemos considerar que existem duas distribuições de partículas formadas após o envelhecimento, as maiores que são observáveis por TEM e que são constituídas de óxido de estanho, e as menores que não são observadas por TEM, mas detectadas por GISAXS por apresentarem mais alta densidade eletrônica. No contexto deste trabalho supomos que essas partículas ou aglomerados atômicos sejam constituídos apenas por estanho.

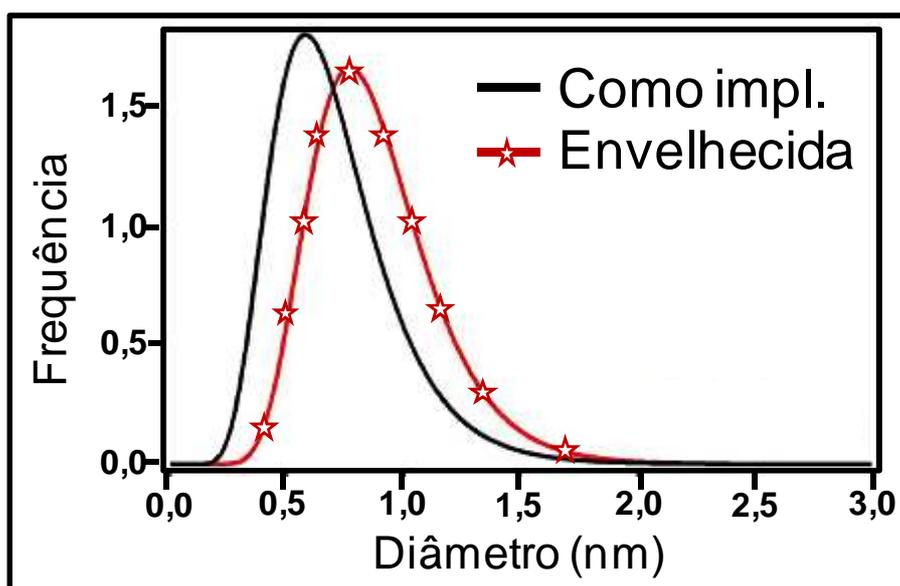


Figura 3.28: Distribuição em tamanhos de precipitados de Sn formados após o processo de implantação e após envelhecimento a 200 °C por 100 h, obtida por GISAXS. (*Ver anexo B para mais detalhes sobre as medidas de GISAXS).

Considerando que após o envelhecimento $\approx 97,5$ % do Sn encontra-se nas partículas cuja distribuição em tamanhos foi obtida por GISAXS, tem-se então um limite superior para o tamanho das partículas de $\approx 1,5$ nm. Esse tamanho de partícula equivale a uma partícula esférica contendo ≈ 66 átomos de Sn de acordo com a densidade do β -Sn que corresponde a $37,1$ at./ nm^3 . Frente a essas evidências podemos considerar a formação de precipitados pequenos cuja estabilidade térmica supera a do Sn metálico. Essa suposição entra em contradição com os modelos que descrevem a variação do ponto de fusão da partícula (T_m) em relação ao da fase massiva (T_b) como função do tamanho das mesmas. Este comportamento foi inicialmente

descrito por Pawlow [Pawlow -1909]. De maneira geral os modelos termodinâmicos considerando este fenômeno podem ser descritos pela equação 3.4:

$$\frac{T_m}{T_b} = 1 - \frac{\alpha}{r}, \quad (3.4)$$

onde α representa uma expressão que depende do modelo adotado. A figura 3.29 ilustra os principais modelos para a variação de T_m como função de r . No modelo de fusão homogênea [Fig. 3.29(a)], a partícula se mantém sólida durante o aquecimento convertendo-se integralmente para a fase líquida em $T = T_m$ (Eq. 3.5). No modelo de nucleação e crescimento de camada líquida [Fig. 3.29(b)], a fusão começa a partir da superfície e avança para a parte interna da partícula com o aumento de T até resultar na fusão completa em $T = T_m$ (Eq. 3.6). Por fim, a figura 3.29(c) ilustra o modelo de película líquida onde uma camada líquida se forma com o aumento de T , mas sua espessura fica constante, para então fundir completamente em $T = T_m$ (Eq. 3.7).

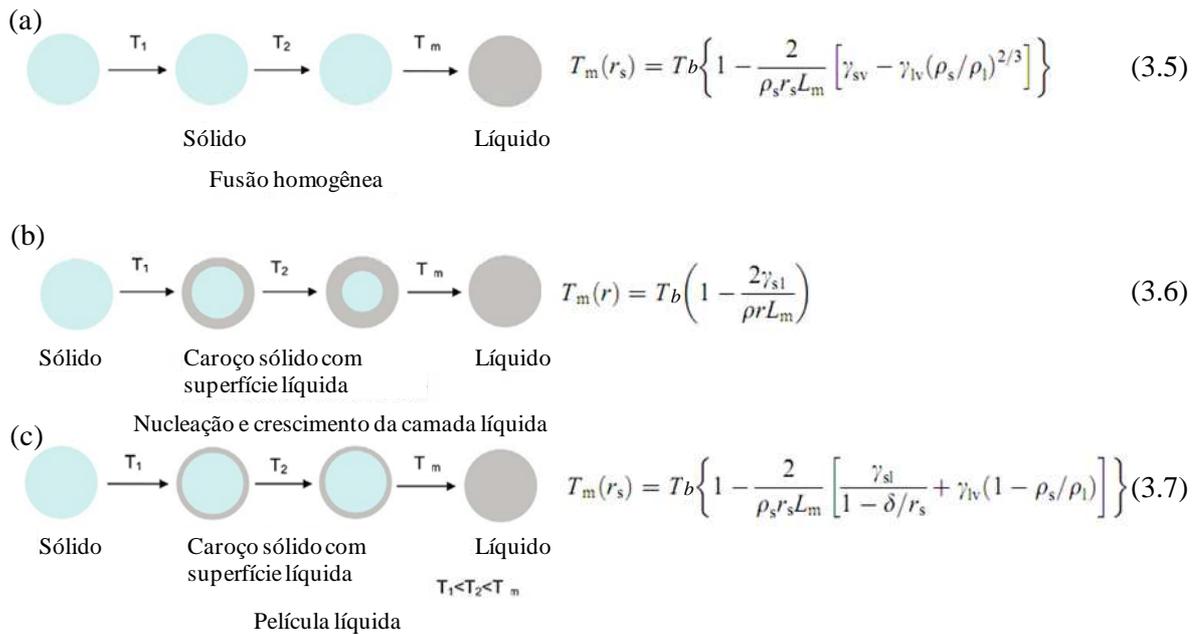


Figura 3.29: (a) Modelo de fusão homogênea descrito pela equação 3.5. (b) Modelo de nucleação e crescimento de camada líquida descrito pela equação 3.6 e (c) modelo de película líquida descrito pela equação 3.7. Figura adaptada da Ref. [Nanda - 2009].

Esses modelos tem em comum a dependência de T_m com as densidades das fases líquidas (ρ_l) e sólidas (ρ_s) do material e do calor latente de fusão (L_m). Tais modelos podem ser aplicados para partículas no vácuo ou embebidos em um meio denso ao qual o subscrito v (vapor) deve ser substituído de pelo estado da matriz. Mais detalhes sobre esses modelos podem ser encon-

trados no artigo de revisão de Mei e Lu [Mei - 2007]. Esses modelos preveem corretamente o abaixamento de T_m em escala mesoscópica ($2 < r < 100$ nm), como exemplificado na Fig. 3.30, onde são apresentados dois casos em que foram aplicados os modelos de fusão homogênea [Fig. 3.30(a)] e de cobertura líquida [Fig. 3.30(b)].

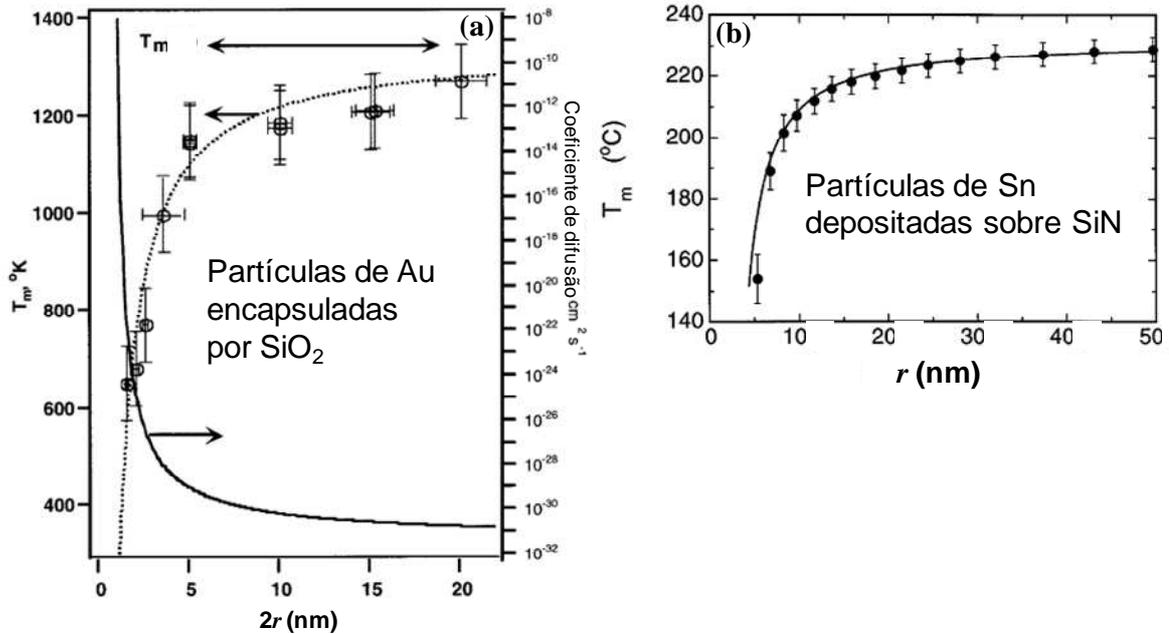


Figura 3.30: (a) Estudo do abaixamento do ponto de fusão (T_m) de partículas de Au encapsuladas por SiO_2 como função do raio r . Nesse caso foi aplicado o modelo de fusão homogênea (Eq. 3.5). É possível notar o aumento do coeficiente de autodifusão do Au conforme r decresce [Dick - 2002]. (b) Variação de T_m como função de r dentro do modelo modificado de cobertura líquida (Eq. 3.7) para partículas de Sn depositadas sobre nitreto de silício [Lai - 1996].

A figura 3.30(a) apresenta os resultados de um estudo de partículas de Au encapsuladas por SiO_2 [Dick - 2002]. Os pontos experimentais mostram que conforme o diâmetro das partículas diminui T_m também diminui. A linha tracejada exibe o ajuste dos pontos experimentais a partir do modelo de fusão homogênea (Eq. 3.5) mostrando ótimo acordo com os dados experimentais. Com igual precisão o modelo modificado de película líquida [Lai - 1996] ajusta os pontos experimentais a partir de partículas de Sn depositadas sobre nitreto conforme o raio das partículas decresce até 5 nm [Fig. 3.30(b)]. No caso da figura 3.30(a) se obtém o decréscimo de T_m porque de maneira geral $\gamma^{SS} > \gamma^{LS}$ (ver Eq. 3.5). Em particular, quando $T \approx T_m$, $\gamma^{SS} \approx 2\gamma^{LS}$ [Jiang - 2008], portanto o segundo termo do lado direito na equação 3.5 é negativo resultando em $T_m < T_b$. No entanto esse panorama pode se inverter devido a formação de interfaces coerentes entre a partícula e o substrato como no experimento de formação de partículas de In em Al [Lu - 2001] da (Fig. 3.31). A variação de T_m observada pode ser novamente

explicada em termos do modelo expresso pela equação 3.5. Nesse caso ao sintetizar as partículas moendo os dois materiais (*ball milling*, cruces na figura 3.31) resulta em partículas de In embebidas na estrutura do Al. Estas partículas tem alta energia de interface (γ^{SS}) de maneira que o efeito de tamanho na equação 3.5 leva ao abaixamento do valor de T_m pois nesse caso $\gamma^{SS} > \gamma^{LS}$. Já a produção de partículas de In pela técnica de solidificação a partir de material fundido resultou na formação de interfaces In/Al com alta coerência, ou seja, poucas ligações faltantes de maneira que $\gamma^{SS} < \gamma^{LS}$ invertendo a tendência observada nos casos da figura 3.30. Para fundir as partículas nesse caso seria necessário romper as ligações entre In e Al na interface. Isto significa que a interface liquido-matriz passa a ter maior energia livre. Foi observado nesse caso um aumento em $\approx 50^\circ\text{C}$ em T_m .

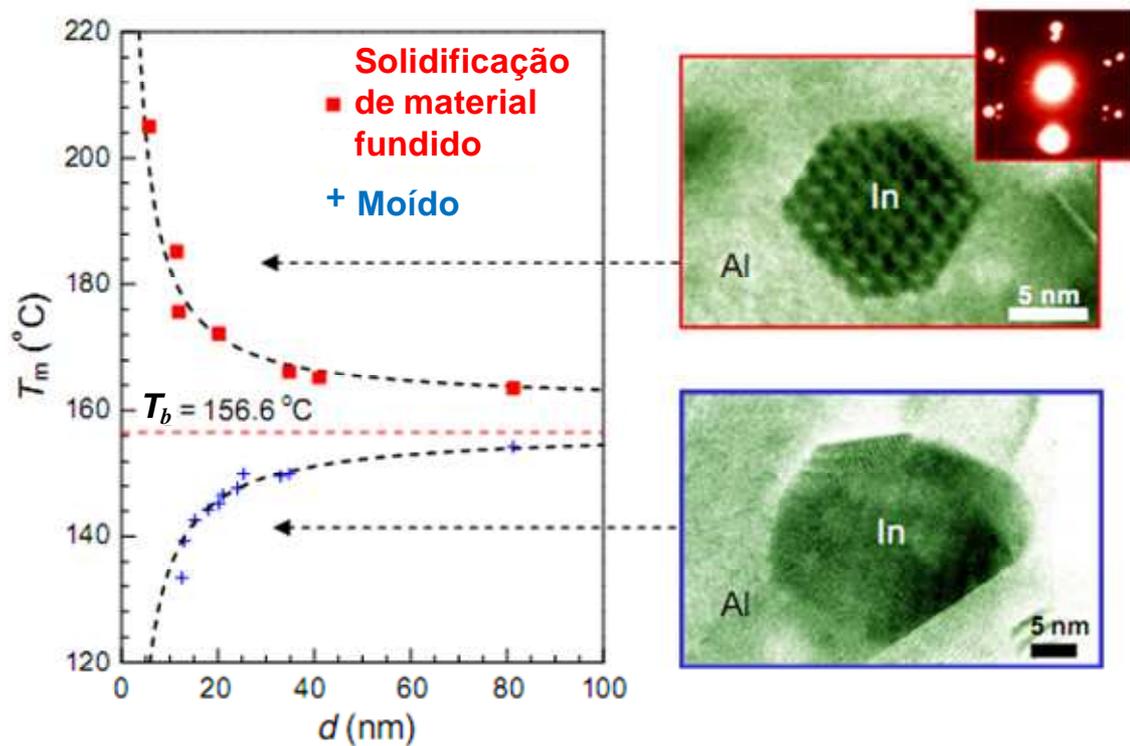


Figura 3.31: Variação de T_m como função do tamanho das partículas de In embebidas em Al produzidas pelo de solidificação a partir de material fundido (■) e ao moer os dois materiais (+). No caso da solidificação observou-se um aumento em T_m de $\approx 50^\circ\text{C}$ para partículas com diâmetros $d \approx 5\text{ nm}$. O contrário ocorreu nas partículas produzidas moendo os dois materiais onde T_m reduziu em $\approx 20^\circ\text{C}$. Figura extraída da referência [Lu - 2001].

A formação de interfaces coerentes não é a única razão para a qual pode se observar um aumento em T_m para precipitados pequenos. Uma explicação alternativa advém da possibilidade de ocorrer uma transição de fase. Nesse caso, mesmo para partículas livres (i.e. não embebidas numa matriz), pode haver o aumento de T_m . Essa suposição foi comprovada em experimentos em vácuo onde se observou o aumento do ponto de fusão de aglomerados de Sn

com até 32 átomos em pelo menos 50 °C [Shvartsburg - 2000]. Mais recentemente observou-se que esse valor de aumento em T_m , pode alcançar ≈ 150 °C [Breux - 2005] para aglomerados de Sn como 20 átomos (Sn_{20} ver Fig. 3.32). É interessante notar que comportamento semelhante ocorre para outros elementos do grupo 14 como o Si e o Ge [Shvartsburg - 2000 e referências inclusas] bem como para o Ga [Breux - 2003]. Estudos de simulação considerando condições de primeiros princípios (*ab initio*) concluíram que a estabilidade dessas partículas resulta do arranjo estrutural e do tipo de ligação química das partículas. Por exemplo, foi proposta a ocorrência de uma transição de fase da ligação metálica (β -Sn) para uma fase onde os aglomerados muito pequenos possuem majoritariamente ligações covalentes [Schäfer - 2008, Chuang - 2004, Joshi - 2003 e Krishnamurty - 2006].

Esses aglomerados têm como estrutura fundamental os chamados prismas trigonais tri-encapuzados (TTP) compostos de 10 átomos de Sn (Fig. 3.32). Investigações usando a técnica de espectroscopia de fotoelétrons demonstraram que aglomerados de Sn com até ≈ 42 átomos podem exibir esse comportamento [Cui - 2007]. A estabilidade térmica dessas partículas advém do aumento da energia de sua coesão devido à formação de estruturas específicas que não apresentam ligações faltantes (Fig. 3.3) e, portanto, possuem uma energia de superfície desprezível.

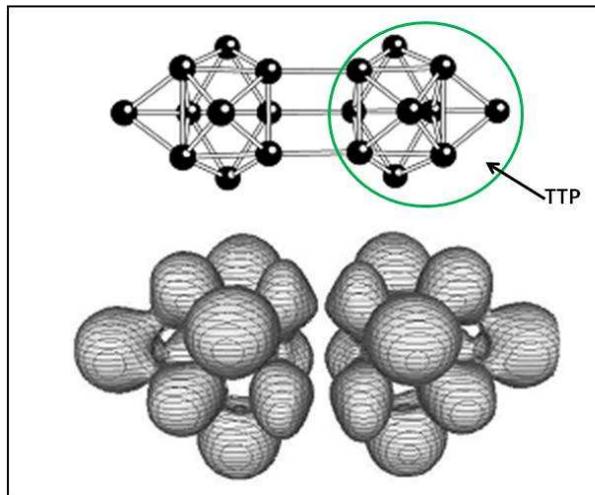


Figura 3.32: Estrutura prolata do precipitado contendo 20 átomos de Sn (Sn_{20}). Em destaque na parte superior a estrutura desses átomos organizados em TTPs. Na parte inferior a curvas de equiprobabilidade de encontrar um elétron nessa estrutura. Extraído da Ref. [Joshi - 2003].

No entanto, existe certa controvérsia na literatura. Os modelos *ab initio* são extremamente dependentes do tipo do cálculo realizado. Por exemplo, simulações usando a aproximação de teoria de funcional de densidade (DFT), indicam que aglomerados como os da figura 3.32 deveriam fundir apenas a 900 °C [Joshi - 2003]. Contudo, o mesmo grupo publicou um

trabalho três anos mais tarde usando a aproximação de gradiente generalizado (GGA) e propôs um valor mais baixo da temperatura de fusão $T_m \approx 380 \text{ }^\circ\text{C}$ [Krishnamurty - 2006], em concordância com o trabalho experimental de Breaux *et al* [Breaux - 2005]. Mesmo assim essas simulações aplicam-se somente a aglomerados no vácuo. Para aglomerados numa matriz sólida a simetria das partículas como a de Sn_{20} (Fig. 3.32) seria quebrada para proporcionar ligações químicas da partícula com o meio circundante.

Com o objetivo de explicar fenomenologicamente o comportamento observado nos aglomerados de Sn e Ga, Sun [Sun - 2005] e colaboradores desenvolveram um modelo chamado BOLS (*bond-order-length-strength*), baseado no número de coordenação de um átomo presente no aglomerado e na variação da energia de coesão. Esse modelo descreve corretamente os dados em que a T_m do Sn aumentou em $\approx 50 \text{ }^\circ\text{C}$. No presente trabalho, os resultados de medidas em amostras envelhecidas mostram que, para temperaturas até $900 \text{ }^\circ\text{C}$, não há crescimento das partículas. Apenas para recozimentos a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, todo o sistema de partículas se dissolve, dispersando os átomos de Sn, que migram e causam a formação de partículas na interface SiO_2/Si , enquanto o filme de óxido fica livre de Sn. Logo, podemos supor que a fusão e dissolução destas partículas ocorreram entre $900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Ou seja, como hipótese de trabalho vamos considerar $T_m = 1000 \pm 100 \text{ }^\circ\text{C}$. Para explicar os nossos resultados ($T_m = T_b + 750 \text{ }^\circ\text{C}$) utilizando o modelo de BOLS, seria necessário supor um aumento em mais do que 5 vezes a energia de ligação por átomo de Sn (comparativamente ao Sn metálico). Este aumento de energia não é consistente fisicamente.

Assim, o panorama atual é de que os modelos baseados em simulações *ab initio* aplicam-se somente a partículas em vácuo e não preveem consistentemente o valor de T_m . Por outro lado, o modelo BOLS também não é consistente fisicamente. Portanto, uma explicação plausível para os nossos resultados ainda não foi formulada. Contudo, no presente trabalho, vamos introduzir uma análise fenomenológica baseada em conceitos da termodinâmica clássica. O nosso modelo considera a possibilidade de que, para partículas suficientemente pequenas, ou seja, com raio $r < r_c$, as ligações químicas possam ser de característica covalente. Isto significa supor uma transição de fase entre partículas com ligação metálica e ligação covalente como função do tamanho. Além disso, como a matriz de sílica é estruturada com base em ligações covalentes das moléculas de SiO_2 , a formação de ligações covalentes do Sn é consistente com a estrutura e deve acarretar a formação de interfaces coerentes (ou seja, sem ligações incompletas), tal como no caso do In em Al. Assim podemos ter partículas de Sn que possuem baixa energia de interface com a matriz de SiO_2 . Estas partículas podem apresentar crescimento, acarretando aumento de raio, até sofrerem a transição para a fase metálica que

apresentará interface incoerente e, portanto, de mais alta energia livre. Cabe também ressaltar que, ao formarem a fase metálica as partículas devem estar em estado líquido, pois os tratamentos térmicos são realizados a temperaturas acima de $T_b = 232 \text{ }^\circ\text{C}$, sem falar no efeito de abaixamento da temperatura de fusão com a diminuição do raio. -Como se pode entender quais são as consequências desta transição de fase? Parte da resposta sobre o comportamento do sistema frente à transição de fase com ligações covalentes para ligações metálicas pode ser discutida com base no efeito Gibbs-Thomson (GT). A equação de GT (3.8) possibilita estimar o valor da concentração $C(r)$ do campo de soluto em torno de uma partícula em função do seu raio r e da energia de interface γ :

$$C(r) = C_\infty \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{K_B T r}\right), \quad (3.8)$$

onde C_∞ representa o limite de solubilidade do Sn em SiO_2 , V_m o volume atômico do Sn, K_B a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Para partículas pequenas com $r < r_c$ (i. e. ligações covalentes) onde a energia de interface é menor, haverá uma menor concentração de soluto. Para partículas com $r > r_c$ (ligações metálicas) a concentração de soluto deverá aumentar, pois, a energia de interface é maior. Isto está representado na figura 3.33, que mostra os valores de concentração de soluto previstos pela equação de GT. O efeito da transição de fase será, portanto, o de aumentar a concentração de soluto imediatamente após a transição. Supondo que essa variação na energia de interface seja de $0,2 \text{ J/m}^2$ temos uma variação em concentração de soluto no entorno do precipitado da ordem de $\approx 120 \%$ para $r_c = 0,4 \text{ nm}$.

Como se tratam de partículas muito pequenas isto deve causar sua dissolução. Isto pode explicar porque ocorre uma distribuição de soluto nos sistemas recozidos entre 500 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, sem que ocorra a formação de partículas grandes como o que se observa nas amostras sem envelhecimento. Em outras palavras, não ocorre a nucleação de partículas com ligação metálica, pois a barreira de energia para nucleação é alta (i.e. alta energia de interface). Também não ocorre o crescimento das partículas com ligação covalente, pois as mesmas sofrem a transição de fase e as partículas metálicas resultantes se dissolvem. Assim, a única possibilidade é a formação de novas partículas com ligação covalente, que podem ser formar, pois a barreira de energia para nucleação é pequena (baixa energia de interface), as quais tem seu tamanho limitado pela transição de fase.

Para recozimentos a $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$, as partículas covalentes terminam se dissolvendo também. Como a difusividade do Sn é muito alta em SiO_2 , o transporte atômico resulta na

formação de precipitados na interface e perda de Sn pela superfície do SiO₂ enquanto a região onde o Sn se localizava inicialmente ficou exaurida não retendo partículas dentro do óxido como no caso recozido diretamente. Portanto, esse modelo termodinâmico simples, com a hipótese de uma transição de fase de partículas com ligação covalente para metálica, explica o comportamento observado nas camadas de SiO₂ implantadas com Sn e submetidas a envelhecimento.

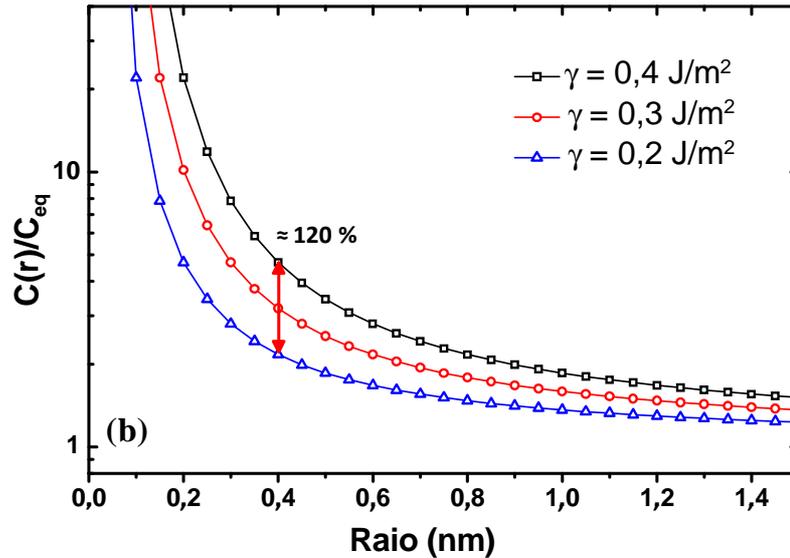


Figura 3.33: Efeito Gibbs-Thomson, concentração de soluto ao redor dos precipitados como função do raio da partícula, energias de interface $\gamma = 0,4 \text{ J/m}^2$, $\gamma = 0,3 \text{ J/m}^2$ e $\gamma = 0,2 \text{ J/m}^2$. As curvas foram construídas a partir da equação de Gibbs-Thomson usando valores reais do Sn.

Levando em conta a transição de fase que acarreta em variação da energia de interface, pode-se explicar também o comportamento da temperatura de fusão das partículas. A existência de precipitados com baixa energia de interface com a matriz de óxido possibilita construir um modelo fenomenológico simples com base em argumentos termodinâmicos. Desde Pawlow [Pawlow - 1909] as formulações termodinâmicas foram utilizadas com o intuito de explicar a diminuição do ponto de fusão (T_m) de precipitados com relação ao valor do material massivo (T_b). Conforme o tamanho das partículas diminui, sua energia de interface torna-se cada vez mais importante. Para partículas esféricas a temperatura de fusão pode ser descrita a partir da equação 3.5 da seguinte forma:

$$\frac{T_m}{T_b} = 1 - \frac{3(\gamma^{SS} - \gamma^{LS})}{\rho L_m r}, \quad (3.9)$$

onde r representa o raio da partícula, γ^{SS} e γ^{LS} são as energias de interface das fases líquida e sólida com o material circundante, $\rho = (\rho^S + \rho^L)/2$ é a densidade atômica média entre líquido e

sólido e L_m o calor latente de fusão. Note que a equação 3.9 prevê tanto o abaixamento (para $\gamma^{LS} < \gamma^{SS}$), quanto o aumento (para $\gamma^{LS} > \gamma^{SS}$) do ponto de fusão em função do raio r . Portanto, ao supor empiricamente que existe um raio para o qual as partículas sofreriam a transição de ligação covalente para metálica, onde o valor da energia de interface muda sensivelmente, podemos explicar a variação de T_m de um modo global.

A figura 3.34(a) exemplifica o comportamento de $\gamma^{LS} - \gamma^{SS}$ que pode ser descrito como uma função erro $\text{erf}(r)$. A curva tracejada tem como parâmetros $r_c = 0,4$ nm, largura da função erro $\Omega = 0,1$ nm e $\Delta\gamma = \gamma^{LS} - \gamma^{SS} = 0,2$ J/m². A figura 3.34(b) demonstra a consequência da variação da troca de sinal $\gamma^{LS} - \gamma^{SS}$, com uma amplitude de variação de $0,2$ J/m² (curva tracejada), o que corresponde a $\approx 30\%$ ($0,685$ J/m²) do valor de γ^{SV} [Allen - 1986]. Nota-se que a curva ajusta bem os dados para os pontos em que $T_m/T_b < 1$, mas quando $T_m/T_b > 1$ ela apresenta valores de r menores dos que os dados experimentais apresentam em $0,1$ nm. Aqui embora não se tenha medido diretamente o ponto de fusão dos precipitados, utilizou-se a temperatura de 1000 °C (1273 K) como T_m , uma vez que é a intermediária entre os experimentos a 900 °C onde ainda temos partículas pequenas e 1100 °C onde todas se dissolveram restando apenas ilhas na interface SiO_2/Si , bem como o $r_c = 0,4$ nm por ser o raio do pico da distribuição (Fig. 3.28). Essa temperatura (1000 °C) equivale a duas vezes e meia a temperatura de fusão do Sn T_b em Kelvin que é 505 K. Esses resultados parecem indicar que um fenômeno em escala nanométrica de reestruturação de pequenos precipitados é capaz de inverter a tendência de abaixamento do ponto de fusão alterando o valor de $\gamma^{LS} - \gamma^{SS}$, resultando na alta estabilidade térmica observada.

Assim, resumindo, foi proposto um modelo fenomenológico semelhante ao modelo de fusão homogênea como alternativa aos modelos baseados em simulação *ab initio* que se aplicam a aglomerados no vácuo e ao modelo BOLS cuja aplicação para os dados obtidos no experimento de envelhecimento resulta em um valor para a energia de coesão muito elevado. A principal conclusão que esse modelo apresenta é que o ponto de fusão depende fortemente das características da interface partícula/matriz. A hipótese de uma transição de fase para partículas exibindo ligações covalentes é coerente com as simulações baseadas em caçulos de primeiros princípios. Por outro lado existem sistemas como o de partículas de In em Al cuja formação de interfaces coerentes resultou no aumento de T_m tal como discutido aqui.

Por fim, deve se salientar um último aspecto importante do processo de envelhecimento, relacionado ao controle sobre a formação ou não formação de precipitados dentro do óxido. O pré-recozimento se mostrou capaz de deixar a amostra livre de Sn para envelhecimento de um ano a RT. Outro detalhe a se destacar é a possibilidade de obter um ajuste fino da con-

concentração de átomos de Sn na interface SiO₂/Si através da escolha da temperatura de envelhecimento. Dessa forma variou-se de 18 a 48 % a fração retida na interface no exemplo estudado (Fig. 3.10). Esses resultados são bastante distintos dos obtidos para recozimento direto a 1100 °C (Fig. 3.1) onde a concentração na interface se mostrou independente do tempo em ≈ 18 %.

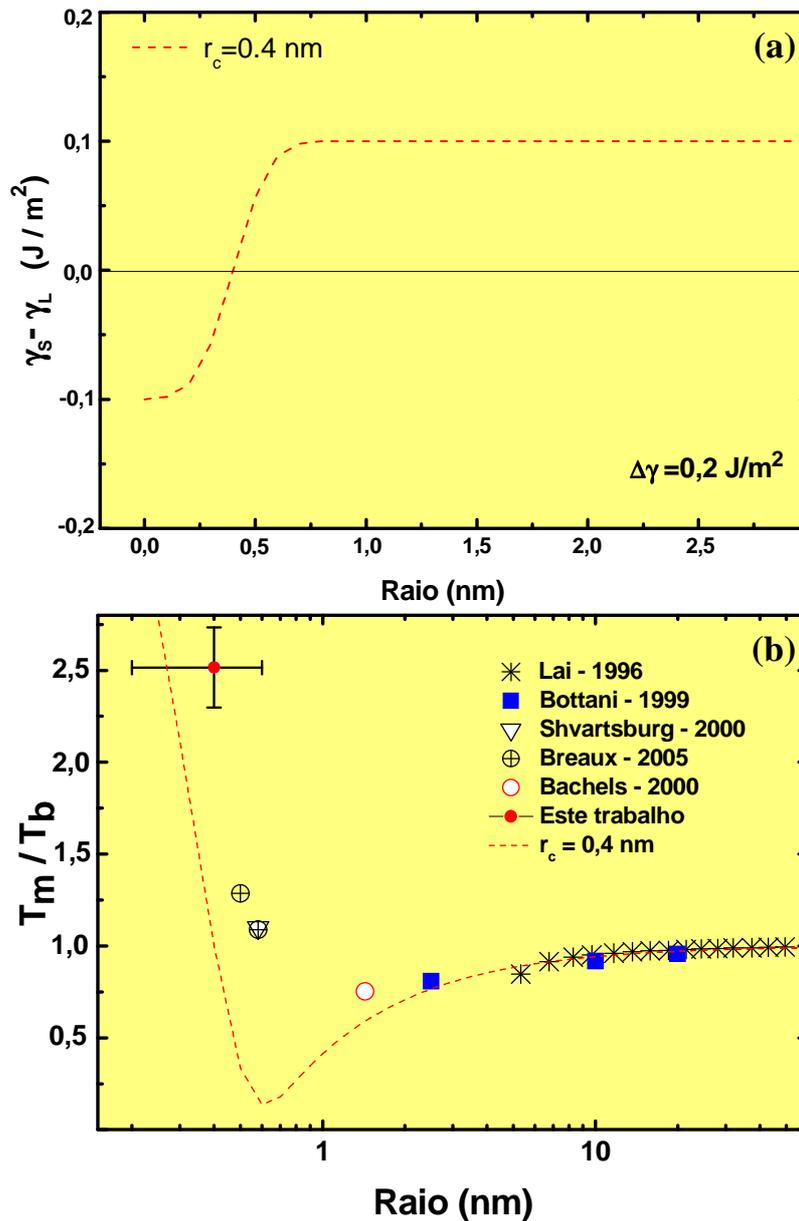


Figura 3.34: (a) Variação da diferença entre os valores de energia de interface das fases sólida e líquida do Sn com a matriz de SiO₂, como função do raio da partícula. (b) Valores encontrados na literatura para o ponto de fusão de precipitados de Sn de diferentes tamanhos, bem como as curvas a partir de equação 3.4, para raio crítico $r_c = 0,4$ nm.

3.2.4 Propriedades de luminescência

De acordo com os espectros de emissão de PL apresentados na figura 3.14, os centros de emissão possuem energias de emissão bem definidas e independentes da temperatura de tratamento térmico. Esses resultados concordam com outros existentes na literatura que reportam sobre a luminescência de camadas de SiO₂ implantadas [Lopes – 2005(a) e Rebohle – 2000, Kuiri - 2009]. A implantação iônica causa a formação de defeitos induzidos por irradiação e resulta na incorporação de impurezas na matriz do SiO₂. Enquanto a maioria dos defeitos induzidos recoze a relativamente baixas energias, os chamados centros deficientes em oxigênio (*Oxygen Deficient Centers- ODCs*) podem ser estáveis até 1100 °C e são em geral os causadores de resposta óptica na região espectral do azul-violeta, $240 \leq \lambda \leq 490 \text{ nm}$ ($2,5 \leq E \leq 5,0 \text{ eV}$).

A figura 3.32 apresenta as ligações da rede primitiva do SiO₂ [Fig. 3.32(a)] bem como os possíveis defeitos na matriz do óxido. Se uma ligação entre um átomo de O e um Si da rede do SiO₂ é rompida, forma-se o centro paramagnético E' ($\equiv \text{Si}\bullet$) [Fig. 3.32(b)], o qual não apresenta resposta luminescente. O centro E', pode se recombinar com outro defeito do mesmo tipo, formando o defeito denominado NOV (*neutral oxygen vacancy - NOV*) $\equiv \text{Si}-\text{Si}\equiv$ [Fig. 3.32(c)], o qual é diamagnético e possui resposta radiativa. Se além da primeira uma segunda ligação do Si é rompida, dá-se origem ao defeito conhecido como *two fold coordinated* (S_2^0) [Fig. 3.32(d)]. No caso de camadas de SiO₂ dopadas com Sn, o Si pode ser substituído dando origem a duas possíveis variações $\equiv \text{Si}-\text{Sn}\equiv$ e $\equiv \text{Sn}-\text{Sn}\equiv$ para NOV ou para o *two fold coordinated Sn* (Sn_2^0). Durante os processos de excitação e desexcitação ocorrem transições entre vários estados singletos (S_0, S_1, \dots) e tripletos (T_0, T_1, \dots), mas de acordo com a regra de Kasha, apenas o menor nível excitado para uma dada multiplicidade será eficiente emissor de radiação. Portanto, transições de mesma multiplicidade de spin, mas de energias diferentes, como a transição $S_2 \rightarrow S_1$, por exemplo, ocorrem via relaxação através de processos vibracionais que não apresentam característica radiativa. Já processos de relaxação do tipo $S_1 \rightarrow S_0$ e $T_1 \rightarrow S_0$ ocorrem via geração de radiação resultando em luminescência e a essas transições vem sendo atribuídas as emissões cujos picos são de $\approx 4,2$ ($\lambda \approx 295 \text{ nm}$) e $\approx 3,2 \text{ eV}$ ($\lambda \approx 387 \text{ nm}$) respectivamente [Rebohle – 2000 e referencias inclusas], bem como a $3,05 \text{ eV}$ ($\lambda \approx 406$). Nas medidas realizadas nos experimentos da seção 3.1.3 esses picos aparecem um pouco deslocados, a saber $4,16 \text{ eV}$ ($\lambda \approx 298 \text{ nm}$), $3,26 \text{ eV}$ ($\lambda \approx 380 \text{ nm}$) e $3,0 \text{ eV}$ ($\lambda \approx 413 \text{ nm}$). O pico que aparece nos espectros da figura 3.14 pode ser identificado com a banda de emissão a par-

tir de centros NOV do tipo $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ cuja emissão é de $\approx 2,7$ eV ($\lambda \approx 460$ nm) [Liao – 1996 e Tohmon - 1989]. Por fim, alguns estudos reportaram emissão a partir de precipitados de SnO_2 com energias de $\approx 3,9$ eV ($\lambda \approx 320$ nm) devido a efeitos de confinamento quântico [Kiuri – 2009, Salh – 2007, Calestani - 2005], uma vez que a largura de banda do SnO_2 massivo é de 3,6 eV que possui um raio de Bohr previsto de $\approx 2,5$ nm [Tagliente - 2009]. A existência de precipitados do tipo SnO_x principalmente na amostra como envelhecida não está descartada, e pode ser responsável por parte da intensidade de emissão observada à energia de 3,3 eV, uma vez que NOV presentes em SnO_2 criam uma impureza doadora 0,4 eV abaixo da banda de condução [Tagliente - 2009].

Em estudo desenvolvido no Lab. de Implantação Iônica – UFRGS [Lopes – 2005(b) e Lopes – 2003] observou-se que a resposta luminescente apresentada por camadas de SiO_2 implantadas com Ge ou Sn pode ser atribuída aos centros NOV que se formam tanto na interface precipitado/matriz quanto em regiões ao redor dos precipitados [Lopes - 2003]. Como a PL nesses sistemas é resultante de defeitos, constatou-se nesses estudos que a energia da emissão é independente do tamanho dos precipitados. Entretanto a intensidade da emissão varia dependendo do procedimento de tratamento térmico empregado, uma vez que o nanoestruturação de NPs dentro do SiO_2 varia drasticamente em função da temperatura de recozimento.

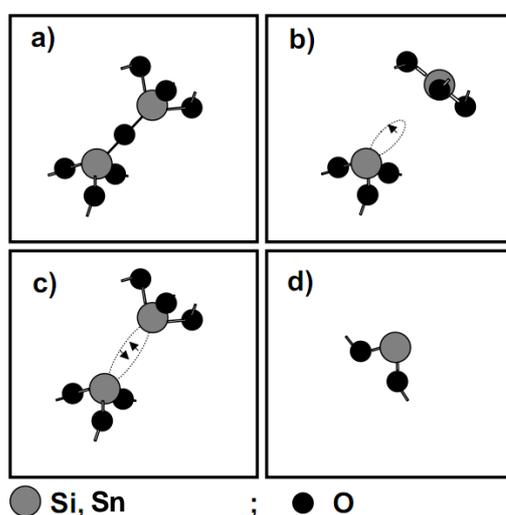


Figura 3.35: Estruturas existentes dentro do SiO_2 após a implantação iônica: (a) parte da rede do SiO_2 , (b) centro paramagnético E' , (c) centro NOV (*neutral oxygen vacancy*) e (d) *two fold coordinated atom* (Si_2^0 ou Sn_0^2). Extraído da Ref. [Lopes – 2005(a)].

Portanto, se a resposta luminescente é devida a defeitos do tipo NOV na região da interface precipitado/matriz e proximidades, o sistema que apresenta maior área total de interfa-

ce deve fornecer intensidade maior. Como previsto pela termodinâmica (anexo A), os processos de nucleação e crescimento de precipitados visam minimizar a energia livre de Gibbs reduzindo a área total de interface entre as NPs e o SiO₂. Logo, como o crescimento é evitado no sistema envelhecido, observa-se uma resposta luminescente superior nesse conjunto de amostras em relação às amostras recozidas diretamente em altas temperaturas onde partículas grandes aparecem principalmente na região central da camada de SiO₂. Mais ainda, devido a grande presença de soluto no entorno dos precipitados menores face ao já mencionado efeito Gibbs-Thomson resulta em uma maior concentração de Sn em soluto no entorno dos precipitados e portanto uma maior probabilidade de formação de centros NOV em comparação com as partículas grandes do sistema recozido diretamente. No sistema envelhecido dentro do intervalo de temperaturas $500 \leq T \leq 700$ °C onde muito pouco Sn se redistribuiu (Figs. 3.11 e 3.13) obtém-se, portanto uma resposta de PL muito semelhante. Já a 900 °C onde a redistribuição do Sn começa, a intensidade do sinal de PL começa a diminuir.

A resposta luminescente do sistema recozido diretamente indica uma diminuição gradativa da intensidade da emissão de PL, o que concorda diretamente com o crescimento de precipitados e sua relação inversa entre crescimento e área total de interface.

Em resumo, a resposta luminescente observada, é proveniente principalmente da formação de centros NOV ($\equiv\text{Si}-\text{Sn}\equiv$ e $\equiv\text{Sn}-\text{Sn}\equiv$) formados durante o processo de implantação de Sn e durante a evolução estrutural das NPs induzida pelo tratamento térmico na interface entre os precipitados e regiões próximas. Os resultados demonstram que o sistema envelhecido apresenta resposta luminescente superior ao recozido diretamente, logo esse sistema demonstra características interessantes para a produção de dispositivos optoeletrônicos [Rehoble - 2000].

3.2.5 Filmes de SiO₂/Si₃N₄ implantados com Sn

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos referentes aos experimentos de formação de ilhas de Sn em interfaces SiO₂/Si₃N₄. Serão apontados os possíveis mecanismos que levam a formação das ilhas na interface oxido/nitreto a partir dos dados obtidos nos experimentos de crescimento em recozimentos longos, bem como a partir da aplicação de diferentes taxas de resfriamento.

Como demonstrado nos perfis de concentração obtidos por RBS (Figs. 3.16, 3.18 e 3.22) após o recozimento uma grande fração do Sn redistribuiu para a região da interface. Diferente do que foi observado para a interface SiO₂/Si, nesse caso o pico de concentração

proveniente do Sn nas ilhas está a ≈ 10 nm (Figs. 3.16 e 3.18) a frente da posição da interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. Esses dados de RBS concordam com as imagens de TEM que mostram que o sistema de ilhas não se formou no plano da interface como no caso citado acima, mas sim sobre o plano da interface. Portanto, o centro de massa das ilhas encontra-se alguns nanômetros antes da interface SiO_2/Si como indicado pelo RBS.

Os resultados dispostos na figura 3.20 para o experimento de crescimento mostram que o sistema de ilhas de β -Sn formadas na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ crescem. O diâmetro médio do sistema de ilhas evoluiu de 8,8 nm (T_0) até 10,1 nm (T_{20}) no intervalo de 20 h, para uma mesma taxa de resfriamento. Esse crescimento equivale a um aumento no volume de ≈ 50 % e concorda bem com o decréscimo em ≈ 50 % observado na densidade de ilhas, como esperado para um sistema onde ocorre o crescimento competitivo tendo a quantidade de soluto conservada (Fig. 3.18). Já o estudo envolvendo a aplicação de diferentes taxas de resfriamento (Figs. 3.22 e 3.23) demonstrou que não só não se observa uma redistribuição do Sn conforme o sistema resfria lenta ou rapidamente, mas também não foi observada nenhuma alteração no sistema de ilhas observado.

A partir dos resultados obtidos nos experimentos de crescimento e taxa de resfriamento pode-se supor o seguinte mecanismo para a formação das ilhas na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. O Sn que chega a região da interface óxido/nitreto é barrado nessa região. Conforme matéria se acumula nessa região, a saturação de Sn aumenta atingindo um ponto em que a formação de partículas começa gerando as ilhas esféricas observadas. As ilhas são esféricas porque nesse caso não existe um plano preferencial que minimiza a energia de interface entre partícula e substrato uma vez que ambos os materiais da interface são amorfos. Além disso, como as ilhas apenas tangenciam a interface com o nitreto conclui-se que existe aí um fator químico, ou seja, o Sn na interface da partícula pode formar estruturas coerentes (sem ligações quebradas) de menor energia ao ligar-se com o oxigênio e não com o nitrogênio. De fato análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) demonstraram que em filmes de Si_3N_4 com NPs de β -Sn embebidas depositados pela técnica de ablação iônica (*sputtering*) o Sn está preferencialmente ligado com o Si [Huang - 2009]. O Sn forma pelo menos três tipos de óxido (SnO , SnO_2 , Sn_3O_4) [Lide - 2005] e, portanto observa-se que o Sn mantém um certo grau de correlação mesmo após recozimento em alta temperatura [Spiga - 2003]. Logo o Sn tem como preferência ligar-se aos átomos de O ou Si sobre os de N. Desse modo visando minimizar sua energia de interface as ilhas de β -Sn na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ formam a menor área possível de interface com o nitreto de silício.

Do ponto de vista de tecnologia de memórias de porta flutuante [Nakajima - 1997] esse sistema é bastante interessante, pois além de associar processos rotineiros da tecnologia de semicondutores como implantação iônica, ainda fornece um sistema de partículas equidistantes da interface, estáveis termicamente e passível de ajustar o tamanho dos precipitados pela aplicação de tratamentos térmicos prolongados. Assim o tempo necessário para escrever ou apagar um bit de informação é o mesmo para todas as ilhas. Além disso, esse sistema é interessante por se tratar da formação de ilhas metálicas apresentando ainda resposta óptica não linear, tornando possível a aplicação desse sistema na construção de dispositivos ópticos [Mayer - 2005].

3.3 Conclusões

A técnica de implantação iônica aplicada a camadas de SiO₂/Si resultou na formação de nano-ilhas epitaxiais de β-Sn na superfície da matriz de Si. Essas ilhas apresentam bases quadradas e a formação de domos para dentro e/ou fora do Si para tamanhos menores que 10 nm. No entanto quando as ilhas alcançam diâmetros da ordem de 20 nm apresentam formas lenticulares e suas bases não mais são quadradas.

Uma análise dos fluxos de Sn nesse sistema indica que as ilhas se formar na interface SiO₂/Si devido ao acúmulo de Sn nessa região junto a um processo de segregação durante o resfriamento. Isso ocorre porque difusão através do plano da interface SiO₂/Si não é suficiente para escoar o fluxo de Sn que alcança a interface durante o recozimento.

Através do acréscimo de uma etapa de recozimento de longa duração a baixa temperatura é possível influenciar o processo de difusão e formação de partículas na interface, resultando inclusive na total remoção do Sn de dentro do filme de SiO₂. Ao variar a temperatura dessa etapa de envelhecimento sobre a amostra é possível variar a fração de Sn retida na interface de ≈ 18 até ≈ 48 % da fluência total implantada, portanto modificando a distribuição de tamanhos das partículas. Isso se dá devido a um processo de formação de pequenos aglomerados de Sn e/ou SnO_x cuja estabilidade térmica supera a do Sn metálico. Essa estabilidade pode estar associada a um fenômeno tipicamente nano onde uma mudança no caráter da ligação Sn-Sn e Sn-SiO₂ dentro dos precipitados e na interface com a camada de sílica. Essa mudança ocorre para um certo tamanho crítico onde a diferença entre as energias de interface das fases sólida e líquidas ($\Delta\gamma = \gamma^{LS} - \gamma^{SS}$) favorece um aumento no ponto de fusão.

O sistema de ilhas formadas na interface óxido/nitreto apresentou características de crescimento competitivo. Além disso, as ilhas apresentaram alta estabilidade térmica quando

expostas a um segundo tratamento térmico em alta temperatura, uma vez que nenhuma alteração no sistema de ilhas foi observada. Mais ainda, foi demonstrado que a distância do sistema de ilhas para o substrato de Si pode ser ajustada pela escolha da espessura do filme de nitreto, porque o sistema de ilhas se forma sobre o plano da interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$.

Capítulo 4

Filmes de SiO₂/Si(100) e SiO₂/Si(111) implantados com Pb

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados para os filmes de SiO₂(150 nm)/Si(100), SiO₂(200 nm)/Si(100) e SiO₂(180 nm)/Si(111) crescidos termicamente sobre Si e implantados com Pb. A formação de ilhas de Pb em interfaces SiO₂/c-Si foi estudada em função do tempo de recozimento a temperatura de 1100 °C em fluxo de N₂ (0,5 L/m) por 0,5, 1,5, 3,0 e 6,0 h enquanto as crescidas sobre Si(111) foram tratadas termicamente em vácuo por 0,5, 1,5, 6,0 e 12,0 h. Também foi estudada a influência do aumento da fluência e energia de implantação na formação de ilhas em interfaces SiO₂(150 nm)/Si(100). As amostras foram implantadas com fluências de 1,0 e 2,0×10¹⁶ cm⁻² íons de Pb. Os filmes implantados com fluências $\Phi = 1,0 \times 10^{16}$ cm⁻² serão tratados nesse capítulo como camadas implantadas com baixa fluência, enquanto o experimento com fluências superiores ($\Phi = 2,0 \times 10^{16}$ cm⁻²) serão chamados de alta fluência. Os resultados obtidos serão discutidos considerando os processos atômicos que levam à formação de ilhas nas interfaces estudadas bem como através das propriedades termodinâmicas de equilíbrio do sistema Pb-Si. A exemplo do Sn será também estudado o efeito do acréscimo de uma etapa de envelhecimento anterior ao recozimento em alta temperatura em filmes de SiO₂(200 nm)/Si(100) implantados com baixa fluência ($\Phi = 0,5 \times 10^{16}$ cm⁻²). Os resultados referentes ao envelhecimento serão discutidos com base na formação de pequenos aglomerados cujas propriedades térmicas diferem das do Pb massivo.

4.1 Resultados

4.1.1 Pb implantado em filmes de SiO₂/Si(100) – Fluência baixa

A evolução térmica observada para as camadas de 150 nm de SiO₂ crescidas sobre Si, e implantadas com 1×10¹⁶ cm⁻² íons de Pb a 200 keV está representada na figura 4.1. Ela contém os perfis de concentração de Pb obtidos por RBS após a implantação bem como para as amostras recozidas em N₂ a 1100 °C, por 0,5, 1,5, 3,0 e 6,0 h. Após a implantação todo o Pb encontra-se dentro da camada de SiO₂ exibindo um pico de concentração à 75 nm de profundidade. Como observado no capítulo anterior para os filmes implantados com Sn, após os tratamentos térmicos a redistribuição dos átomos dentro da camada de óxido resulta no acú-

muldo de matéria na interface e perda por evaporação pela superfície do filme. Para o Pb entretanto, o efeito de evaporação nas camadas implantadas a partir das NPs formadas dentro do SiO_2 é mais pronunciado. Após 0,5 h, $\approx 70\%$ (quadrados) do total implantado permaneceu na posição original do pico de concentração do perfil da amostra como implantada, enquanto $\approx 13\%$ se acumulou na interface SiO_2/Si . Os restantes 17% deixaram o óxido via difusão pela superfície durante o recozimento. Ao final de 6,0 h, não foi detectada a presença de átomos de Pb no interior da camada, portanto o processo de perda pela superfície nas amostras implantadas com Pb é mais acelerado do que no caso do Sn. Já a fração retida na interface SiO_2/Si se manteve em $\approx 10\%$ no período entre 0,5 h e 3,0 (Tab. 4.1). Já o filme recozido por 6,0 h exibe um aumento significativo da fração na interface chegando a $\approx 19\%$. Portanto, enquanto a fração de Pb retida dentro do filme de SiO_2 decresce a fração transferida para a interface SiO_2/Si permanece constante e inclusive aumenta para 6,0 h.

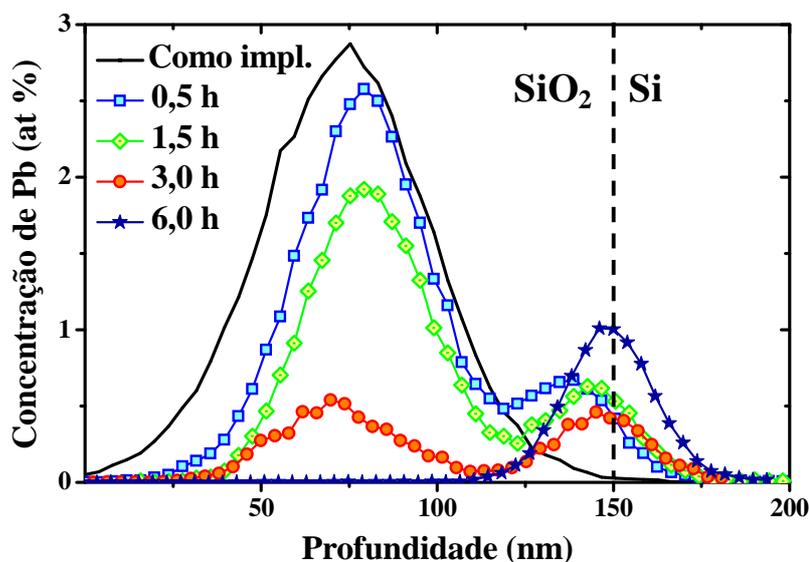


Figura 4.1: Perfis de concentração dos átomos de Pb, obtidos por análises de RBS, para os casos como implantado (linha), tratados termicamente durante 0,5 (quadrados), 1,5 (losangos), 3,0 (círculos) e 6,0 h (estrelas) a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ em ambiente de N_2 .

A figura 4.2 apresenta uma visão geral obtida por TEM da camada de SiO_2 (150 nm) após tratamento térmico durante 3,0 e 6,0 h. Independente do tempo de recozimento, a temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ é suficiente para acelerar a difusão dos átomos em direção à interface SiO_2/Si e o conseqüente acúmulo de Pb nessa região. Como observado nas amostras implantadas com Sn, esse acúmulo resulta na formação de uma densa camada de ilhas nessa região [Fig. 4.2(a)].

Tabela 4.1: Frações atômicas de Pb retidas nos filmes após tratamentos térmicos por 0,5 h, 1,5 h, 3,0 h e 6,0 h conforme obtido por RBS.

Tempo (h)	Fração de Sn retida no óxido (%)	Fração de Sn retida na interface (%)	Total retido (%)
0,5	72	10	82
1,5	50	11	61
3,0	13	9	22
6,0	0	19	19

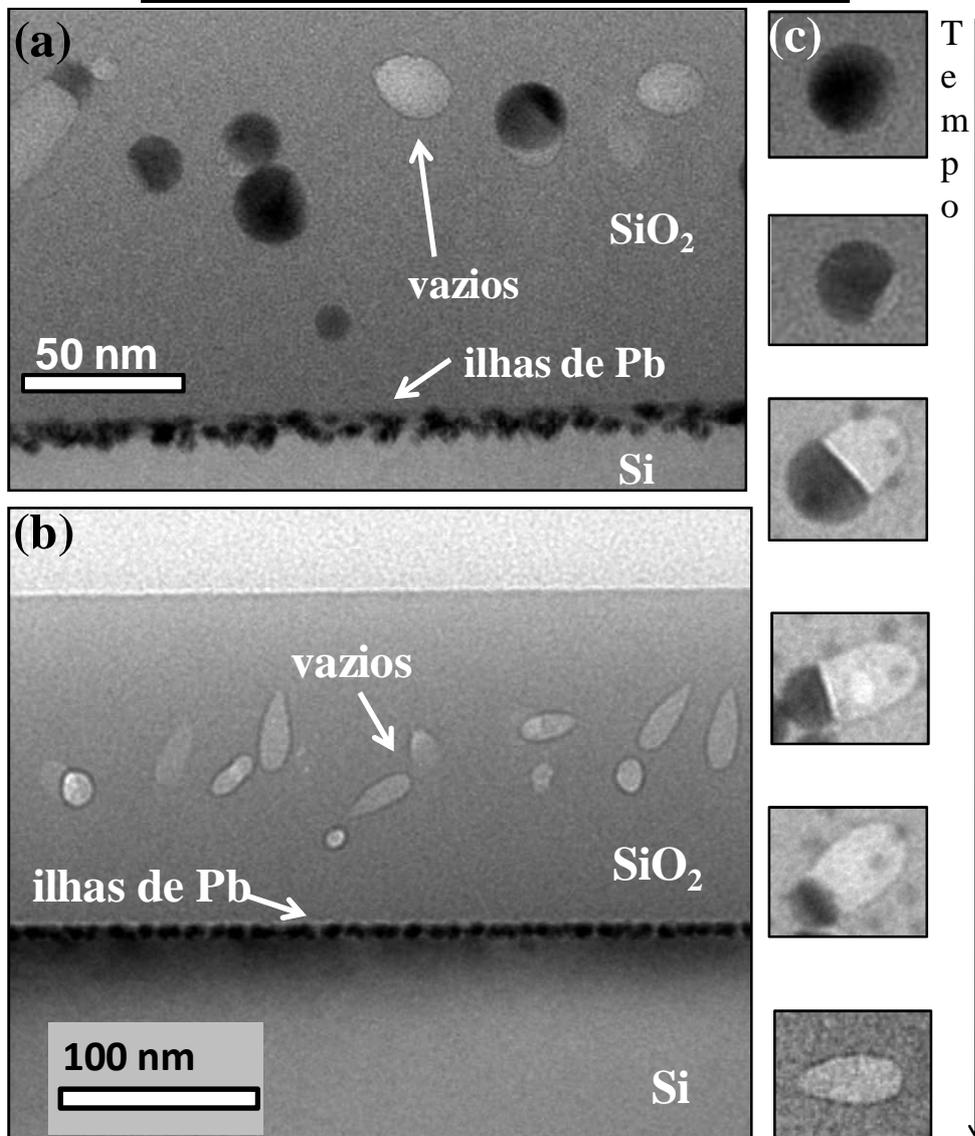


Figura 4.2: Imagens de TEM em seção transversal mostrando a formação de ilhas de Pb no SiO₂ e na interface SiO₂/Si para a amostra tratada termicamente em N₂ a 1100 °C por (a) 3,0 e (b) 6,0 h. (c) Esquema da evolução do processo de dissolução de uma partícula de Pb como função do tempo de recozimento.

Nota-se na figura 4.2(b) que a total depleção dos átomos de Pb no espectro obtido para a amostra recozida por 6,0 h (ver figura 4.1) está associada a formação de vazios dentro da camada de óxido. Esses vazios estão relacionados à presença prévia de NPs que se dissolveram com o tempo liberando Pb em soluto dentro da camada de SiO₂, esse soluto então difunde resultando em perdas pela superfície e acúmulo na interface. A figura 4.2(c) apresenta uma sequência de imagens demonstrando a evolução do processo de dissolução a partir de imagens de precipitados em diferentes fases de dissolução dentro do SiO₂. Uma partícula originalmente esférica ao perder Pb começa a se deformar sempre exibindo uma superfície plana com o vazio formado e redonda na interface com o SiO₂. Por fim um vazio com a forma de uma gota é deixado no SiO₂.

As amostras submetidas a diferentes tempos de recozimento apresentam características morfológicas semelhantes e mesma fase cristalina. Contudo, foi observada assim como para o Sn, uma tendência das ilhas de se enterrarem no substrato de Si. Quanto maior o tempo de recozimento maior a penetração no Si. A figura 4.3 apresenta imagens de TEM de alta resolução mostrando as mudanças observadas nas amostras recozidas por 0,5, 3,0 e 6,0 h. Destaca-se na figura 4.3(c), para amostra recozida durante 6,0 h que a parte da ilha de Pb penetrando o Si tem um formato de ponta de diamante. Esses resultados demonstram mais uma diferença com relação ao sistema de partículas de Sn na interface SiO₂/Si. Enquanto o Sn tende a formar domos tanto no início quando as ilhas de Sn estão voltadas para o óxido [Fig. 3.3(a)] quanto após estarem embebidas no substrato formando domos dentro do Si [Fig. 3.3(c)]. As ilhas de Pb evoluem com o passar do tempo de maneira a mudar de uma forma de domo no óxido para a de uma pirâmide voltada para o substrato. Essas pirâmides são formadas pelos quatro planos (111) do Si, inclinados $\approx 55^\circ$ em relação ao plano (100) da superfície do Si.

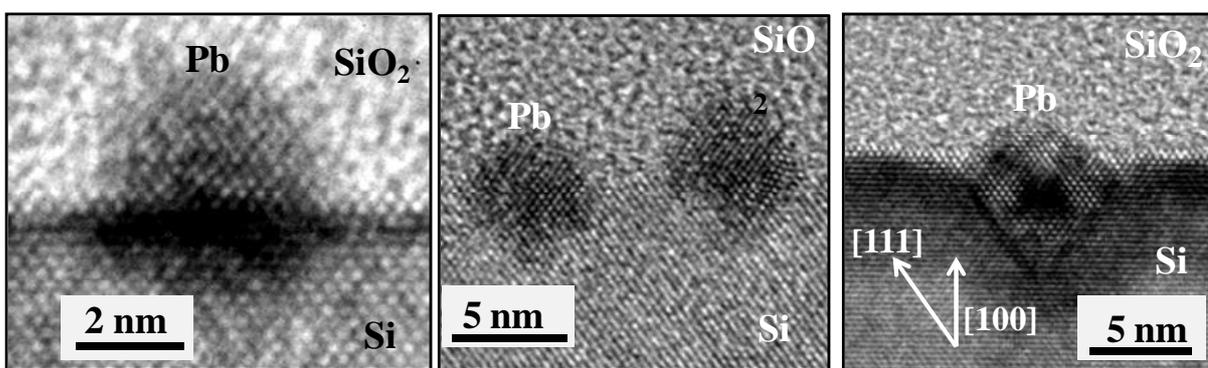


Figura 4.3: Imagens TEM em alta resolução das ilhas de Pb formadas após tratamentos térmicos em N₂ a 1100 °C por (a) 0,5, (b) 3,0 e (c) 6,0 h.

A densidade de partículas formadas na interface foi determinada com o auxílio de imagens TEM em geometria planar. Os resultados obtidos a partir da amostra recozida durante 3,0 h

estão dispostos na figura 4.4(a). A imagem na figura revela a presença de uma coleção de ilhas com bases quadradas com largura média $\langle l \rangle \approx 5,4$ nm (aresta do quadrado) e desvio da média $\sigma = 0,7$ nm. É interessante notar nesse ponto mais uma diferença com relação ao Sn. As ilhas de Pb aqui mostradas possuem todas a mesma orientação e não múltiplas orientações como observado para o Sn (Figs. 3.4, 3.5 e 3.9). Da amostra recozida durante 3,0 h também foi obtido o padrão de difração inserido na figura 4.4(a). Os pontos mais claros são referentes às reflexões originadas a partir do Si. Os pequenos pontos extras indexados na figura, são referentes às ilhas de Pb crescidas epitaxialmente sobre o substrato que estão alinhadas com o eixo de zona [100] do Si. Tal como observado na imagem em visão planar apenas uma orientação é observada para as partículas de Pb. As distribuições em tamanho obtidas de uma série de imagens estão dispostas na figura 4.4. Elas demonstram que o tamanho médio das ilhas permanece constante em $\approx 5,0$ nm no intervalo $0,5 \leq t \leq 3,0$. Assim como no RBS que detectou uma presença maior de Pb na interface SiO₂/Si, para 6,0 h a distribuição exhibe um aumento pronunciado na largura média da distribuição ($\langle l \rangle = 7,2$ nm). A densidade de ilhas formadas na interface para as camadas recozidas por 0,5 [Fig. 4.4(b)], 3,0 [Fig. 4.4(d)] e 6,0 h [Fig. 4.4(e)] obtida por observação em visão planar permaneceu constante em $\approx 4,2 \times 10^{11}$ cm⁻². A exceção foi a camada recozida por 1,5 h onde a densidade aumentou ($5,0 \times 10^{11}$ cm⁻²) embora o tamanho médio $\langle l \rangle \approx 4,9$ nm seja o menor dos observados. A distância média típica entre primeiros vizinhos desse sistema produzido em baixa fluência é de 17,0 nm com desvio da média de 5,0 nm.

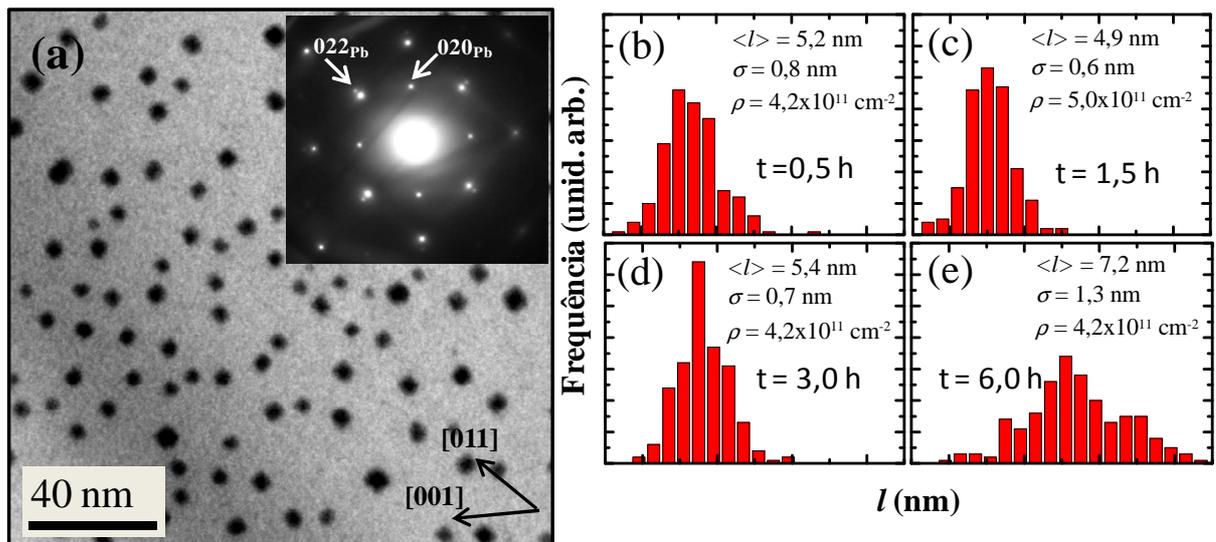


Figura 4.4: (a) Imagem TEM em geometria planar, evidenciando as ilhas de Pb formadas na interface SiO₂/Si após recozimento em N₂ a 1100 °C por 3,0 h. A imagem foi obtida sob condição de difração próxima ao eixo [100]_{Si}. A mesma amostra foi utilizada para obter o padrão de difração inserido no item (a) que contém a indexação dos pontos de difração do Pb. As distribuições em tamanho foram obtidas a partir de observações TEM em visão planar das amostras recozidas por (b) 0,5, (c) 1,5, (d) 3,0 e (e) 6,0 h.

A figura 4.5 apresenta um resumo dos dados presentes nas figuras 4.1 e 4.4. A evolução em tamanhos bem como a fração de Pb retida na interface são dispostos como função do tempo de recozimento. A figura demonstra a relação entre a fração retida e os tamanhos das NPs. Enquanto a fração se mantém no entorno de 10 % do total implantado, $\approx 1,0 \times 10^{15}$ át./cm² a largura média se mantém próxima a 5,0 nm. O acréscimo de matéria observado para a camada recozida por 6,0 h ocorre concomitante ao aumento nos tamanhos médios, no entanto a densidade não se alterou. Esses resultados demonstram que os tamanhos das ilhas são governados principalmente pela quantidade de matéria transferida. Esse comportamento é inconsistente com o descrito pela teoria de crescimento competitivo (ver anexo A), uma vez que os tamanhos dependem somente da fração transferida para a interface e não do tempo de recozimento.

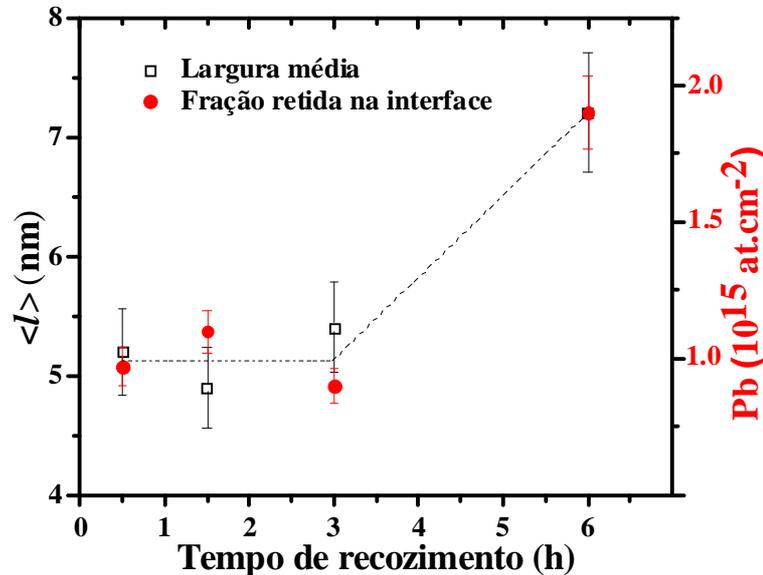


Figura 4.5: Evolução em tamanhos e da fração retida na interface SiO₂/Si como função do tempo de recozimento.

Em resumo, camadas implantadas com $\Phi = 1 \times 10^{16}$ cm⁻² sob a influência de tratamento térmico a 1100 °C em N₂ apresentaram transferência e retenção de cerca de 10 % do total implantado na região da interface SiO₂/Si. Ao aumentar o tempo de recozimento, essa quantidade na interface se mantém até 3,0 h crescendo para ≈ 20 % após 6,0 h enquanto o interior da camada de SiO₂ ficou completamente livre de Pb. Uma inspeção detalhada da região da interface demonstrou que ao aumentar o tempo de recozimento as ilhas formadas na interface tendem a se enterrar dentro do SiO₂ formando estruturas específicas exibindo geometrias com simetria octaédrica (semi piramidal) formando interfaces com os planos [111] da matriz de Si. Uma análise da quantidade retida na interface em conjunção com a evolução em tamanhos

como função do tempo de recozimento evidencia que as ilhas na interface não ostentam crescimento competitivo. Os resultados, no entanto indicam que a fração retida na interface influencia mais fortemente as estruturas formadas nessa região do que o tempo de recozimento.

4.1.2 Envelhecimento em baixas temperaturas

Filmes de $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ com ≈ 200 nm de espessura foram implantados com $\Phi = 0,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ íons de Pb com um potencial de aceleração de 300 kV. Os filmes foram então submetidos a dois tipos de processamentos térmicos pós-implantação. Um conjunto foi submetido a recozimento direto em vácuo a 1100°C por 1,0 h, enquanto outro foi envelhecido por 100 h a $\approx 200^\circ\text{C}$ em ar para então ser recozido em vácuo a 1100°C por 1,0 h. A figura 4.6 exibe os perfis de concentração obtidos por RBS do filme apenas implantado e outro após recozimento direto por 1,0 h a 1100°C em vácuo, sobrepostos a uma micrografia do filme recozido. O filme implantado apresenta um perfil gaussiano com pico de concentração de $\approx 1,2$ at. % de Pb localizado a 100 nm da superfície do filme de SiO_2 . Para a amostra recozida por 1,0 h, observa-se uma grande redistribuição atômica do Pb resultando na formação de um segundo pico de concentração na interface com área equivalente a uma fração de 10 % do total implantado.

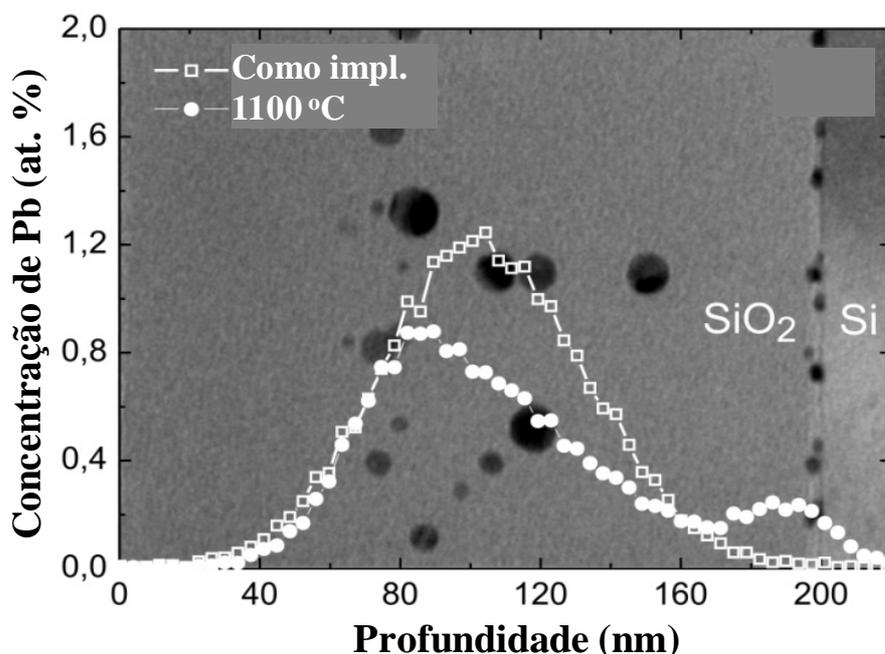


Figura 4.6: Perfis de concentração obtidos por RBS dos filmes como implantado e após recozimento por 1,0 h em vácuo a 1100°C . Os perfis estão sobrepostos a uma micrografia de TEM levemente inclinada do eixo [011] de maneira a evitar um contraste de difração forte a partir do substrato de Si.

Uma fração equivalente a 70 % do Pb implantado permaneceu em sua posição original, enquanto 20 % foi perdido por evaporação pela superfície. Uma inspeção das estruturas formadas dentro do filme revelou a presença de NPs de Pb com diâmetros de até 15 nm enquanto na interface SiO₂/Si se identificou partículas menores com uma distribuição em tamanhos caracterizada por uma largura média $\langle l \rangle \approx 5,3$ nm com $\sigma_l \approx 0,6$ nm.

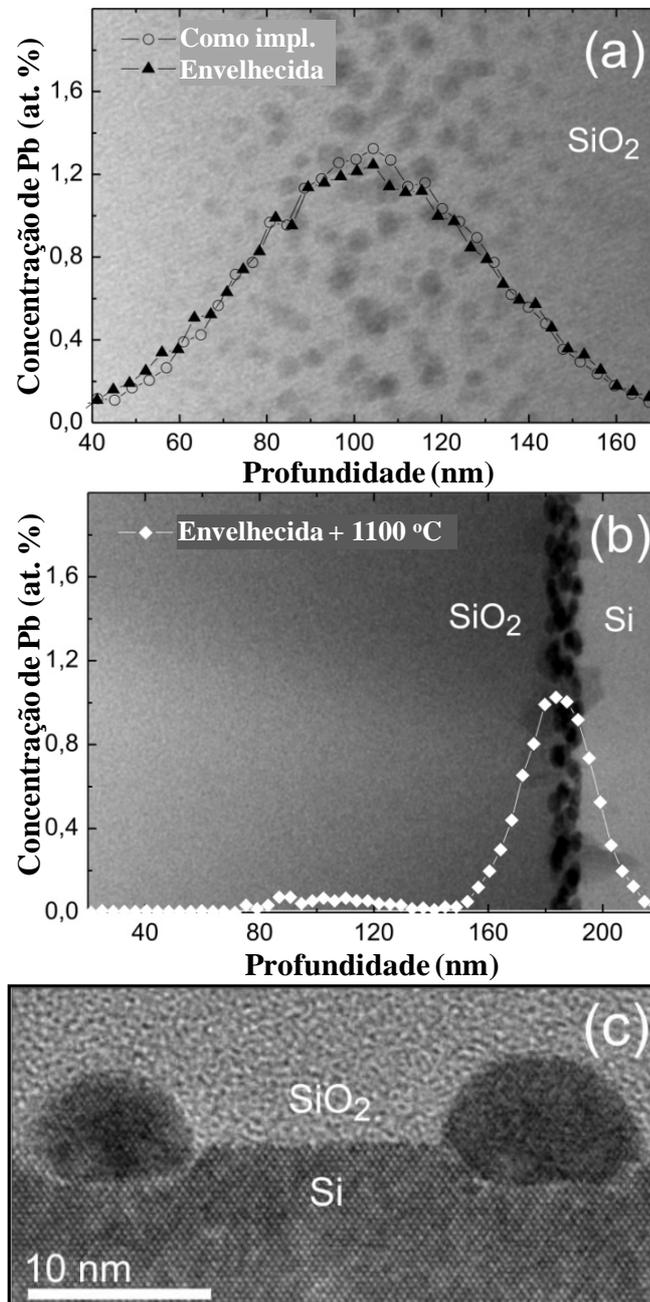


Figura 4.7: (a) Perfis de concentração obtidos por RBS para os filmes como implantado e envelhecido por 100 h a 200 °C. Ao fundo, micrografia da amostra envelhecida. (b) Perfil de concentração do filme envelhecido depois de recozido por 1100 °C em vácuo durante 1,0 h, sobre a micrografia correspondente ao filme. A imagem mostra a região da interface inclinada 8° com respeito ao eixo [011] resultando em uma visão em perspectiva das ilhas. (c) Alta resolução das ilhas formadas após as duas etapas de recozimento. Nota-se a geometria composta de uma calota esférica sobre um trapezoide embebido no Si.

A figura 4.7 apresenta os efeitos da etapa de envelhecimento sobre a evolução dos filmes após subsequente recozimento. Os perfis de concentração da camada de SiO₂/Si como implantada e após envelhecimento são aproximadamente idênticos. Uma investigação por TEM do filme após envelhecimento revelou, no entanto a presença de uma distribuição de precipitados dispersos na região correspondente ao perfil de concentração [Fig. 4.7(a)]. A distribuição de partículas tem como características um diâmetro médio $\langle D \rangle \approx 4,2$ nm com uma dispersão em diâmetro $\sigma_D \approx 0,8$ nm. Após o recozimento, a 1100 °C o perfil de concentração [Fig. 4.7(b)] demonstra que praticamente todo o Pb previamente no centro do filme redistribuiu-se tanto em direção à superfície como em direção à interface SiO₂/Si. A fração que migra em direção à interface resulta no acúmulo de ≈ 38 % do Pb na região da interface enquanto a região central do filme que estava repleta de pequenos precipitados agora parece ter recuperado o seu estado original anterior à implantação. A fração retida na interface SiO₂/Si, cerca de $1,9 \times 10^{15}$ cm⁻² átomos de Pb, rende a formação de uma densa camada de partículas na região. Note que essa quantidade é a mesma do caso implantado com o dobro da fluência, mas sem envelhecimento (seção 4.1.1). A investigação detalhada dessa região demonstrou que nesse caso as ilhas apresentam uma geometria diferente. A parte da ilha dentro do SiO₂ exibe uma forma de calota esférica enquanto a parte dentro do Si aparenta a forma de uma trapezoide [Fig. 4.7(c)].

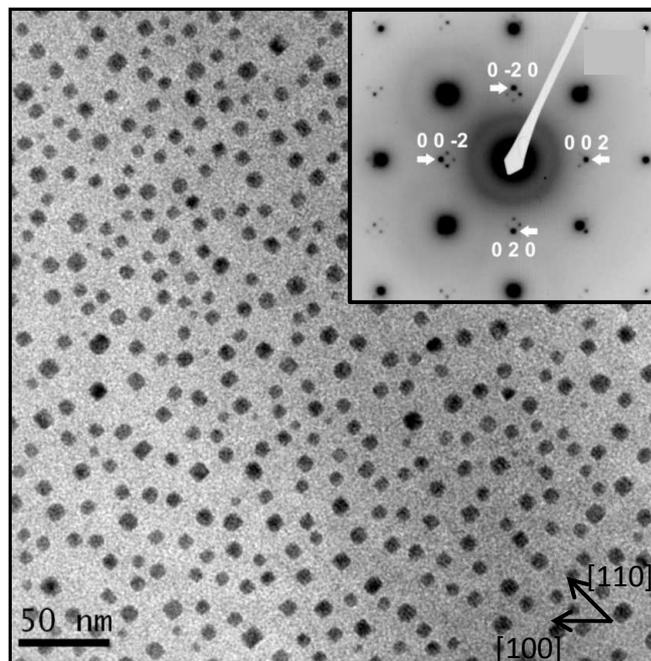


Figura 4.8: Micrografia planar apresentando um arranjo característico das ilhas na interface SiO₂/Si. Note que as laterais das ilhas estão alinhadas com as direções [110] do Si. A inserção mostra um padrão de área selecionada obtido ao longo da direção [100] do Si. O padrão aparece girado 45° em relação à imagem em visão planar, onde as reflexões mais fortes correspondem à estrutura tipo diamante do Si. As direções indexadas correspondem aos planos (002) da estrutura metálica C.F.C. do Pb. As reflexões mais fracas correspondem a difrações duplas a partir das ilhas de Pb.

A figura 4.8 mostra uma micrografia em visão planar das ilhas formadas na interface SiO₂/Si após envelhecimento e recozimento. A visão planar demonstra que os trapezoides embebidos no Si possuem base quadrada. A densidade de ilhas por unidade de área alcançou $4,3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ resultando em uma distância entre primeiros vizinhos de $\approx 15,0 \text{ nm}$ com dispersão de $\approx 3,0 \text{ nm}$. O padrão de difração inserido na figura 4.8 evidenciou a formação de ilhas epitaxiais sobre o Si, cuja fase corresponde a do Pb metálico tal como no caso em que as ilhas formam pirâmides embebidas ao Si (seção 4.1.1).

Em resumo, nesta seção foram estudados os efeitos do envelhecimento. Os resultados evidenciam uma drástica mudança de comportamento nos filmes submetidos a envelhecimento em baixas temperaturas antes do recozimento em alta temperatura, frente aos filmes recozidos diretamente. O recozimento em alta temperatura após o envelhecimento demonstrou ser uma eficiente forma de transferir o Pb a partir da região central do filme de SiO₂ em direção a interface óxido/substrato rendendo a formação de ilhas apresentando geometrias compostas por uma parte semi esférica dentro do SiO₂ enquanto a parte embebida ao Si possui a forma de um trapezoide de base quadrada.

4.1.3 Pb implantado em filmes de SiO₂/Si(100) – Fluência alta

Para obter um melhor entendimento da influência da fração de Pb transferida para a interface sobre a estruturação de ilhas, amostras foram implantadas com energias e fluências maiores resultando em uma concentração maior de Pb em regiões mais próximas da interface SiO₂(150 nm)/Si(100).

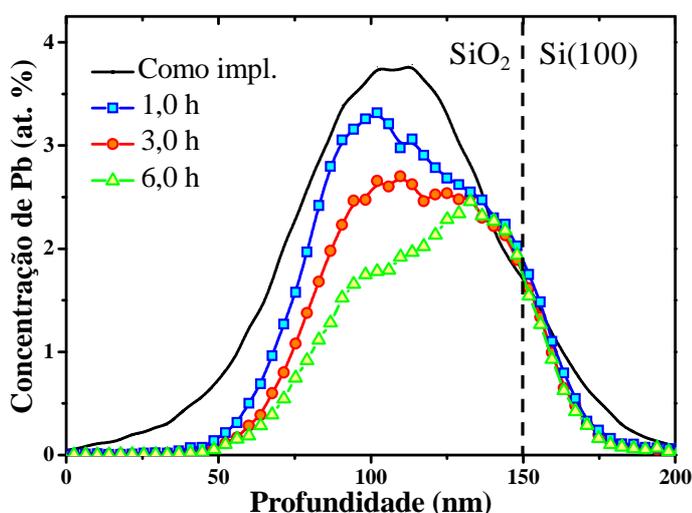


Figura 4.9: Perfis de concentração dos átomos de Pb, obtidos por análises de RBS, para os casos como implantado (linha), tratados termicamente durante 1,0 (quadrados), 3,0 (círculos) e 6,0 (triângulos) a 1100 °C em vácuo.

A figura 4.9 apresenta os perfis de concentração das camadas de SiO₂/Si implantadas com $\Phi = 2,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e recozidas em vácuo ($P < 2,0 \times 10^{-6} \text{ mbar}$) por 1,0, 3,0 e 6,0 h. Dadas a altura e proximidade do pico de concentração à interface SiO₂/Si na amostra como implantada (curva sólida) observa-se a formação de um ombro no perfil em direção a profundidade de 150 nm correspondente a posição da interface após recozimento por 1,0 h (quadrados). Como no exemplo do experimento em baixa fluência observa-se a perda crescente de Pb em função do tempo de recozimento, embora o ombro localizado a aproximadamente 150 nm de profundidade não se altera mesmo após 6,0 h. Uma avaliação das áreas totais dos perfis após 1,0, 3,0 e 6,0 h de recozimento demonstrou que frações correspondentes a 80, 65 e 54 % respectivamente do total implantado permanecem dentro das camadas, sendo que $\approx 29 \%$ do total implantado encontra-se na região próxima a interface SiO₂/Si.

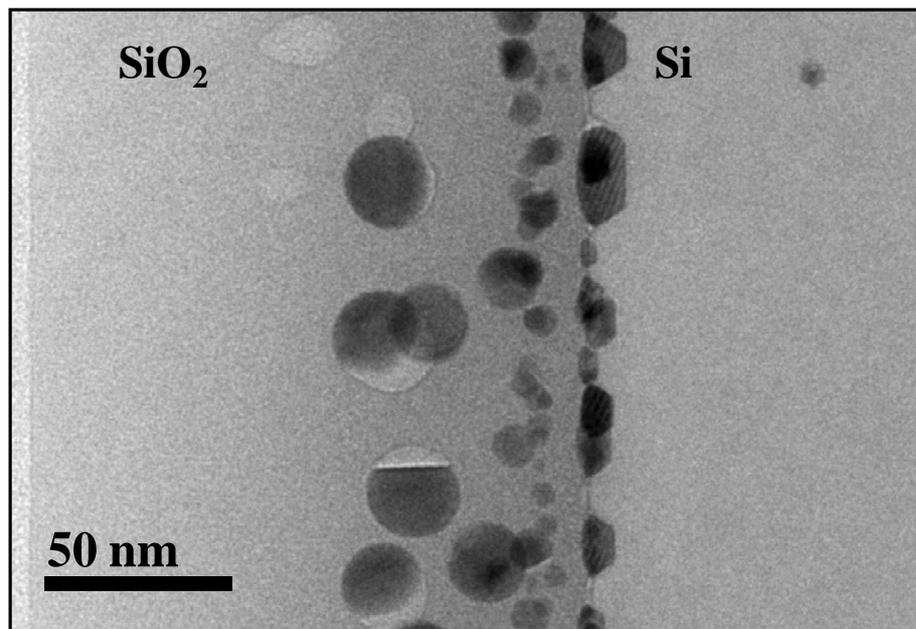


Figura 4.10: Imagem de TEM em seção transversal mostrando a formação de ilhas de Pb no SiO₂ e na interface SiO₂/Si para a amostra tratada termicamente a 1100 °C por 3,0 h em vácuo.

A figura 4.10 apresenta uma imagem TEM em seção transversal evidenciando as estruturas formadas dentro da camada de SiO₂ bem como na região da interface SiO₂/Si após tratamento térmico por 3,0 h. Como esperado, a redução observada na região central da camada de SiO₂ após 3,0 h de recozimento se traduz na existência de vazios dentro da camada com a já mencionada geometria em forma de gota em meio a partículas grandes com diâmetros de até 25 nm. Próximo à interface uma segunda banda de partículas menores com diâmetros no entorno de 8,2 nm. Na interface observa-se a formação de partículas parcialmente embebidas no substrato de Si [Fig. 4.10]. A parcela da ilha dentro do SiO₂ exibe uma geometria de calota

esférica comum a estruturas formadas dentro do SiO₂. A parcela embebida no Si exibe uma geometria trapezoidal delimitada lateralmente por quatro interfaces com os planos [111] do Si. Além das estruturas dentro do SiO₂ e na região da interface, alguns precipitados de Pb podem ser observados dentro do Si como consequência do perfil de implantação que adentra o substrato. Um exemplar desse tipo de estrutura aparece na figura 4.10 dentro do substrato de Si.

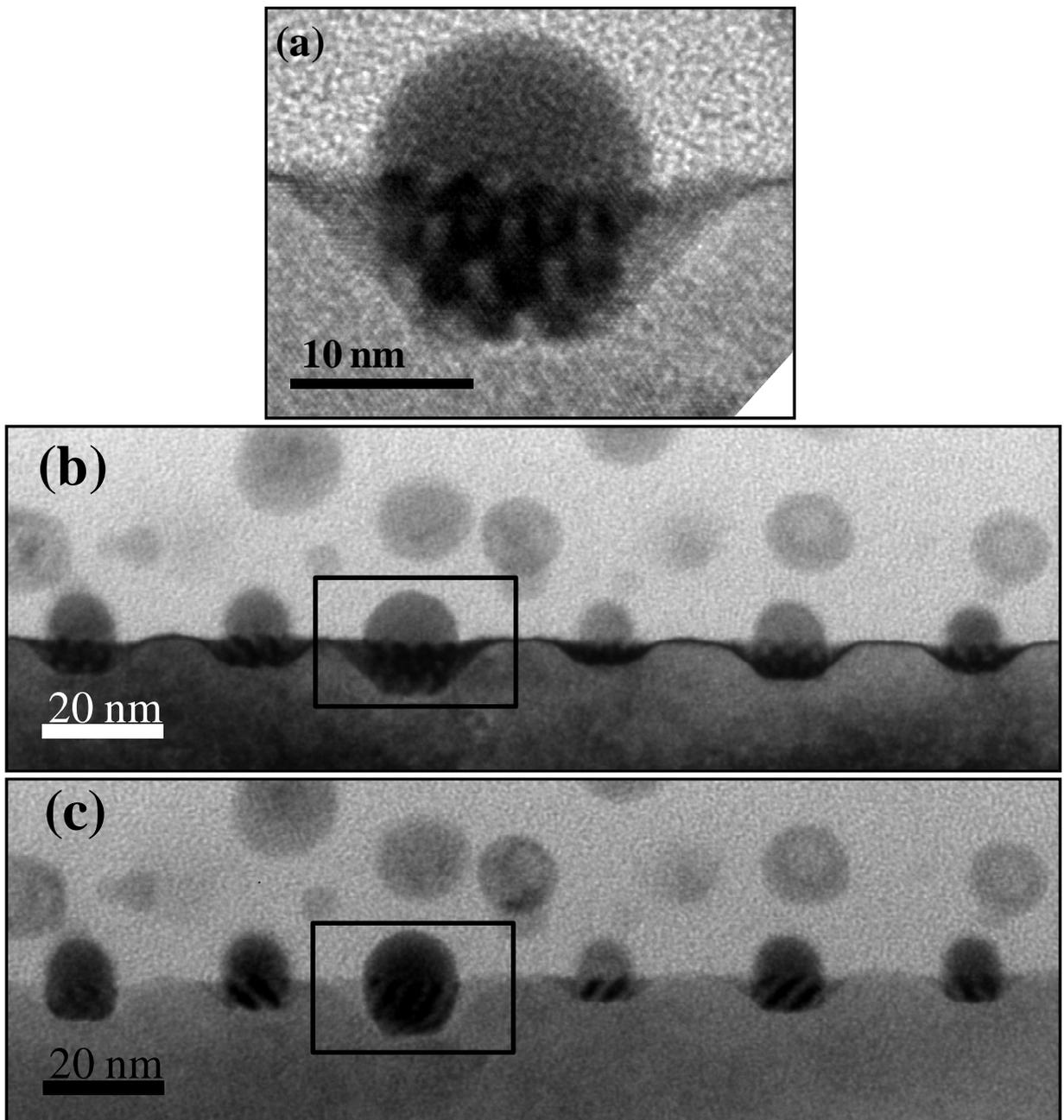


Figura 4.11: (a) Ilha de Pb após 3,0 h em vácuo a 1100 °C em condição de alta resolução, mostrando que o centro da partícula possui estrutura diferente das bordas. (b) e (c) Condição de dois feixes mostrando que hora a parte mais externa das partículas exibe contraste de Moiré hora o caroço dela.

A figura 4.11 apresenta em detalhes uma ilha formada após recozimento por 3,0 h em vácuo. Observações em condição de alta resolução [Fig. 4.11(a)] revelaram que a calota esfé-

rica adentrando o filme de SiO₂ possui a estrutura do Pb metálico. Esse contraste segue até a interface ilha/Si, como evidenciado pelo contraste de Moiré no centro da figura. No entanto, as bordas exibem um contraste mais claro do que o do Pb metálico no centro da ilha. É importante notar que essas partículas são diferentes das ilhas formadas no estudo dos filmes envelhecidos [Fig. 4.7(c)] cujas calotas esféricas estendem-se até as bordas da base trapezoidal. Observações obtidas orientando a amostra de maneira a ter dois feixes intensos de difração [Figs. 4.11 (b) e (c)] demonstram que esse comportamento é bastante geral das ilhas formadas após recozimento por 3,0 h a 1100 °C e não um caso fortuito. A figura 4.11(b) mostra em destaque à mesma ilha da figura 4.11(a) cercada por outras ilhas, onde todas as ilhas tem a parte mais externa em condição de difração e, portanto exibindo um contraste bastante escuro. Já a figura 4.11(c) mostra o mesmo conjunto de ilhas agora com o caroço em condição de difração, logo somente a parte central das ilhas apresenta um contraste mais escuro onde aparecem as franjas de Moiré. Essa característica é exclusiva do sistema implantado em alta fluência, uma vez que nenhuma das ilhas formadas no experimento em baixa fluência, mesmo após envelhecimento exibiu esse tipo de contraste.

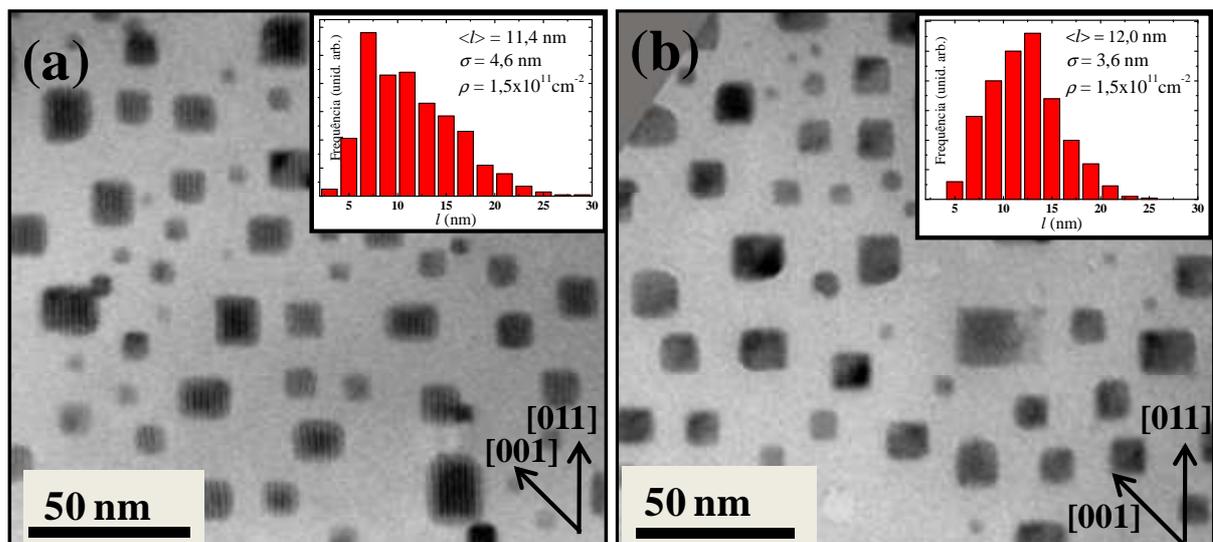


Figura 4.12: O sistema de ilhas formadas na interface após (a) 1,0 e (b) 3,0 h de recozimento em vácuo a 1100 °C.

A figura 4.12 apresenta as estruturas formadas após 1,0 e 3,0 h de recozimento. As bases das ilhas maiores possuem geometria retangular, enquanto as ilhas menores possuem base quadrada como no caso de baixa fluência. A distribuição em tamanho das ilhas após 1,0 h está inserida na figura 4.12(a) e caracteriza-se por uma largura média $\langle l \rangle = 11,4$ nm com $\sigma_l = 4,6$ nm. Já a amostra recozida por 3,0 h [Fig. 4.12(b)] apresenta uma distribuição em tama-

Em resumo, o aumento da fluência de implantação concomitante ao posicionamento mais próximo à região da interface SiO₂/Si pelo uso de energias maiores de implantação resultaram em uma distribuição menos densa de ilhas maiores na interface. As estruturas apresentam uma geometria composta por uma calota esférica voltada para o filme de SiO₂ sobre um trapezoide delimitado pelos planos [111] da matriz de Si. Observações detalhadas das estruturas demonstraram que as ilhas possuem duas fases diferentes. A fase metálica do Pb ocorre no interior da ilha enquanto a composição da parte exterior das ilhas não foi possível distinguir via difração das estruturas.

4.1.4 Pb implantado em filmes de SiO₂/Si(111)

Como demonstrado anteriormente (seção 4.1.1), a evolução das ilhas formadas na interface SiO₂/Si(100) como função do tempo de recozimento evidenciou o enterramento das ilhas de Pb no substrato de Si [Fig. 4.3]. As estruturas enterradas exibem uma geometria piramidal formando interfaces com os planos [111] do substrato de Si. Com o intuito de compreender melhor a influência da estrutura da interface, filmes de SiO₂/Si(111) com ≈ 180 nm de espessura foram implantados com $\Phi = 1,0 \times 10^{16}$ cm⁻² íons de Pb a E = 300 keV.

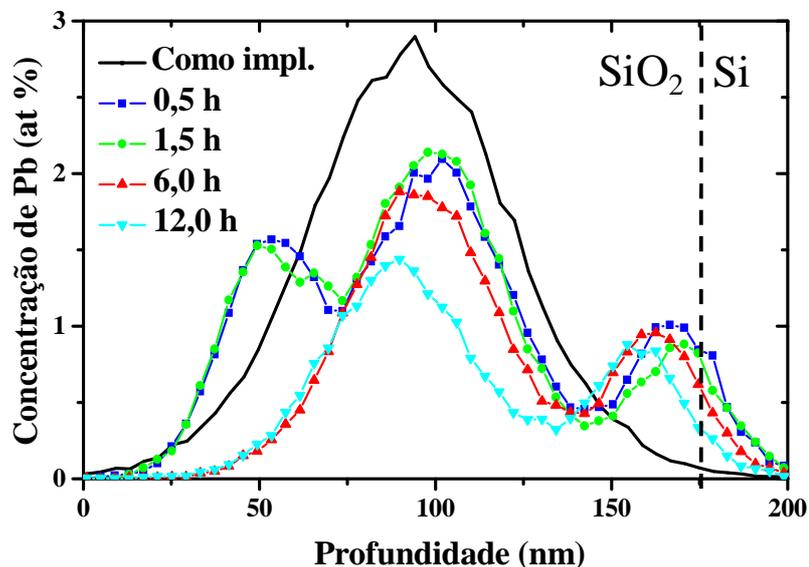


Figura 4.14: Perfis de concentração dos átomos de Pb, obtidos por análises de RBS, para os casos como implantado (linha), tratados termicamente durante 0,5 (quadrados), 1,5 (círculos), 6,0 (triângulos) e 12,0 h (triângulos invertidos) a 1100 °C em vácuo.

A figura 4.14 apresenta os perfis de concentração antes e após recozimento em vácuo a 1100 °C por diversos períodos. Para o filme como implantado observa-se um perfil de con-

centração aproximadamente Gaussiano com pico de concentração de $\approx 3\%$ localizado a ≈ 100 nm de profundidade. Posteriormente ao recozimento por 0,5 h a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ em vácuo (quadrados) observa-se a redistribuição do Pb em direção a superfície e a interface $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ onde cerca de 17 % do total implantado acumulou-se (Tab. 4.2) a ≈ 175 nm de profundidade. O filme recozido por 1,5 h (círculos) apresenta um espectro muito semelhante ao anterior sinalizando que muito pouco se alterou no sistema nesse período. Como observado anteriormente nos experimentos de baixa e alta fluência, uma perda significativa de Pb do filme via difusão pela superfície ocorre. Para 6,0 h apenas 51 % do Pb permanece dentro do filme enquanto a interface apresenta uma fração acumulada de $\approx 16\%$. Após 12,0 h mais Pb é perdido de dentro do filme de SiO_2 por difusão pela superfície do SiO_2 enquanto $\approx 15\%$ permanece na região da interface. Destaca-se ainda que as posições dos picos referentes ao Pb acumulado na interface aparecem mais próximos a superfície nos filmes recozidos por 6,0 e 12,0 h. Isso se deve a um processo de desorção do SiO_2 , uma vez que acima de $800\text{ }^\circ\text{C}$ o óxido pode sublimar via a reação $\text{Si} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{SiO}$ [Pun - 2006]. Portanto, as posições dos picos de Pb mais próximas a superfície dos filmes de SiO_2 após 6,0 e 12,0 h deve-se a uma diminuição da espessura do mesmos e não a redistribuição do Pb em direção a superfície. Esse processo progride para tempos maiores de maneira que após 24,0 h de recozimento, todo o filme evaporou bem como o Pb implantado restando apenas o substrato de Si, demonstrando que a existência da camada de SiO_2 é um importante fator na retenção do Pb na interface SiO_2/Si .

Tabela 4.2: Percentagem de átomos de Pb retidos na amostra, conforme obtido por RBS após diferentes períodos de recozimento.

Tempo (h)	Fração de Sn retida no óxido (%)	Fração de Sn retida na interface (%)	Total retido (%)
0,5	78	17	95
1,5	80	15	95
6,0	51	16	67
12,0	37	15	52

A figura 4.15 apresenta as estruturas formadas após 0,5 h de recozimento a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Na figura 4.15(a) três bandas de partículas podem ser observadas. A ≈ 50 nm da superfície surge uma banda homogênea e bastante estreita de pequenas partículas esféricas, enquanto na região central do filme de SiO_2 partículas de ≈ 25 nm de diâmetro estão dispersas no filme. Na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ vista em perspectiva na figura, uma alta densidade de ilhas exibin-

do geometria de calota esférica são observadas. Uma inspeção mais detalhada das estruturas formadas na interface [Fig. 4.15(b)] demonstrou que as ilhas de Pb permanecem sobre a estrutura do Si no período de 0,5 h. Na imagem três ilhas aparecem sobre o substrato exibindo o mesmo tipo de imagem de estrutura dos planos [111] paralelos a superfície do Si, porém com um contraste mais escuro. Nota-se que nesse caso não ocorreu o enterramento das ilhas.

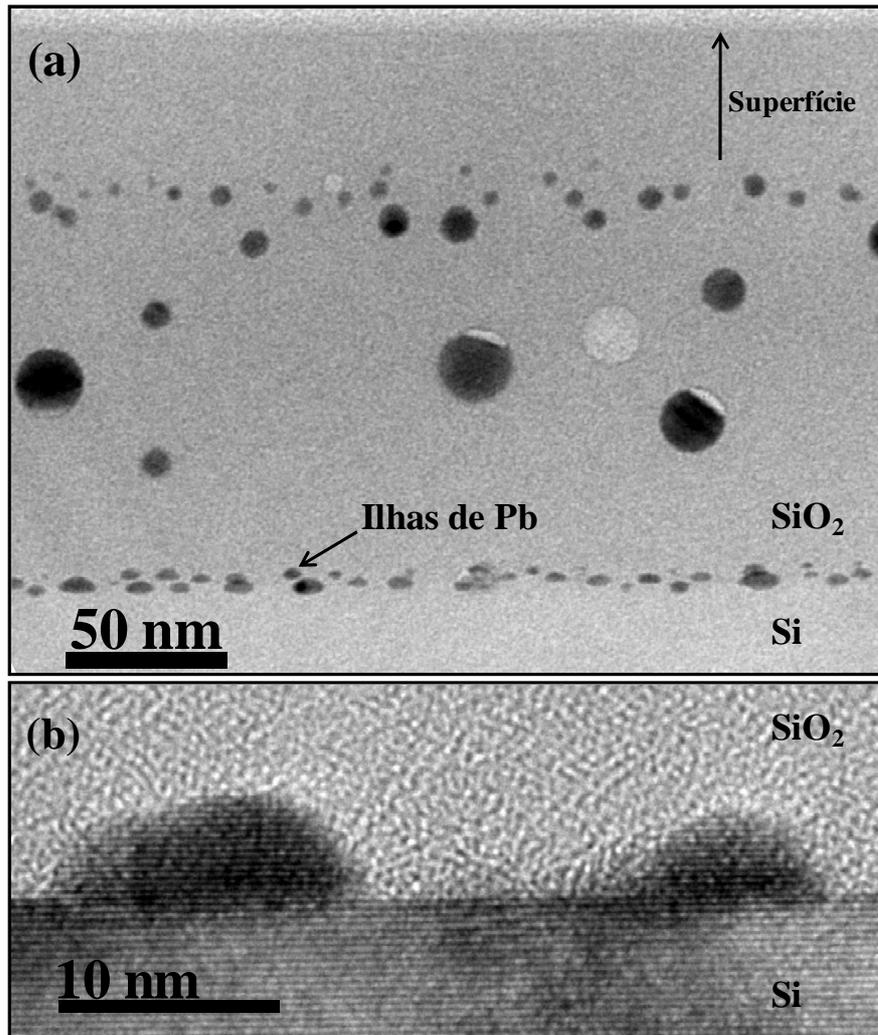


Figura 4.15: (a) Imagem de TEM em seção transversal mostrando a formação de ilhas de Pb no SiO₂ e na interface SiO₂/Si(111) para a amostra tratada termicamente a 1100 °C em vácuo por 0,5 h. (b) Detalhes das ilhas de Pb formadas na interface.

A figura 4.16 apresenta uma observação em visão planar das ilhas formadas após recozimento por 6,0 h em vácuo, junto com as distribuições em tamanho obtidas para as amostras recozidas por 0,5, 1,5, 3,0 e 6,0 h. A figura exibe uma alta densidade de ilhas com bases circulares formadas na região da interface SiO₂/Si. Mais ainda, o diâmetro das ilhas cresce com o passar do tempo podendo ser caracterizadas após 0,5 por um diâmetro médio $\langle D \rangle =$

7,1 nm com desvio da média de $\sigma_D = 1,8$ nm alcançando $\langle D \rangle = 12,4$ nm como um desvio de $\sigma_D = 2,9$ nm ao final de 12,0 h. Esse crescimento ocorre ao mesmo tempo em que ocorre o decréscimo da densidade de ilhas por unidade de área de $2,8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [Fig. 4.16(b)] para $1,2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [Fig. 4.16(e)]. Portanto, o sistema de ilhas formadas sobre o Si(111) apresenta duas grandes diferenças frente o observado para substratos de Si(100). As ilhas apresentam geometria semi-esférica com bases redondas frente às bases quadradas na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ (seções 4.1.1 e 4.1.2). Além disso, as ilhas apresentam características de crescimento competitivo tais como o crescimento do diâmetro médio concomitante a diminuição da densidade de ilhas. Esse crescimento ocorre sem que haja novas fontes de soluto, uma vez que a quantidade de Pb durante os recozimentos ficou em aproximadamente 15 % do total implantado (Tab. 4.2).

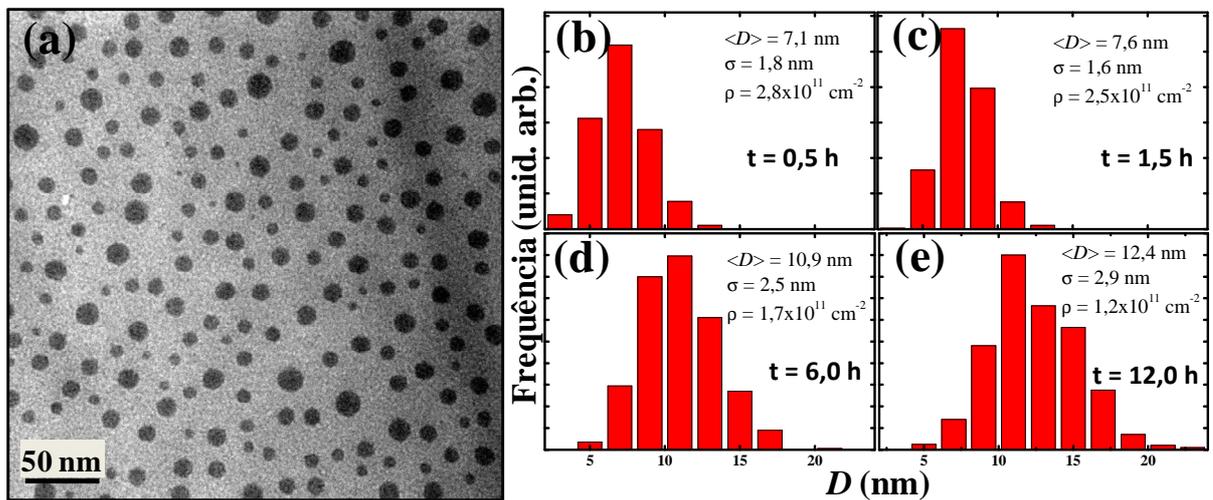


Figura 4.16: (a) Imagem TEM em geometria planar, evidenciando as ilhas de Pb formadas na interface SiO_2/Si após recozimento em vácuo a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6,0 h. As distribuições em tamanho obtidas por imagens TEM em visão planar tais com (a) para as amostras recozidas por (b) 0,5, (c) 1,5, (d) 6,0 e (e) 12,0 h.

A figura 4.17 resume os dados apresentados nas distribuições em tamanho da figura 4.16. A figura demonstra o comportamento da densidade de ilhas em comparação ao diâmetro das mesmas para os diferentes períodos de recozimento. Como mencionado anteriormente, a densidade de ilhas exibe um comportamento reverso ao diâmetro evidenciando o crescimento competitivo uma vez que as ilhas menores sustentam o crescimento das maiores, ou seja, as menores ao se dissolverem fornecem o excesso de soluto que alimenta o crescimento das maiores (mais detalhes no anexo A).

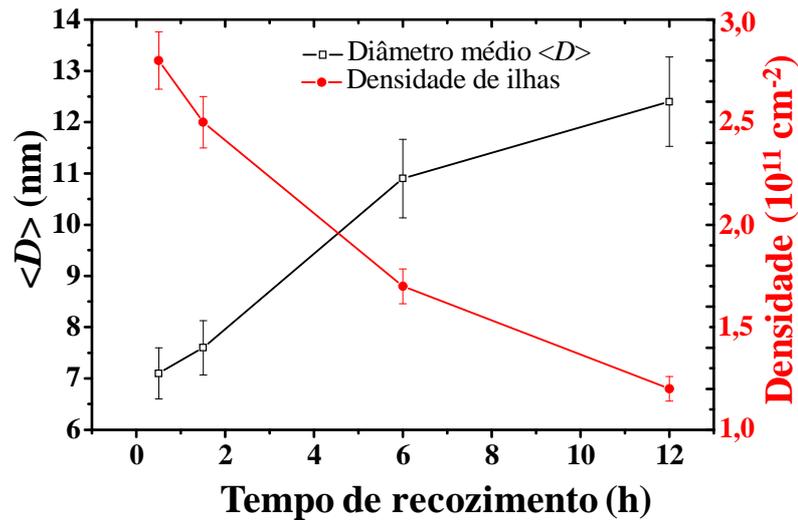


Figura 4.17: Evolução do diâmetro médio em comparação as densidade de ilhas como função do tempo de recozimento.

Em resumo, foi observada a formação de ilhas de Pb em interfaces $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$. Dentre as principais características exibidas por esse sistema estão a geometria de calota semi-esférica com base circular e comportamento das distribuições de ilhas como função do tempo que evidencia o crescimento competitivo de partículas. Essa características são bastante contrastantes com aquelas observadas para a interface SiO_2/Si .

4.2 Discussão dos resultados

Formação de ilhas de Pb em interfaces $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$

Nas seções seguintes serão discutidos os resultados apresentados neste capítulo para os filmes de SiO_2/Si implantadas com Pb. Discutir-se-ão os resultados com base nos fluxos atômicos, bem como de acordo com as propriedades termodinâmicas de equilíbrio do sistema Pb-Si. Primeiramente serão discutidos os fluxos e difusividades que levam à redistribuição dos átomos implantados, em seguida serão discutidos os mecanismos que levam à formação de ilhas na interface em questão. Por último será abordado o processo de envelhecimento e qual a sua influência sobre microestruturas formadas antes e depois do envelhecimento.

4.2.1 Redistribuição dos átomos implantados

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos para as amostras de $\text{SiO}_2(150 \text{ nm})/\text{Si}(100)$ implantadas com $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ íons de Pb e recozidas em N_2 a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. O enfo-

que será voltado para a redistribuição dos átomos de Pb como função do tempo de recozimento, através dos fluxos relevantes ao sistema. São eles J_1 , em direção à interface e J_2 em direção à superfície da amostra.

A figura 4.18 apresenta a retenção de Pb no interior da camada de SiO_2 , na interface SiO_2/Si e o total retido somando as duas retenções. Os valores de retenção como função do tempo de recozimento estão dispostos na figura de acordo com as porcentagens na tabela 4.1. A fração de Pb que permanece dentro do SiO_2 (quadrados) se reduz gradativamente do interior do filme resultando na completa exaustão do Pb após 6,0. Já a fração presente na interface permanece aproximadamente constante no intervalo que vai de 0,5 a 3,0 h e praticamente duplica no intervalo 3,0-6,0 h.

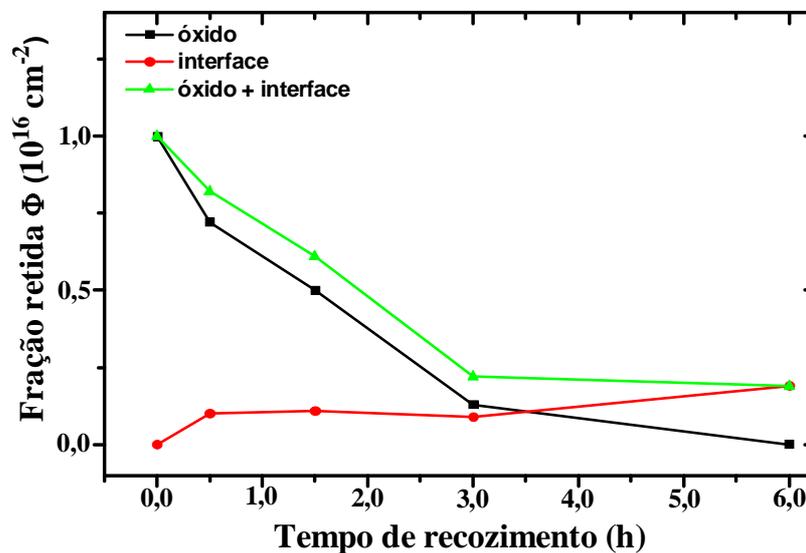


Figura 4.18: Variação da dose de Pb presente no óxido (quadrados), na interface (círculos) e a soma de ambos os valores (triângulos). Antes do recozimento todo o Pb encontra-se no centro do filme de SiO_2 . Recozendo o filme implantado por 6,0 h nada restou dentro do filme de SiO_2 .

A partir dos dados na figura 4.18 é possível estimar os fluxos J_1 e J_2 , assim como definidos no capítulo 3, por intervalo de recozimento. Os valores obtidos para os fluxos estão dispostos na tabela 4.2. Como destacado na figura 4.2 e na tabela 4.1, nas amostras implantadas com Pb observa-se desde os primeiros minutos de recozimento que uma grande quantidade de Pb é perdida do filme de SiO_2 . Essa perda de Pb implantado é devida principalmente a J_2 .

Tabela 4.1: Fluxos de Pb em direção a interface SiO₂/Si e para fora da amostra, como função do tempo de recozimento em N₂ a 1100 °C.

Tempo de recozimento (h)	Fluxo de Pb em direção à interface J ₁ (10 ¹¹ át./s.cm ²)	Fluxo de Pb para fora da amostra J ₂ (10 ¹¹ át./s.cm ²)
0,5	5,5	10,0
1,5	0,3	5,8
3,0	-0,4	7,2
6,0	0,8	0,3

Os fluxos J₁ e J₂ são mais intensos na primeira 0,5 h, período o qual a concentração de Pb em soluto dentro da amostra é mais abundante. A diminuição da fração de Pb retida na interface SiO₂/Si é expressa por um valor negativo do fluxo J₁ no filme recozido por 3,0 h..

Os fluxos médios <J₁> e <J₂> podem ser calculados usando os valores finais de fração retida na interface SiO₂/Si, o total perdido e tempo total. Ou seja,

$$\langle J_1 \rangle = \frac{0,19 \times 1,0 \times 10^{16}}{21600} = 8,8 \times 10^{10} \frac{at}{s \cdot cm^2},$$

$$\langle J_2 \rangle = \frac{0,81 \times 1,0 \times 10^{16}}{21600} = 3,7 \times 10^{11} \frac{at}{s \cdot cm^2}.$$

Embora $\langle J_2 \rangle \approx 4,2 \cdot \langle J_1 \rangle$ nas últimas 3,0 h de recozimento não houve perda de Pb da amostra, mas sim a transferência de mais Pb que estava dentro do óxido para a interface SiO₂/Si.

A perda de Pb pode ser discutida em termos da dissolução de partículas formadas nos primeiros minutos de recozimento. Esse processo de dissolução avança desde a parte mais próxima a superfície do SiO₂ até a interface SiO₂/Si, conforme a concentração de Pb dentro do SiO₂ diminui.

O processo de evaporação do Pb implantado é bastante acentuado. Uma das razões para isso é espessura menor dos filmes implantados com Pb (150 nm) se comparados aos implantados com Sn (250 nm). Por outro lado, a própria evolução microestrutural do sistema de partículas pode explicar o comportamento observado. Pode-se considerar, portanto que o processo se divide em duas etapas. Primeiro a distribuição de partículas dentro do SiO₂ [Fig. 4.2(a)] resultante do processo de crescimento competitivo conhecido como *Ostwald ripening* (OR) conduz a um abaixamento considerável do Pb presente no campo de soluto ao redor das NPs (anexo A). O forte abaixamento da concentração de Pb no campo de soluto implica em um aumento do raio crítico para o qual as NPs são estáveis (anexo A). Logo, em certo momento o raio crítico se torna maior que o raio médio das NPs formadas dentro SiO₂ que tornam-se instáveis. O segundo momento dessa evolução foi evidenciado pela amostra recozida

por 6,0 h [Fig. 4.2(b)], onde ocorreu um aumento na concentração de Pb na interface SiO₂/Si. Nesse caso, o decrescimento da densidade de partículas dentro do filme de SiO₂ conforme evolui o processo de OR e dissolução o sistema de partículas atinge um nível em que as distâncias entre NPs se iguala a distância entre os precipitados e os sumidouros tais como a superfície do SiO₂ e interface SiO₂/Si. Nesse ponto, as interações difusivas entre NPs e as bacias de atração levam a perda de matéria a partir do sistema de NPs e na completa depleção do Pb de dentro do filme. Assim, observa-se ao final de 6,0 h não só a completa dissolução dos precipitados, mas também o aumento da quantidade de Pb retida na interface SiO₂/Si.

Por outro lado, a pressão de vapor do Pb também é maior do que a do Sn, influenciando a evaporação das partículas de Pb que estão líquidas durante o recozimento a 1100 °C. Assim as partículas de Pb se dissolvem mais rapidamente que as Sn, liberando Pb para difundir através do filme. A figura 4.19 apresenta a variação da pressão de vapor do Sn e do Pb como função da temperatura. A temperatura de 1100 °C existe uma diferença de quatro ordens de grandeza entre a pressão de vapor do Sn e do Pb. Esses valores expressam que a concentração de soluto de Pb no entorno das partículas é maior para um certo tamanho de NPs do que para o Sn. Portanto o processo de dissolução das partículas descrito em termos da equação de Gibbs-Thompson (Eq. A.11) é mais veloz para o Pb. Além disso, as partículas se dissolvem via um modo bastante característico. Conforme o Pb deixa a NP, um vazão começa a se formar em um dos lados da partícula. Enquanto a partícula diminui de tamanho decorrente da perda Pb, a matriz de SiO₂ se deforma de maneira que parte da NP está sempre formando interface com o óxido [Fig. 4.20(a)] ao invés de formar duas superfícies [Fig. 4.20(b)]. O que ocorreria se a NP ao encolher se desgrudasse do óxido. A interação das tensões de superfície do SiO₂, Pb e da interface SiO₂ é portanto a fonte da deformação exercida sobre do SiO₂ como ilustrado no diagrama na figura 4.20(a).

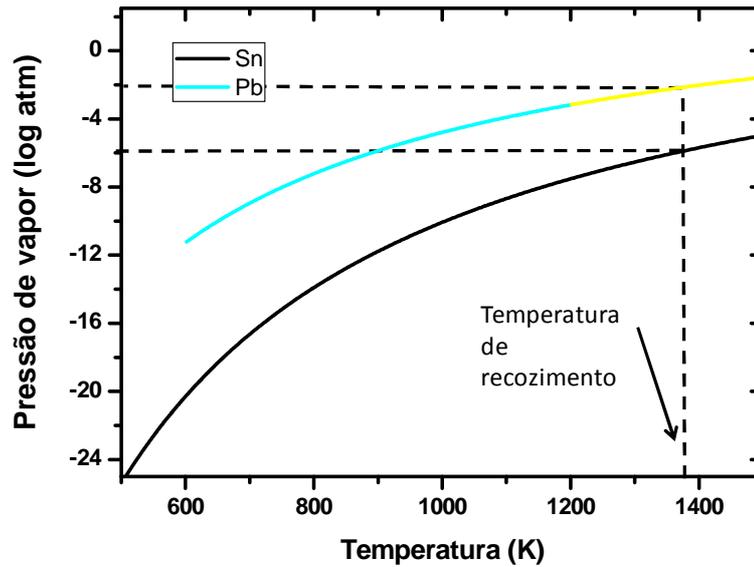


Figura 4.19: Comportamento da pressão de vapor do Sn e do Pb como função da temperatura. Os pontos acima de 1200 K para o Pb são uma extrapolação, uma vez que a temperatura de recozimento utilizada foi de 1373 K [Lide - 2005].

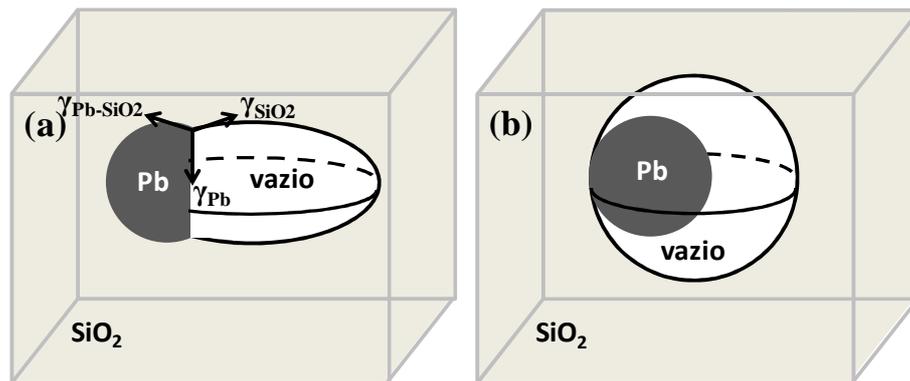


Figura 4.20: Seções do filme de SiO₂ onde uma partícula de Pb começou a dissolver: (a) Esquema da evolução observada do vazio junto a uma partícula de Pb formada dentro do SiO₂. (b) Sistema alternativo para a evolução do vazio, não observado nesse estudo.

Como o Pb difunde sempre para os dois lados do perfil Gaussiano da amostra apenas implantada, estima-se nesse caso, somente um valor para a difusividade mínima aparente. Usando a equação 4.2 obtém-se, para um comprimento mínimo de difusão de 75 nm:

$$D_1^a = D_2^a = D^a \approx \frac{(75)^2}{4 \cdot 1800} \rightarrow D^a \approx 0,781 \cdot \frac{nm^2}{s}$$

Onde o valor baixo se comparado ao Sn é devido ao comprimento mínimo de difusão que é menor nesse caso, pois os filmes são mais finos. No entanto esse valor sobe para 1,39 nm²/s se considerarmos os filmes utilizados no estudo de envelhecimento. Infelizmente não existem dados para a difusão do Pb em Si de maneira que possa se fazer uma comparação como no

caso do Sn. No entanto espera-se que o mecanismo de difusão do Pb no Si seja semelhante ao do Sn [Kringhøj - 1994], ou seja, via vacâncias devido ao tamanho do átomo de Pb.

As medidas de RBS e TEM demonstraram que a amostra recozida por 6,0 h não apresenta Pb dentro do filme de SiO₂. No entanto, existem evidências claras da estabilidade das ilhas na interface SiO₂/Si. Mesmo após 6,0 h as ilhas não apresentam sinal de dissolução, como o aparecimento de vazios, ou a diminuição dos tamanhos das partículas. Outra evidência é o aumento da concentração de Pb e o aumento do diâmetro médio das partículas na interface SiO₂/Si. Portanto o sistema de nano-ilhas de Pb é bastante estável na interface SiO₂/Si. Esse comportamento está conectado ao processo de formação das ilhas e será discutido na próxima seção.

4.2.2 Formação das ilhas de Pb na interface SiO₂/Si

Nesta seção serão discutidas as principais características do sistema de ilhas de Pb formadas nas interfaces SiO₂/Si(100) e SiO₂/Si(111) tanto em baixa quanto alta fluências após o recozimento a 1100 °C em tempos que vão de 0,5 a 6,0 h. A figura 4.21 apresenta o diagrama de equilíbrio do sistema Pb-Si. O Pb não possui solubilidade sólida conhecida dentro do Si como evidenciado pelo diagrama. Logo, o fluxo calculado na seção anterior é barrado ao alcançar a região da interface SiO₂/Si gerando uma região de acúmulo de Pb. No entanto o Pb que chega a essa região fica aprisionado nela, não difunde para dentro da matriz de Si e tampouco evapora pela superfície, mesmo quando todo o Pb evaporou de dentro do SiO₂ [Figs. 4.1 e 4.2]. Essa evidência revela que existe nessa região uma propriedade que é diferente do resto do sistema SiO₂/Si. De fato existem estudos na literatura de que na interface SiO₂/Si, uma região onde as estruturas do óxido e do substrato de Si estão tensionadas [Lucovsky – 2004]. Essa tensão surge da diferença de coeficientes de expansão e comprimento de ligação entre os dois materiais.

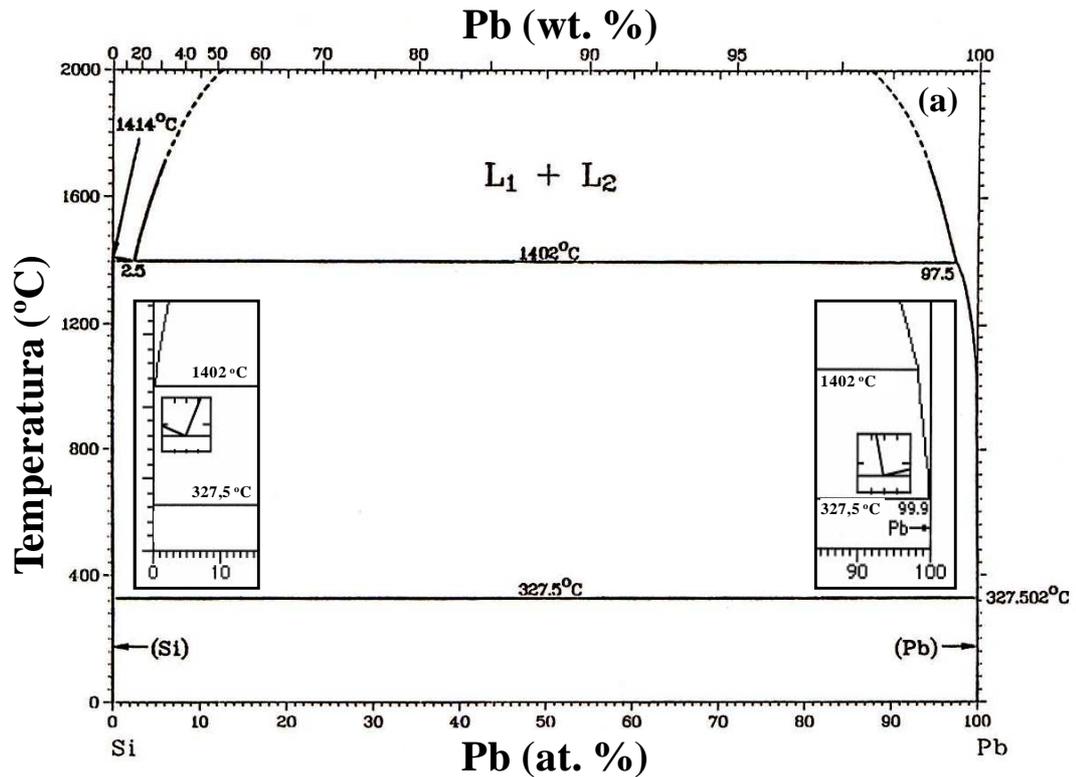


Figura 4.21: Diagrama de fases do sistema binário Pb-Si [Olesinski - 1990].

A figura 4.22(a) apresenta um esquema da interface SiO_2/Si . Essa interface não é abrupta, uma vez que existe uma região cujo óxido não é estequiométrico chamado subóxido. Acima do subóxido existe uma região do SiO_2 onde o material está sob stress compressivo. Abaixo do subóxido existe uma região do Si submetida à tensão de tração.

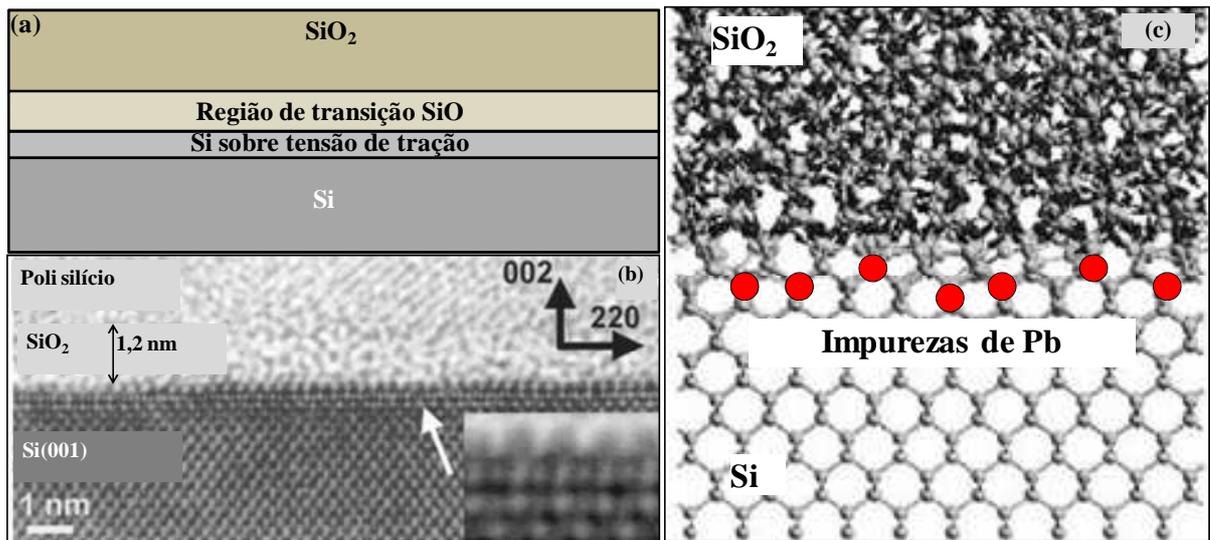


Figura 4.22: (a) Esquema da região da interface SiO_2/Si formada via oxidação térmica. (b) Micrografia da região da interface SiO_2/Si em condição de alta resolução {adaptado de [Donnadieu -2004]}. (c) simulação da interface SiO_2/Si exibindo a região tensionada ao centro com as impurezas de Pb {adaptado de [Watanabe - 2004]}.

Essa tensão se estende até cerca de 1 nm de profundidade, além dessa camada o Si encontra-se novamente relaxado. A figura 4.22(b) apresenta um exemplo do efeito do tensionamento sobre o substrato de Si sob um filme de SiO₂ com 1,2 nm de espessura [Donnadieu - 2004]. Nessa região uma zona que abrange $\approx 0,5$ nm do Si que se encontra tensionado [Donnadieu - 2004].

Considerando que a tensão elástica na região do Si próxima à interface é capaz de aumentar o espaço para átomos de chumbo na rede do Si aumentando assim a solubilidade do Pb a 1100 °C nessa região. O acúmulo de Pb vindo do centro do filme de SiO₂ para essa região pode aliviar a tensão ao assumir sítios substitucionais [Fig. 4.22(c)], diminuindo a energia do sistema e estabilizando-se nessa região durante o recozimento. Logo, a solubilidade do Pb na região tensionada seria o mecanismo responsável pelo aprisionamento do Pb nessa região. Já no resfriamento posterior ao recozimento o Pb torna-se novamente insolúvel separando-se do Si compondo assim o sistema de ilhas observado. Desse modo a tensão na região da interface SiO₂/Si pode ser o mecanismo responsável pela estabilidade térmica observada nas ilhas e o enterramento dos precipitados em todos os casos estudados, até mesmo para o Sn. De fato existem evidências que sustentam a hipótese do mecanismo da tensão. Estudos realizados com filmes de SiO₂/Si comprovaram esse comportamento do aumento de solubilidade dentro do Si próximo a interface SiO₂/Si para os casos do As [Pei - 2008] e Sb [Bennett - 2008].

As propriedades de equilíbrio do sistema Si-Pb [Fig. 4.21] fornecem também uma explicação simples para o processo de formação de ilhas com fases distintas observado na figura 4.11. As inserções no diagrama de fases da figura 4.21 exibem dois pontos eutéticos, o primeiro (e₁) ocorre à temperatura de fusão do Si (1402 °C) e fração atômica de Pb de 2,5 at. %, enquanto o outro (e₂) aparece a temperatura de fusão do Pb (327,5 °C) e fração atômica de 99,95 at. % (Fig. 4.21) [Hagège - 1999]. A temperatura em que são feitos os recozimentos (1100 °C) existe a formação de uma liga líquida rica em Pb [Hagège - 1999] com fração atômica de Si entre 0,5 e 2,5 %. O Pb acumulado na região da interface SiO₂/Si pode então misturar-se à rede do Si devido à tensão, mas também formar uma liga líquida a 1100 °C rica em Pb. Enquanto todo o sistema resfria ocorre a segregação formando as partículas de Pb metálico ao atingir o ponto de solidificação do Pb. O líquido pode solidificar retendo um pouco do Pb em um estado metaestável formado um sólido com a estrutura do Si e com baixa fração de Pb. Essa estrutura metaestável é responsável pelo contraste observado nas ilhas formadas no experimento de alta fluência do Pb. O contraste mais claro que o da ilha resulta do contraste massa-espessura, uma vez que nessa região a densidade eletrônica é inferior ao da parte central da ilha composta de Pb metálico e uma espessura menor que o substrato de Si ao redor.

Supondo válida a variação linear do parâmetro de rede do Si com o acréscimo de Pb, de acordo com a lei de Vegard [Denton - 1991] temos na equação 4.1 para o sistema Pb-Si:

$$a_{Pb-Si} = x \cdot a_{Pb} + (1 - x) \cdot a_{Si}, \quad (4.1)$$

onde x representa a fração de Pb no composto enquanto os a_i representam os parâmetros de rede da liga Pb-Si, do Pb e do Si respectivamente. Aplicando os valores de parâmetro de rede do Si ($a_{Si} = 5,43 \text{ \AA}$) e Pb ($a_{Pb} = 4,95 \text{ \AA}$) na equação 4.1 se obtêm um valor de $a_{Pb-Si} = 5,4252 \text{ \AA}$ para uma fração de x de 1,0 % de Pb. O valor obtido de a_{Pb-Si} é 0,1 % menor que o valor de a_{Si} e da ordem de grandeza da variação possível de distinguir com a técnica de difração de área selecionada permite resolver, $\Delta a/a \approx 0,05 \%$ [Corbett - 1966]. No entanto não foi possível confirmar na imagem a existência desse ponto no padrão de difração obtido a partir dos filmes recozidos por 3,0 h [Fig.4.12], uma vez que essas reflexões devem estar entre as referentes ao Pb e ao Si que são bastante intensas ofuscando-as.

Segue ao enterramento das ilhas de Pb a formação de interfaces planas entre as ilhas e o Si. As ilhas formam, portanto, quatro interfaces com os planos (111) do Si do substrato. De acordo com a construção de Wulf (γ -plot) para a estrutura C.F.C. esses seriam os planos de menor energia de superfície para o Pb [Hagège - 1999] bem como os de menor energia de superfície para o Si [Eaglesham - 1993] que possui a estrutura do diamante. Portanto as partículas formam essas geometrias trapezoidais para minimizar a energia de interface Pb/Si, formando interfaces semi-coerentes devido aos $\approx 9 \%$ de descasamento entre as redes do Pb e do Si [Hagège - 1999, Johnson - 1999]. Do mesmo modo as ilhas formadas na interface SiO₂/Si(111) não tem o seu crescimento restringido já que o plano que possui menor energia de interface Pb-Si é justamente o plano [111]. Portanto, esse sistema demonstrou características de crescimento competitivo.

4.2.3 Efeitos do envelhecimento em baixas temperaturas

Os resultados obtidos para o envelhecimento em baixas temperaturas demonstraram a possibilidade de transferir matéria mais eficientemente da região central do filme de SiO₂ para a interface SiO₂/Si e serão discutidos nesta seção.

É importante notar que o comportamento apresentado pelo Pb é bastante semelhante ao do Sn sob o processo de envelhecimento seguido de recozimento em alta temperatura. Entretanto, após envelhecimento uma banda bastante homogênea de partículas com diâmetros no entorno de 4,2 nm pode ser observada na região central do filme de SiO₂. Seguindo o procedimento discutido na seção 3.2.3, estimou-se que a quantidade de Pb presente na distribuição

de partículas observada na figura 4.7(a) dentro do óxido corresponde a $\approx 25\%$ do total implantado ($\Phi = 0,5 \times 10^{16}$). Mais ainda, os precipitados após envelhecimento de longo período a $200\text{ }^\circ\text{C}$ apresentam um baixo contraste massa/difração com o SiO_2 ao redor, sugerindo que as NPs não possuem a fase C.F.C. do Pb ou apresentem baixa cristalinidade e possivelmente sejam de óxido de PbO_x . Dentre os óxidos de chumbo conhecidos estão o PbO , Pb_3O_4 e o PbO_2 , cujas estruturas massivas fundem a 890 , 830 e $280\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente [Lide - 2005]. O crescimento dessas fases provavelmente não ocorre no recozimento realizado em alto-vácuo devido à falta de suprimento de oxigênio molecular. A evidência de que essas partículas não cresceram na recuperação do filme de SiO_2 a um estado parecido com o do óxido virgem [Fig. 4.7(b)] ao invés de formar buracos tal como observado quando a amostra é recozida diretamente a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 4.2). Portanto, os outros $\approx 75\%$ do Pb implantado detectado por RBS está contido em solução ou em um segundo conjunto de partículas cujos diâmetros são menores que $\langle D \rangle \approx 1,2\text{ nm}$, ou seja, um limite superior de ≈ 30 átomos porque $D > 1,2\text{ nm}$ é observado por TEM. Somente quando recozido o filme a alta temperatura esses precipitados dissociam-se resultando na alta redistribuição observada para o óxido envelhecido que é inconsistente com a formação de NPs grandes dentro do SiO_2 , uma vez que não foram observados vazios após o recozimento a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

O comportamento observado nos filmes submetidas a tratamento de envelhecimento pode ser explicado com base no modelo fenomenológico desenvolvido no capítulo 3. Para tanto é necessário compreender o que se passa nas camadas recozidas em altas temperaturas diretamente ou com tratamento em duas etapas. No recozimento direto a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ os filmes são mantidos a uma temperatura muito maior que o ponto de fusão do Pb massivo ($\approx 327\text{ }^\circ\text{C}$). Aqui se supõe que as partículas observadas dentro do óxido para o caso recozido diretamente (Fig. 4.6) devem estar na fase líquida durante o recozimento. Portanto na discussão que se segue o estado líquido será considerado como o estado natural das partículas para a evolução estrutural observada nos filmes não envelhecidos. A evolução da distribuição em tamanhos observada no caso não envelhecido pode ser descrita pela equação de Gibbs-Thomson (Eq. A.11). Da relação A.11 temos que partículas com raio r grande ou energia de interface γ pequena possuem uma maior estabilidade, uma vez que o seu equilíbrio químico pode ser alcançado via a dissolução de poucos átomos. Os resultados demonstraram que uma vez que a fase líquida se forma sua energia de interface γ^{LS} (interface líquido-sólido) é suficientemente alta para que partículas menores se dissolvam alimentando o crescimento das maiores. Essa evolução termina com a formação de vazios, como descrito na seção anterior, quando a distância entre partículas equivale à distância para as bacias de atração. Em oposição a este comporta-

mento, propõe-se o seguinte cenário. As amostras envelhecidas não fundem e, portanto não apresentam a fase líquida caso contrário as partículas se converteriam para a fase e a evolução estrutural prosseguiria como no caso não envelhecido. Logo, o envelhecimento produz aglomerados pequenos que se mantêm sólidos dissociando-se apenas em altas temperaturas, evitando a formação de partículas no estado líquido natural a essa temperatura já que a probabilidade de formar partículas grandes diminui com o aumento da temperatura. Existem dois possíveis candidatos que preenchem esses pré-requisitos. Uma primeira possibilidade seria a formação de complexos de PbO_x . Como mencionado anteriormente tais complexos (PbO e Pb_3O_4) possuem ponto de fusão acima de $800\text{ }^\circ\text{C}$ e podem ser estáveis mesmo em tamanhos pequenos de acordo com os argumentos discutidos mais adiante. Uma segunda hipótese seria a formação de aglomerados (até 13 átomos) que apresentam ligações covalentes com alta estabilidade [Shvartsburg – 2000, Li – 2009 e Rajesh - 2005] devido à elevada energia coesiva. Esta estabilidade surge de arranjos atômicos específicos (Fig. 4.23) evitando o surgimento de ligações quebradas, assim como previsto por teoria de densidade funcional [Li – 2009 e Rajesh - 2005] para aglomerados dispersos em vácuo. Diferentemente do Sn no Pb a transição de fase para a estrutura metálica com empacotamento maior deve acontecer para aglomerados menores, segundo as simulações [Rajesh - 2005], por exemplo os átomos de Pb nos aglomerados Pb_{11} já apresentam 5 ligações com seus vizinhos.

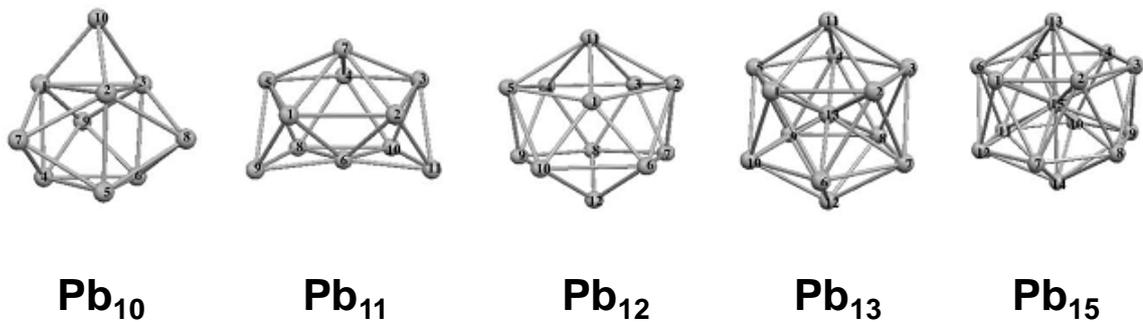


Figura 4.23: Exemplos de estruturas com mínima energia por átomo, como obtido por teoria de densidade funcional. Adaptado de [Rajesh - 2005].

Nossos resultados referem-se a estruturas formadas dentro do SiO_2 onde a simetria das estruturas é quebrada devido a necessidade de formar ligações com o óxido circundante. No entanto a formação de estruturas similares com interfaces completamente coerentes, ou seja, sem ligações quebradas de maneira a produzir um sistema com baixíssima energia de interface. Portanto, de acordo com o modelo termodinâmico desenvolvido no capítulo 3 (Eq. 3.4), pode-se considerar a partir dos resultados que $\Delta\gamma = \gamma^{LS} - \gamma^{SS} > 0$, logo a temperatura de fusão

dos aglomerados de chumbo T_m pode ser maior que o da estrutura massiva do Pb (T_b) resultando na estabilidade térmica para pequenos aglomerados de Pb. No entanto, mais estudos são necessários para comprovar a formação das estruturas pequenas capazes de aprisionar o Pb de maneira a evitar a formação das partículas observadas no filmes recozidos diretamente.

4.3 Conclusões

A implantação de Pb em fluências que vão de 0,5 a $2,0 \times 10^{16}$ cm⁻² seguida de tratamentos térmicos em altas temperaturas resulta na formação de arranjos densos e planares de partículas na interface SiO₂/Si. A geometria das estruturas formadas varia drasticamente dependendo da estrutura da interface, e processo de recozimento. A evolução em tamanhos também se mostrou dependente da estrutura da interface SiO₂/Si. No caso dos substratos de Si(100) o tamanho médio do sistema de ilhas não evolui com o tempo de recozimento enquanto as ilhas formadas na interface SiO₂/Si(111) exibiu um comportamento típico de crescimento competitivo onde o crescimento das partículas maiores é suprido pela dissolução das ilhas menores.

A formação das partículas na interface pode ser explicada em termos do acúmulo de Pb na região da interface SiO₂/Si, uma vez que o Pb não possui difusividade conhecida dentro do Si. No entanto a estabilidade térmica das ilhas formadas na interface parece indicar que um efeito de tensionamento na região da interface óxido/silício pode induzir certa solubilidade do Pb no Si a alta temperatura em uma região próxima a interface. Mais ainda, a formação das ilhas no experimento de alta fluência evidenciou a formação de partículas na interface SiO₂/Si(100) cuja estrutura interna é a do Pb C.F.C. enquanto a parte externa da ilha pode ser composta por uma metaestável de Pb_xSi_{1-x} ($x \leq 0,01$) com a estrutura do Si. Essas estruturas podem ser resultado da formação de uma liga líquida de rica em Pb em alta temperatura, como previsto pelo diagrama de equilíbrio Pb-Si.

Por fim, o processo de envelhecimento seguido de recozimento demonstrou a habilidade de produzir um sistema perfeitamente planar bastante homogêneo de partículas pequenas ($l < 10$ nm) na interface SiO₂/Si. Esses resultados podem ser explicados supondo um modelo fenomenológico onde pequenos aglomerados de Pb embebidos ao SiO₂ podem exibir elevada estabilidade térmica.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

A implantação de íons de Sn ou Pb, seguida de tratamentos térmicos, possibilitou estruturar as interfaces SiO₂/Si e SiO₂/Si₃N₄ com NPs metálicas de Sn e Pb, caracterizando-se como uma técnica alternativa para a formação de sistemas densos e planares de NPs.

Para os filmes de SiO₂/Si implantados com Sn, mostrou-se que em recozimentos diretos a 1100 °C a fração de Sn transportada para a interface SiO₂/Si é independente do tempo de recozimento. Observações das estruturas formadas demonstraram a formação de partículas com diâmetros que vão de 6 a 25 nm de β-Sn dentro do óxido enquanto que na interface SiO₂/Si se observa uma alta densidade de partículas de Sn metálico com bases quadradas crescidas epitaxialmente sobre o substrato de Si. Essas partículas se distribuem homogeneamente pelo plano da interface SiO₂/Si e sua distribuição em tamanhos caracteriza-se por um diâmetro médio $\langle l \rangle \approx 8,0$ nm e pequena dispersão $\sigma \approx 1,2$ nm. A estruturação das ilhas foi explicada considerando a formação de uma solução sólida de Sn dentro do Si que segrega em partículas e se solidifica durante o resfriamento após o recozimento.

O acréscimo de uma etapa de envelhecimento térmico a baixa temperatura, anterior ao recozimento em altas temperaturas proporciona a possibilidade de ajustar a fração de Sn transferida para a interface. Isto significa que a escolha da temperatura de envelhecimento modifica o processo de nucleação e crescimento de partículas dentro da camada de SiO₂ resultando inclusive na estruturação de partículas de Sn exclusivamente na interface SiO₂/Si. Portanto, o envelhecimento representa uma importante etapa no controle da formação de NPs dentro do SiO₂ bem como o de ilhas em interfaces SiO₂/Si. Dada a inexistência de uma explicação consistente para os resultados obtidos no experimento envolvendo o envelhecimento, um modelo baseado em argumentos termodinâmicos foi proposto. Neste modelo considera-se que partículas muito pequenas com elevada estabilidade térmica, cuja temperatura de fusão pode alcançar ≈ 1000 °C se formam durante a etapa de envelhecimento. Esse valor é ≈ 750 °C acima do ponto de fusão do Sn metálico. Durante o subsequente recozimento em altas temperaturas essas partículas podem lentamente começar a se dissolver liberando soluto. Como a probabilidade de formar novas partículas estáveis a essa temperatura é baixa, parte do Sn em soluto migra a superfície do filme, o que leva a evaporação do Sn. Outra parte, entre 35 e 48 % mi-

gra para a interface SiO₂/Si resultando na estruturação de NPs apenas nessa região. A estabilidade térmica dessas partículas tem como origem a formação de complexos do tipo SnO_x ou a transição de fase em que pequenos aglomerados de Sn que podem apresentar ligações covalentes ao invés das ligações metálicas encontradas no β-Sn. O modelo termodinâmico proposto neste estudo explica não apenas a elevação do ponto de fusão do Sn nos resultados apresentados nesse estudo, mas também os presentes na literatura [Shvartzburg – 2000, Lai - 1996]. Mais ainda, esses resultados podem significar a primeira evidência de formação de aglomerados de Sn, onde os átomos estão ligados covalentemente embebidos em uma matriz, uma vez que até o presente momento tais partículas foram formadas apenas em vácuo [Shvartzburg – 2000 e Breaux - 2005].

Com base na sistemática desenvolvida no estudo de envelhecimento foi possível investigar também a resposta óptica luminescente a partir das camadas implantadas com Sn. Verificou-se que os filmes envelhecidos por longos períodos antes do recozimento em altas temperaturas apresentam resposta luminescente na região espectral do azul-violeta superior aos recozidos diretamente no intervalo de temperaturas $500 \leq T \leq 1100$ °C. Este estudo complementa os resultados obtidos anteriormente em estudo realizado no Lab. de Implantação Iônica do IF-UFRGS que constataram que a luminescência a partir de filmes implantados com Sn e recozidos em vácuo é superior a de amostras recozidas em fluxo de N₂ [Lopes – 2005(b)].

No estudo de filmes de SiO₂/Si₃N₄ implantados com Sn destacam-se dois aspectos importantes da técnica. A possibilidade de controlar a distância do plano de formação das ilhas a partir da escolha da espessura da camada de nitreto. Também se destaca a capacidade de fazer com que as ilhas cresçam pelo acréscimo de uma etapa extra de recozimento em altas temperaturas. Isso significa que através da implantação iônica seguida de tratamentos térmicos em alta temperatura é possível ajustar tanto a distância das partículas para o substrato semicondutor como ter controle sobre os tamanhos dos precipitados formados. Essas características fazem desse sistema um excelente candidato no desenvolvimento de memórias *flash* baseadas em NPs metálicas [Nakajima - 1997].

O estudo de filmes de SiO₂/Si implantados com Pb revelou a possibilidade de formar densos arranjos de NPs de Pb epitaxiais ao Si. Diferentemente do caso do Sn, o Pb tem estrutura C.F.C. que é mais coerente com a estrutura diamante do Si, dando origem a formação de partículas facetadas. Particularmente, quando submetidas a tratamento térmico por 6,0 h a ilhas exibem geometria piramidal de base quadrada embebida ao substrato de Si. Além disso, o sistema de ilhas de Pb na interface SiO₂/Si(100) apresentam uma única orientação em rela-

ção ao substrato definida pelos planos a partir da qual as ilhas crescem diferente do Sn que não forma interfaces coerentes com o Si. Demonstrou-se no estudo das ilhas de Pb formadas na interface SiO₂/Si(100) que o tamanho das mesmas é fortemente dependente da fração de Pb transferida para a interface e não do tempo de recozimento. Em particular, no experimento envolvendo alta fluência e maior energia de implantação ($\Phi = 2,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $E = 300 \text{ keV}$), observou-se a formação de ilhas maiores com bases retangulares. Observou-se também a formação de partículas com duas fases em que a região central da ilha é formada de Pb metálico enquanto a parte mais externa muito provavelmente é formada por uma liga Pb-Si.

A formação de ilhas de Pb em interfaces SiO₂/Si(111) também foi estudada. Foi demonstrada a forte influência que a estrutura da interface exerce na formação e evolução térmica das ilhas. Esse sistema apresenta muitas características distintas ao sistema formado na interface SiO₂/Si(100). As ilhas formadas na interface SiO₂/Si(111) apresentam forma de calota esférica cuja base é redonda, e crescem segundo o comportamento previsto pela teoria de crescimento competitivo.

Resumindo, a técnica de implantação iônica seguida de tratamentos térmicos em altas temperaturas permite a estruturação de interface SiO₂/Si e SiO₂/Si₃N₄ com arranjos bidimensionais de partículas com densidades tipicamente da ordem de $10^{11} \text{ ilhas/cm}^2$ e tamanhos que vão de $\approx 5 \text{ nm}$ até $\approx 25 \text{ nm}$. Em especial a técnica possibilita a formamação de partículas epitaxiais ao Si de diferentes materiais com geometrias esféricas ou facetadas. As ilhas podem formar estruturas embebidas ao Si ou simplesmente formadas sobre o plano da interface. Este conjunto de propriedades consolida o método implantação seguido de recozimento como uma ferramenta versátil e flexível na formação de arranjos bidimensionais de partículas com excelentes propriedades físico-químicas.

Entre as principais perspectivas desse trabalho está a produção de ilhas cujas propriedades sejam diferentes das apresentadas nesse trabalho e que tenham potencial de aplicação. De fato resultados preliminares demonstraram a possibilidade de produzir ilhas de Ag que possui excepcionais propriedades plasmonicas [Maier - 2005] bem como PbSe que possui aplicações na tecnologia de células solares de 3ª geração [Klimov – 2007]. Os resultados obtidos para o Sn estabelecem também a possibilidade de estudar a formação de ilhas de SnO₂. Esse material é um semiconductor de alta largura de banda e possui potenciais aplicações como sensor de gás [Lu - 2010], diodo emissor de luz e dispositivos fotônicos [Tagliante - 2009]. Esse material é interessante de estudar, pois pode ser sintetizado a partir das ilhas de Sn pelo acréscimo de um segundo recozimento em ambiente oxidante.

O estudo das partículas formadas após o envelhecimento por técnicas baseadas em luz Sincrotron também é de alto interesse. Desse modo seria possível estudar as estruturas formadas após o envelhecimento e os tratamentos térmicos de maneira a obter distribuições em tamanhos pela técnica de GISAXS para diferentes temperaturas acompanhando assim a evolução estrutural das partículas. Mais ainda, usando a técnica de EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure*) é possível determinar as distâncias entre os primeiros vizinhos dos átomos de Sn e Pb. Dessa forma é possível confrontar os valores obtidos experimentalmente para os comprimentos de ligação das estruturas formadas com os valores previstos para os aglomerados estáveis de Sn calculados por métodos de simulação de primeiros princípios. Esses experimentos possibilitariam a comprovação direta de que partículas de Sn e Pb podem formar ligações covalentes quando em pequenos volumes mesmo embebidas em SiO₂, com temperatura de fusão muito mais alta do que a correspondente fase massiva desses materiais. Essa sistemática possibilitaria comprovar experimentalmente, de maneira inédita na literatura, a formação dessas pequenas partículas embebidas no SiO₂, confirmando os estudos apresentados nesse trabalho.

Anexo A

Formação de nanopartículas em camadas implantadas

Para facilitar a discussão dos resultados e fornecer subsídios aos leitores menos familiarizados com o tema, este anexo tem como objetivo introduzir os conceitos básicos relacionados à nucleação e crescimento de NPs em materiais implantados.

A.1 Aspectos gerais

A geração de um sistema de NPs ocorre via a nucleação seguida do crescimento de pequenos embriões, a partir dos quais as NPs crescem através da absorção do soluto existente em solução supersaturada. Na medida em que o grau de supersaturação diminui, o surgimento de novos núcleos cessa dando origem ao crescimento dos precipitados existentes. Quando a supersaturação alcança um valor suficientemente baixo, as partículas menores se tornam instáveis frente às maiores, dando início ao processo de crescimento competitivo conhecido como *Ostwald ripening* (OR). Neste processo as partículas interagem via troca de componentes com o campo soluto existente na matriz. A figura A.1 ilustra pictoricamente o processo de nucleação seguido do crescimento e OR, a partir de uma solução supersaturada obtida via implantação iônica.

A cinética de crescimento de elementos do grupo IV da tabela periódica em matrizes de SiO₂ foi estudada experimentalmente, através de métodos teóricos e de simulação [Markwitz – 1999, Bonafos – 2000, Bonafos – 2001, Bording - 2000]. Em todos os casos, os resultados foram discutidos no âmbito da teoria de nucleação e crescimento competitivo. Dessa forma, embora o objetivo dessa tese não seja estudar de forma detalhada esses processos, saber como um sistema de NPs se forma no interior e em interfaces de matrizes sólidas favorecerá no entendimento do mecanismo de evolução estrutural das NPs em especial as formadas na interface SiO₂/Si. Portanto, as próximas seções serão dedicadas à revisão dos processos de nucleação e crescimento, uma vez que alguns desses conceitos serviram de base para a discussão dos resultados apresentados nos capítulos 3 e 4.

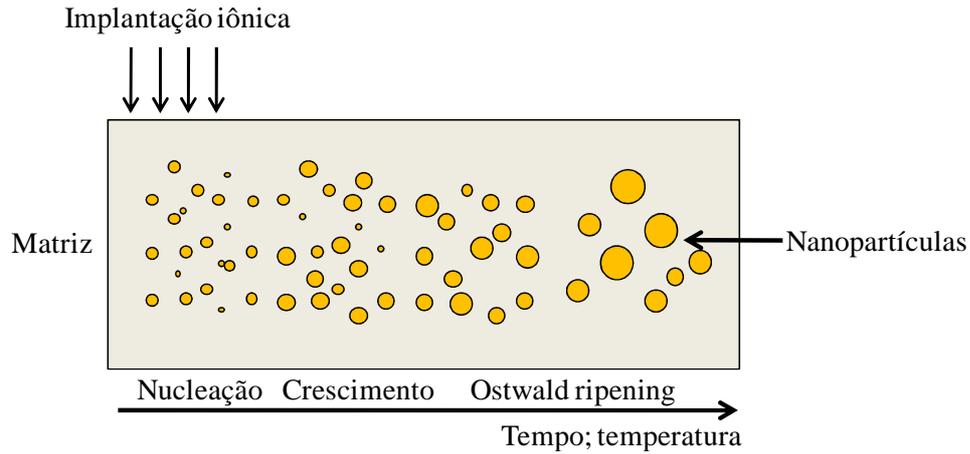


Figura A.1: Ilustração esquemática dos processos de nucleação e crescimento em camadas implantadas. (Adaptado de [Reiss - 1995]).

A.2 Energia livre de interface

Considerando uma partícula cristalina e homogênea contendo N átomos delimitados por interfaces planas dentro de uma matriz sólida. Nesse caso podemos definir a energia livre total G do sistema como:

$$G = NG_a + AG_e, \quad (\text{A.1})$$

onde A representa a área da interface e a energia livre específica G_e equivale ao excesso de energia livre sobre a energia total NG_a que a partícula teria se a interface estivesse no mesmo estado termodinâmico que o seu interior homogêneo.

Para criar uma interface é necessário realizar trabalho sobre o sistema quebrando ligações e removendo átomos vizinhos. O trabalho reversível dW_e necessário para aumentar a área da interface partícula-matriz em dA , com o sistema mantido a temperatura T e pressão P constantes pode ser definido para uma partícula composta apenas por um elemento (ex. Sn ou Pb) por:

$$dW_{e(T,P)} = d(G_e A). \quad (\text{A.2})$$

Existem basicamente duas formas de formar uma interface: (i) simplesmente aumentando a área da interface pelo acréscimo de átomos sem alterar a estrutura da interface ou (ii) aplicando uma tração sobre a interface que já existe mantendo o número de átomos e alterando o estado de tensão da interface. Considerando os dois processos, podemos reescrever a equação A.2 da seguinte maneira:

$$dW_{e(T,P)} = G_e dA + \left(\frac{\partial G_e}{\partial A} \right)_{T,P} A. \quad (\text{A.3})$$

Se criamos uma interface apenas acrescentando mais área, a energia livre específica independente da área tal que $(\partial G_e / \partial A)_{T,P} = 0$, de maneira que o trabalho de criar uma interface é dado por

$$dW_{e(T,P)} = G_e dA. \quad (\text{A.4})$$

Quando G_e independe da área definimos a quantidade energia livre de interface γ que possui dimensão de energia por unidade de área J/m^2 . Detalhes mais aprofundados sobre o tema podem ser encontrados na ref. [Howe - 1997]

A.3 Nucleação

A.3.1 Nucleação homogênea em sólidos

As duas abordagens teóricas que buscam descrever os processos de nucleação são denominadas *clássica* e *não-clássica*. A teoria *clássica* assim como estudada por Gibbs [Gibbs - 1948], trata da flutuação do campo de soluto em pequenas dimensões, dando origem a precipitados de uma fase β homogênea dispersos em uma matriz α . Nesse caso existe uma interface bem definida entre partícula e matriz. Já na teoria *não-clássica* [Cahn - 1959] a interface é difusa de maneira que núcleos muito pequenos não são em nenhuma parte homogêneos.

Consideramos o modelo clássico, com uma solução supersaturada em átomos do tipo B (Sn ou Pb) dispersa em uma fase α formada por moléculas do tipo A (SiO_2). Para a formação de partículas da fase β , átomos do tipo B devem difundir e se agrupar formando um volume com a composição de β . Nesse processo deve ocorrer a formação da interface α/β dando origem a uma barreira de ativação de energia.

A variação da energia livre associada ao processo de nucleação terá os seguintes termos:

1. No intervalo de temperaturas em que a fase β é estável a criação de um volume V resultará em um abaixamento da energia livre $V\Delta G_V^\beta$, onde ΔG_V^β é a energia livre por unidade de volume.
2. A criação da interface isotrópica α/β aumentará a energia livre do sistema em $A\gamma$ onde γ é a energia de interface.

3. A acomodação dos precipitados resulta em tensões elásticas na matriz aumentando a energia livre do sistema em $V\Delta G_V^{el}$, onde ΔG_V^{el} é variação de energia de tensão por unidade de volume de β .

A energia livre total formada a partir da soma de todos os termos citados acima pode ser escrita como:

$$\Delta G_{HOM} = -V\Delta G_V^\beta + A\gamma + V\Delta G_V^{el}. \quad (A.5)$$

O termo $A\gamma$ representa uma simplificação para uma interface isotrópica. Em um cristal cada plano possui energia de superfície diferente do outro, de maneira que a representação mais formal desse termo seria $\sum A_i\gamma_i$. Com base nessa simplificação, a equação A.5 pode ser reescrita para uma geometria esférica, na forma:

$$\Delta G_{HOM} = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_V^\beta - \Delta G_V^{el}) + 4\pi r^2\gamma. \quad (A.6)$$

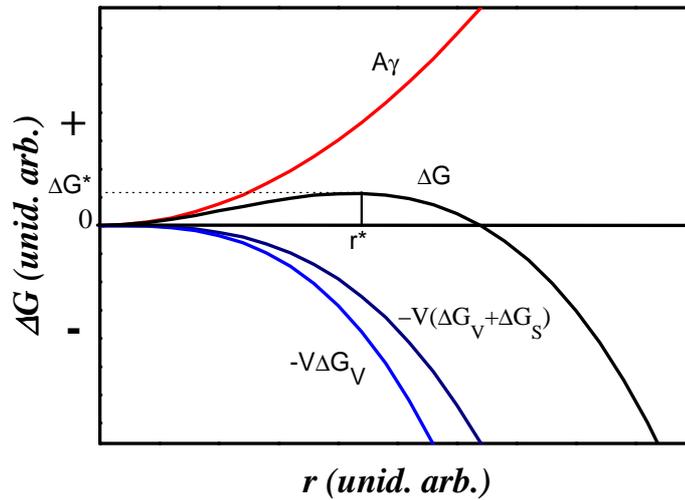


Figura A.2: Variação de cada um dos termos da equação A.6 como função do raio r . (Extraído de [Porter - 1992]).

As representações de cada termo da equação A.6 estão dispostas na figura A.2. Como o termo referente à energia de interface varia quadraticamente com r ele domina para pequenos valores de r . O efeito desse predomínio sobre o termo de volume para r pequeno implica na barreira energética ΔG^* que deve ser superada para formar um núcleo estável. Portanto, existe um raio crítico (r^*) que representa um equilíbrio instável onde núcleos que se formam com $r < r^*$ acabarão diminuindo de tamanho para reduzir a energia liberando soluto para o sistema. Por outro lado, núcleos formados com $r > r^*$ reduzem a sua energia pela absorção de soluto no

sistema e, portanto, crescem. A partir da equação A.6 podemos obter tanto o raio crítico r^* quanto a altura da barreira energética ΔG^* :

$$r^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_V^\beta - \Delta G_V^{el})}, \quad (\text{A.7})$$

$$\Delta G_{HOM}^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V^\beta - \Delta G_V^{el})}. \quad (\text{A.8})$$

A.2.2 Nucleação heterogênea em sólidos

A nucleação em sólidos bem como em líquidos é quase sempre heterogênea. Sítios para esse tipo de nucleação são defeitos tais como vacâncias, deslocamentos, fronteiras de grão, falhas de empilhamento, inclusões, superfícies e interfaces. Todas essas estruturas aumentam a energia livre do material. Se por ocasião da nucleação alguns desses defeitos forem aniquilados parte da energia livre do sistema será liberada (ΔG_d) diminuindo a barreira de energia para nucleação. Desse modo, a equação equivalente a A.1 para a nucleação heterogênea é:

$$\Delta G_{HET} = -V(\Delta G_V^\beta - \Delta G_V^{el}) + A\gamma - \Delta G_d. \quad (\text{A.9})$$

Dentre os vários defeitos citados, será exemplificada a nucleação de uma fase β (Sn ou Pb) na interface entre duas outras fases, a saber sílica (SiO_2) e c-Si. A figura A.3 representa um esquema da nucleação na interface. Esse problema é essencialmente o mesmo da nucleação em superfícies livres, exceto pela troca da energia de interface entre as fases α e β pela energia de superfície da fase β . Para a nucleação na interface a equação A.9 assume a forma:

$$\Delta G_{HET} = -V(\Delta G_V^\beta - \Delta G_V^{el}) + A_{\text{SiO}_2-\beta} \gamma_{\text{SiO}_2-\beta} + A_{\beta-\text{SiO}_2} \gamma_{\beta-\text{SiO}_2} - A_{\beta-\text{Si}} \gamma_{\text{SiO}_2-\text{Si}}, \quad (\text{A.10})$$

onde os dois primeiros termos de energia de interface dão conta das interfaces SiO_2/β e β/Si recém criadas aumentando a energia livre do sistema. O último termo da equação A.10 refere-se a porção da interface α/δ destruída quando da nucleação da nova partícula.

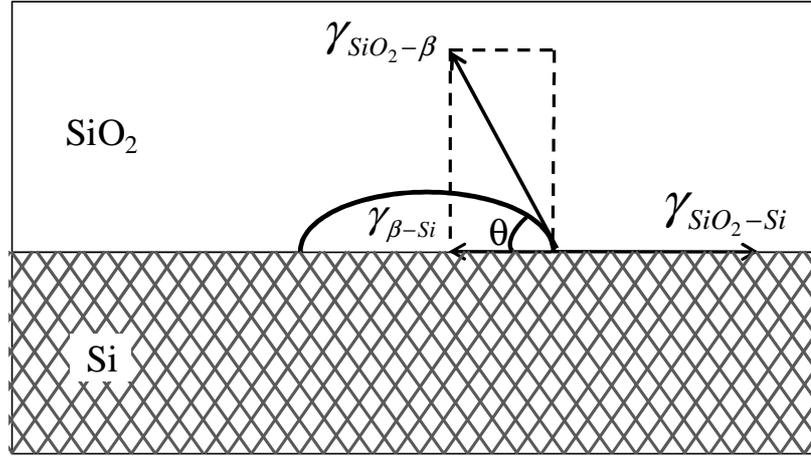


Figura A.3: Esquema da nucleação heterogênea de uma partícula da fase β na interface entre as fases SiO_2/Si .

Considerando que o sistema da figura A.3 está em equilíbrio, obtém-se a expressão que relaciona as energias de interface envolvidas:

$$\gamma_{\text{SiO}_2-\beta} \cos \theta + \gamma_{\beta-\text{Si}} = \gamma_{\text{SiO}_2-\text{Si}}, \quad (\text{A.11})$$

onde θ descreve o ângulo de contato entre a partícula e o substrato de Si. A partir da geometria do problema e das equações A.10 e A.11 demonstra-se que:

$$\Delta G_{\text{HET}} = \Delta G_{\text{HOM}} \cdot S(\theta), \quad (\text{A.12})$$

sendo que $S(\theta)$ é expresso por:

$$S(\theta) = \frac{1}{4} \cdot [(1 - \cos(\theta))^2 \cdot (2 + \cos(\theta))]. \quad (\text{A.13})$$

A figura A.4 representa graficamente a expressão (A.13), onde nota-se que $S(\theta) \leq 1$, ou seja, a $\Delta G_{\text{HET}} \leq \Delta G_{\text{HOM}}$. Portanto a nucleação heterogênea é energeticamente mais favorável que a homogênea. Esse resultado implica que a interface apresenta uma geometria favorável a nucleação de ilhas frente ao interior da camada de SiO_2 no caso desenvolvido nesse trabalho, onde se estuda a formação de ilhas de Sn e Pb em interfaces SiO_2/Si e $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$.

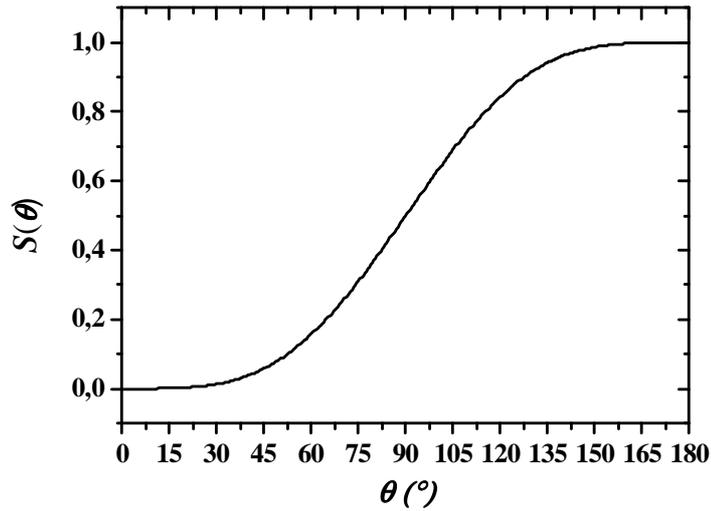


Figura A.4: Variação da razão da energia livre de Gibbs referente à nucleação heterogênea pela homogênea como função do ângulo de contato.

A.3 Crescimento

Um dos principais conceitos envolvidos com a precipitação e crescimento de partículas em camadas implantadas é a supersaturação. A supersaturação como função do tempo é definida pela porcentagem da concentração de soluto acima da solubilidade sólida do tipo atômico inserido no material:

$$S_s(t) = \frac{C(t) - C_\infty}{C_\infty}, \quad (\text{A.14})$$

onde $C(t)$ representa a concentração da solução como função do tempo e C_∞ o limite de solubilidade. A implantação iônica é um processo de não equilíbrio que possibilita formar soluções supersaturadas em matrizes sólidas. Ao introduzir átomos acima de certo valor de supersaturação crítica S_c , partículas começam a precipitar espontaneamente. Na prática, frequentemente se faz necessário um recozimento pós-implantação para dar mobilidade aos átomos implantados induzindo assim a nucleação. Quando a nucleação começa no tempo inicial t_0 , durante o recozimento, o volume total ocupado pelos núcleos é tão pequeno que não afeta o nível de saturação. Dessa forma o raio crítico r^* que depende do nível de supersaturação pode ser considerado constante nesse período. Nesse estágio cada núcleo se forma individualmente a partir de flutuações do soluto dissolvido na matriz. Entretanto, conforme núcleos vão se formando e crescendo a concentração de soluto na matriz diminui até que em t_1 a supersaturação passa a ser menor que S_c cessando a formação de novas partículas. O intervalo entre t_0 e t_1 é conhecido como intervalo de nucleação. Terminada essa fase, os núcleos crescem transfor-

mando-se em precipitados e continuam a crescer sustentados pelo campo de soluto. Reduzindo ainda mais concentração de soluto a saturação alcança um valor relativamente baixo onde as partículas menores tornam-se instáveis dissolvendo-se. Assim fornecem mais soluto para a matriz enquanto as maiores crescem absorvendo esse soluto da matriz. Essa fase é conhecida como crescimento competitivo ou *Ostwald ripening*.

Para entendermos melhor o conceito de OR é importante introduzir a equação de Gibbs-Thomson (Eq. A.15) que declara que a concentração de equilíbrio do soluto no entorno de uma partícula com raio de curvatura r é maior que na periferia de uma superfície plana e pode ser expressa em função de r como:

$$C(r) = C_{\infty} \exp\left(\frac{2\mathcal{W}_m}{K_B T r}\right), \quad (\text{A.15a})$$

ou para $\left(\frac{2\mathcal{W}_m}{K_B T r}\right) \ll 1$,

$$C(r) = C_{\infty} \left(1 + \frac{2\mathcal{W}_m}{K_B T r}\right), \quad (\text{A.15b})$$

onde V_m é o volume molar e K_B é constante de Boltzmann. A partir da equação A.15b e da definição de supersaturação (Eq. A.14), verificar-se que o raio crítico é proporcional ao inverso da saturação, ou seja, $r^* \propto 1/S(t)$. Logo, ao diminuir a supersaturação o raio crítico cresce resultando na instabilidade das partículas pequenas presentes no sistema que se dissolvem alimentando o crescimento das maiores. No crescimento das partículas, se o processo de difusão for mais lento que a troca de soluto na interface partícula/matriz o crescimento será controlado por difusão; por outro lado, se a reação for o processo mais lento o crescimento será controlado por reação de interface.

A figura A.5 ilustra um esquema da distribuição de soluto na matriz para os processos de reação e difusão em um sistema de duas partículas com raios r_1 e r_2 . Em um processo limitado por reação a difusividade é suficientemente alta mantendo a homogeneidade do campo de soluto na matriz (\bar{C}) [curva (a)]. Já no processo por difusão a troca de soluto na interface partícula/matriz é alta, gerando acumulação de soluto nas imediações das partículas formado um gradiente de concentração nessa região [curva (b)]. Nesse caso a concentração próxima a partícula pode ser estimada através da equação para $C(r)$ em função do raio de curvatura da partícula. Já para distâncias além de certo r_c a concentração pode ser descrita por uma função do campo homogêneo [Yao - 1993]. Se o sistema apresentar uma densidade muito grande de partículas, não se espera a formação de um campo homogêneo, mas sim um gradiente de con-

centração [curva (c)], que depende de características locais como proximidade e tamanho dos precipitados. O surgimento de campos homogêneos ocorre somente em casos onde a formação das partículas ocorre de maneira bastante dispersa na matriz. Em muitos casos, no entanto, a densidade de partículas e volume da fase precipitada é grande o suficiente de maneira que interações difusivas ocorrem entre as partículas e seus primeiros vizinhos.

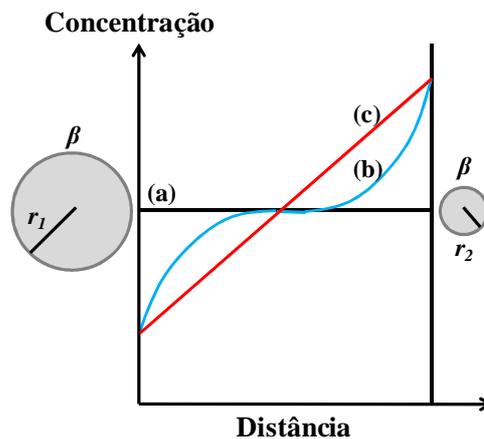


Figura A.5: Perfis de concentração para processos controlados por (a) reação, (b) difusão. A curva (c) refere-se ao sistema com alta densidade controlado por difusão.

A teoria clássica de crescimento competitivo através de processos de difusão foi desenvolvida por Lifshitz, Slyozov e Wagner e hoje é conhecida como teoria LSW. Atualmente as teorias de nucleação e crescimento aliadas a experimentos mais recentes ainda são temas de intensa pesquisa científica. Mais detalhes sobre esse assunto podem ser encontrados nas Refs. [Yao – 1993, Lifshitz – 1961, Marder – 1987, Rizza - 2007].

Anexo B

Técnica GISAXS (*grazing incidence small angle X-ray scattering*): resultados e interpretação

Para facilitar a discussão dos resultados e fornecer subsídios aos leitores menos familiarizados com o tema, este apêndice tem como objetivo introduzir os conceitos básicos relacionados às medidas de GISAXS realizadas nos filmes de SiO₂/Si implantados com Sn apresentados no Capítulo 3 e discutidos na seção 3.2.3.

B.1 Aspectos gerais

A geometria a qual é realizado um experimento de GISAXS está esquematizada na figura B.1. A superfície da amostra (filme de SiO₂/Si) define o plano x - y com o eixo- x orientado na direção do feixe incidente. Logo, o eixo- y é perpendicular ao plano de espalhamento definido pelos ângulos de incidência (α_i) e de saída (α_f).

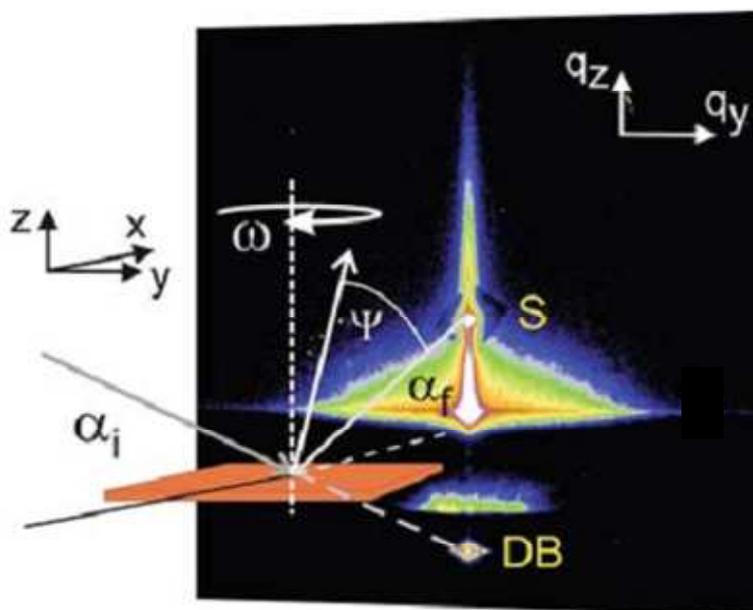


Figura B.1: Esquema da geometria de um experimento de GISAXS. A amostra é posicionada de acordo com as coordenadas espaciais x , y e z , bem como a orientação azimutal ω . Três ângulos são importantes: o ângulo incidente (α_i), o ângulo de saída (α_f) e o ângulo fora do plano (ψ). Quanto mais claro o sinal, maior a intensidade da onda espalhada. As principais características do sinal detectado são o sinal refletido (S) e o feixe direto (DB). Adaptado da Ref. [Müller-Buschbaum - 2009].

A partir desse arranjo experimental tem-se que o sinal espalhamento de raios-X é registrado em um detector bidimensional do tipo CCD. O sinal detectado resulta da interferência coerente das ondas espalhadas. O espalhamento possui quatro componentes: espalhamento de onda ($K_i = 2\pi/\lambda$) somente pelas partículas embebidas no filme de SiO₂ ou na interface SiO₂/Si [Fig. B.2(a)], reflexão na interface SiO₂/Si para depois ser espalhada pela partícula [Fig B.2(b)], espalhamento na partícula e reflexão na interface SiO₂/Si [Fig. B.2(c)] ou ainda reflexão na interface seguido de espalhamento na partícula para então refletir uma vez mais antes de sair da amostra [Fig. B.2(d)].

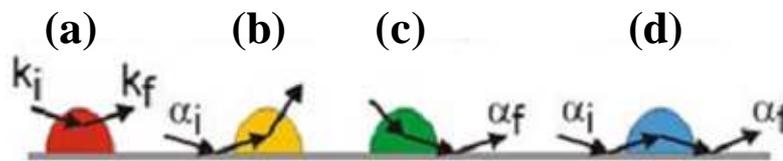


Figura B.2: Os quatro componentes do espalhamento a partir de uma partícula sobre um substrato ou dentro de um filme com uma interface após as partículas como no caso SiO₂/Si. Adaptado da Ref. [Müller-Buschbaum - 2009].

A figura B.3 apresenta um esquema do sinal de medida obtido por três diferentes estruturas. Todas as figuras tem em comum um sinal na forma de uma barra vertical no centro do espectro, que representa o sinal produzido pelo feixe refletido. Em geral, usa-se uma chapa que bloqueia esse feixe que é ordens de grandeza mais intenso que o proveniente do espalhamento a partir das estruturas no filme e da partícula. A figura B.3(a) mostra um esquema do sinal resultante de um filme com estrutura colunar depositado sobre um substrato. A figura 3(b) mostra o resultado de uma estrutura tipo multicamada. O caso que interessa para esse estudo está representado na figura B.3(c), que exemplifica o sinal proveniente de uma distribuição de partículas de vários tamanhos dispersa aleatoriamente em um filme. No caso investigado espera-se esse tipo de sinal a partir da dispersão de partículas/aglomerados de Sn dentro do filme de SiO₂ após o tratamento de envelhecimento em baixas temperaturas por longos períodos.

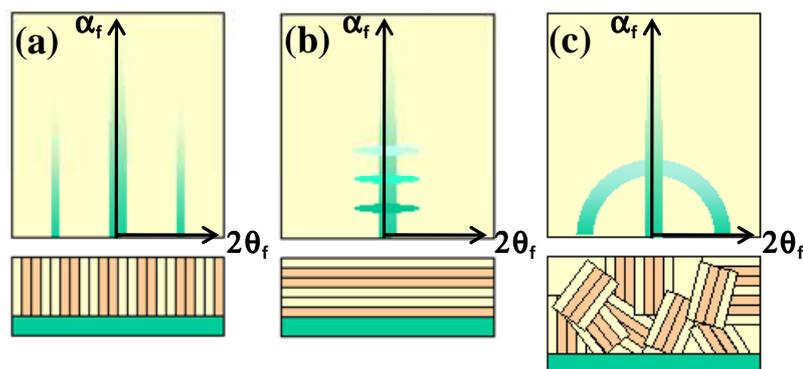


Figura B.3: Esquema apresentando a resposta esperada em experimento de GISAXS a partir de três tipos diferentes de estruturas. Figura adaptada da página <http://staff.chess.cornell.edu/~smilgies/gisaxs.php>.

B.2 Filmes de SiO₂/Si implantados com Sn

O principal efeito do envelhecimento é a formação de um conjunto de pequenos aglomerados de Sn (ver. seção 3.2.3). Para investigar as estruturas formadas após o envelhecimento uma amostra envelhecida foi estudada via espalhamento de raios-X pela técnica de GISAXS. As medidas também foram realizadas em uma amostra de controle, sem implantação e numa amostra recém implantada. Estas medidas foram feitas em colaboração com o Dr. D. Babonneau (*Laboratoire de Physique des Matériaux*) na linha D2AM do ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) em Grenoble, França. A figura B.4 apresenta os resultados obtidos usando fótons com 8,95 keV de energia e largura do feixe incidente na amostra $\approx 0,5 \times 1,0 \text{ mm}^2$. O ângulo de incidência foi fixado em $\alpha_i = 0,4^\circ$, fixando o alcance de penetração dos raios X incidentes em 580 nm. A figura mostra que o sinal 2D registrado pela CCD, posicionada 0,57 m atrás da amostra. Os sinais das amostras como implantada [Fig. B.4(a)] e envelhecida por 100 h em ar [Fig. B.4(b)] são bastante parecidos. A figura 4.14(e) mostra um corte horizontal da distribuição angular de intensidade do sinal detectado em comparação com as simulações dos sinais refletidos [Figs. B.4 (c) e (d)] das referidas amostras. Por fim a figura B.4(f) apresenta as distribuições em tamanhos obtidas, considerando distribuições do tipo log-normal das partículas formadas dentro do óxido e que possuem densidade eletrônica correspondente ao que se espera de partículas de Sn. A figura B.4 demonstra que a etapa de envelhecimento realmente influencia a redistribuição local do Sn induzindo a formação de partículas com diâmetro médio $\langle D \rangle \approx 0,8 \text{ nm}$, ou seja, cerca de 30 % maior do que o diâmetro médio da amostra como implantada ($\approx 0,6 \text{ nm}$).

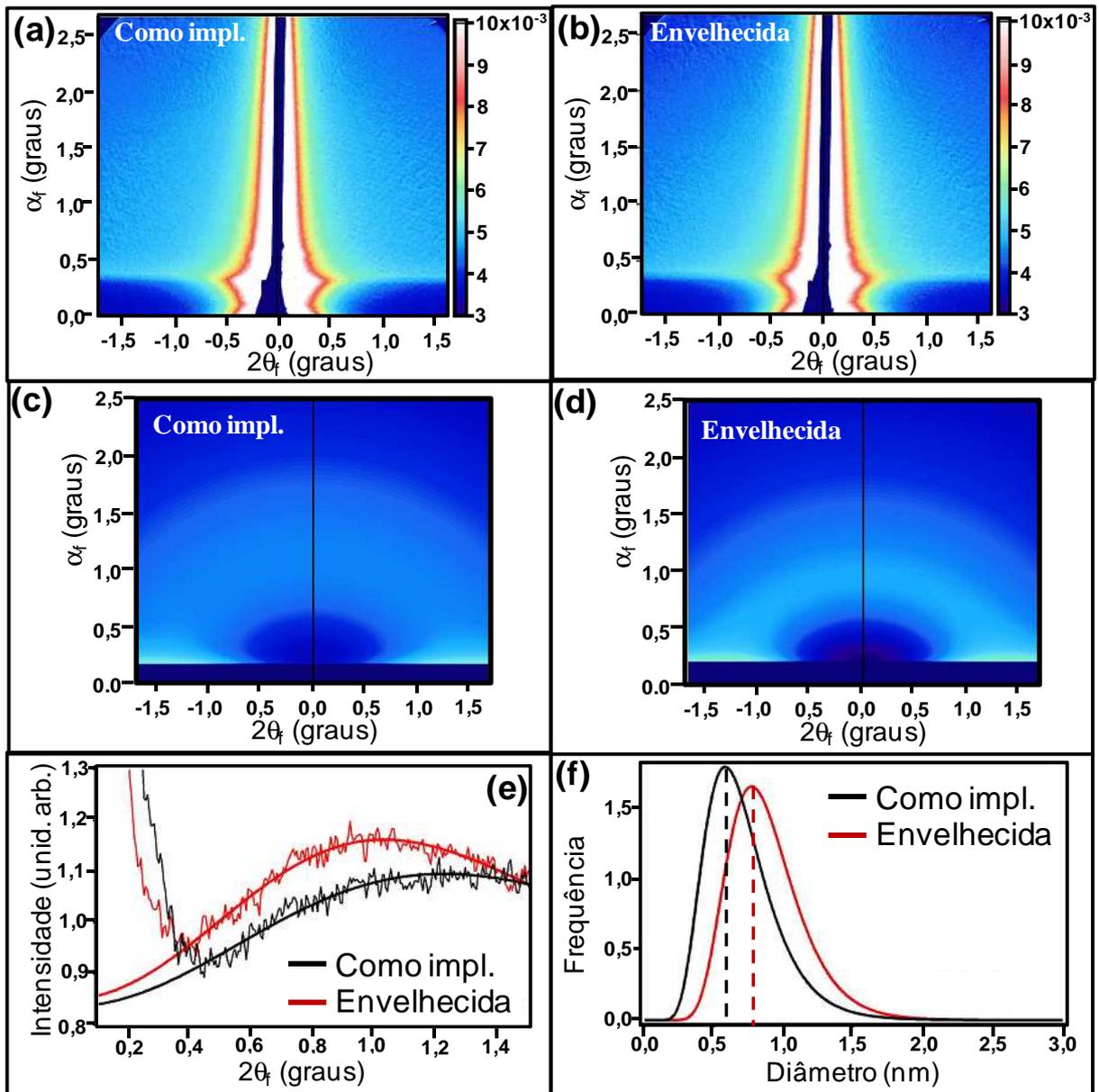


Figura B.4: Distribuições angulares da intensidade de reflexão de raios-X das medidas de GISAXS nas camadas implantadas com Sn após (a) a implantação e depois de (b) envelhecida. Simulações das distribuições de intensidade após a (c) implantação e (d) envelhecida. (e) Corte horizontal nas distribuições angulares e (f) distribuição de tamanhos obtida através das simulações.

Referências

- [Alford - 2007] ALFORD, T. L.; FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W. *Fundamentals of nanoscale analysis*. New York: Springer-Verlag, 2007.
- [Allen - 1986] ALLEN, G. I.; BAYLES, R. A.; GILE, W. W.; JESSER, W. A. Small particle melting of pure metals. *Thin Sol. Films*, v. 144, p. 297-308, 1986.
- [Bachels - 2000] BACHELS, T.; GÜNTHEROD, H.-J.; SCHÄFER, R. Melting of isolated tin nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, v. 85, p. 1250-1253, 2000.
- [Baumvol - 1999] BAUMVOL, I. J. R. Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon. *Surf. Science Rep.*, New York, v. 36, p. 1-166, 1999.
- [Bennett - 2008] BENNETT, N. S.; RADANSOM, H. H.; BEER, C. S.; SMITH, A. J.; GWILLIAM, R. M.; COWERN, N. E. B.; SEALY, B. J. Enhanced n-type dopant solubility in tensile-strained Si. *Thin Sol. Films*, v. 517, p. 331-333, 2008.
- [Bonafos - 2000] BONAFOS, C.; GARRIDO, B.; LÓPEZ, M.; PÉREZ-RODRIGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; KIHN, Y.; ASSAYAG, G. B.; CLAVERIE, A. Ostwald ripening of Ge precipitates elaborated by ion implantation in SiO₂. *Mat. Sci. Eng. B*, v. 69-70, p. 380-385, 2000.
- [Bonafos - 2001] BONAFOS, C.; COLOMBEAU, B.; ALTIBELLI, A.; CARRADA, M.; ASSAYAG, G. B.; GARRIDO, B.; LÓPEZ, M.; PÉREZ-RODRIGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; KIHN, Y.; CLAVERIE, A. Kinetic study of group IV nanoparticles in ion beam synthesized in SiO₂. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, v. 178, p. 17-24, 2001.
- [Bording - 2000] BORDING, J. K.; TAFTØ, J. Molecular-dynamics simulation of growth of nanocrystals in an amorphous matrix. *Phys. Rev. B*, v. 62, 8098-8103, 2000.
- [Bottani - 1999] BOTTANI, C. E.; LI BASSI, A.; TANNER, B. K.; STELLA, A.; TOGNINI, A.; CHEYSSAC, P.; KOFMAN, R. Melting in metallic Sn nanoparticles suited by surface Brillouin scattering synchrotron-x-ray diffraction. *Phys. Rev. B*, v. 59, artigo R15601, 1999.
- [Breaux - 2003] BREAUX, G. A.; BENIRSCHKE, R. C.; SUGAI, T.; KINNEAR, B. S.; JARROLD, M. F. Hot and solid gallium clusters: Too small to melt. *Phys. Rev. Lett.*, v. 91, artigo 215508, 2003.
- [Breaux - 2005] BREAUX, G. A.; NEAL, C. M.; CAO, B.; JARROLD, M. F. Tin clusters that do not melt: Calorimetry measurements up to 650 K. *Phys. Rev. B*, v. 71, artigo 073410, 2005.
- [Cahn - 1959] CAHN, J. W.; HILLIARD, J. E. Free energy of a non-uniform system. III. Nucleation in a two-component incompressible fluid. *J. Chem. Phys.*, v. 31, p. 688-699, (1959).

- [Calestani - 2005] CALESTANI, D.; LAZZARINI, L.; SALVIATI, G.; ZHA, M. Morphological, structural and optical study of quasi-1D SnO₂ nanowires and nanobelts. *Cryst. Res. Tech.*, v. 40, p. 937-941, 2005.
- [Chu - 1978] CHU, W. -K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. *Backscattering spectrometry*. New York: Academy Press, 1978.
- [Chuang - 2004] CHUANG, F.; WANG, C. Z.; ÖĞÜT, S.; CHELIKOWSKY, J. R.; HO, K. M. Melting of small Sn clusters by *ab initio* molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, v. 69, artigo 165408, (2004).
- [Corbett - 1966] CORBETT, J. M.; BOSWELL, F. W. Use of thin single crystals as reference standards for precision electron diffraction. *J. Appl. Phys.*, v. 37, p. 2016-2020, 1966.
- [Cui - 2007] CUI, L.-F.; WANG, L.-M.; WANG, L.-S. Evolution of the electronic properties of Sn_n⁻ clusters (n = 4-45) and the semiconductor-to-metal transition. *J. Chem. Phys.*, v. 126, artigo 064505, 2007.
- [Denton - 1991] DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard's law. *Phys. Rev. A*, v. 43, p. 3161-3164, 1991.
- [Dick - 2002] DICK, K.; DHANASEKARAN, T.; ZHANG, Z.; MEISEL, D. Size-depending melting of silica-encapsulated gold nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 124, p. 2312-2317, 2002.
- [Donnadieu - 2004] DONNADIEU, P.; BLANQUET, E.; JAKSE, N.; MUR, P. Detection of a subnanometric layer at the Si/SiO₂ interface and related strain measurements. *Appl. Phys. Lett.*, v. 85, p. 5574-5576, 2004.
- [Eaglesham - 1993] EAGLESHAM, D. J.; WHITE, A. E.; FELDMAN, L. C.; MORIYA, N.; JACOBSON, D. C. Equilibrium shape of Si. *Phys. Rev. Lett.*, v. 70, p. 1643, 1993.
- [Feldman - 2001] FELDMAN, L. C. Introduction in: CHABAL, Y.J. (Ed.) *Fundamental aspects of silicon oxidation*. Berlin: Springer-Verlag, 2001, p. 1-11 (Springer series in materials science, v. 46).
- [Fultz - 2002] FULTZ, B.; HOWE, J. M. *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Heidelberg: Springer-Verlag, 2002.
- [Gandhi - 1983] GANDHI, S. K. *VLSI fabrication principles: silicon and gallium arsenide*. New York: John Wiley, 1983.
- [Gezzo - 1973] GEZZO, M.; BROWN, D. M. Difusivity summary of B, Ga, P, As, and Sb in SiO₂. *J. of Electrochem. Soc.*, Princeton, v. 120, n. 1, p. 146-148, Jan. 1973.
- [Gibbs - 1948] GIBBS, J. W. *Collected Works*, v. 1, p. 252-258, 1948.
- [Hagège - 1999] HAGÈGE, S. Lead Inclusions in Silicon: Structure, Morphology, and Thermal Behavior. *Int. Sci.*, v. 7, p. 85-101, 1999.

[Howe - 1997] HOWE, J. M. Interfaces in materials. Atomic structure, thermodynamics and kinetics of solid-vapor, solid-liquid and solid-solid interfaces. John Wiley and Sons Inc., New York, 1997.

[Huang - 2009] HUANG, S.; SO, Y. H.; CONIBEER, G.; GREEN, M. A. *In situ* formation on tin nanocrystals embedded in silicon nitride matrix. *J. Appl. Phys.*, v. 105, artigo 124303, 2009.

[Im - 1999] IM, S.; YEONG, J. Y.; OH, M. S.; KIM, H. B.; CHAE, K. H.; WHANG, C. N.; SONG, J. H. Enhancing defect-related photoluminescence by hot implantation into SiO₂ layers. *Appl. Phys. Lett.*, v. 74, p. 961-963, 1999.

[Jiang - 2008] JIANG, Q.; LU, H. M. Size dependent interface energy and its applications. *Surf. Sci. Rep.*, v. 63, p. 427-464, 2008.

[Johnson - 1999] JOHNSON, E.; JOHANSEN, A.; SARHOLT, L.; DAHMEN, U. Nanosized lead inclusions in silicon produced ion implantation. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B*, v. 148, p. 1034-1038, 1999.

[Joshi - 2003] JOSHI, K.; KANHERE, D. G.; BLUNDELL, S. A. Thermodynamics of tin clusters. *Phys. Rev. B*, v. 67, artigo 235413, 2003.

[Klimov - 2007] KLIMOV, V. I. Spectral and dynamical properties of multiexcitons in semiconductor nanocrystals. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, v. 58, p. 635-673, 2007.

[Koenig - 1970] KOENIG, H. R.; MAISSEL, L.I. Application of RF discharges to sputtering. *IBM J. of Res. Dev.*, v. 14, p. 168-171, 1970.

[Kremer - 2007] KREMER, F.; LOPES, J. M. J.; FICHTNER, P. F. P.; ZAWISLAK, F. C. Low temperature aging effects on the formation of Sn nanoclusters in SiO₂/Si films and interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, v. 91, artigo 083102, 2007.

[Krenn - 1999] KRENN, J. R.; DEREUX, A.; WEEBER, J. C.; BOURILLOT, E.; LACROUTE, Y.; GOUDONNET, J. P.; SCHIDER, G.; GOTSCHY, W.; LEITNER, A.; AUSSENEGG, F. R.; GIRARD, C. Squeezing the optical near-field zone by Plasmon coupling of metallic nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, v. 82, p. 2590-2593, 1999.

[Kringhøj - 1994] KRINGHØJ, P; ELLIMAN, R. G. Diffusion of ion implanted Sn in Si, Si_{1-x}Ge_x, and Ge. *Appl. Phys. Lett.*, v. 65, p. 324-326, 1994.

[Krishnamurty - 2006] KRISHNAMURTY, S.; JOSHI, K.; KANHERE, B.; BLUNDELL, S. A. Finite-temperature behavior of small silicon and tin clusters: An *ab initio* molecular dynamics study. *Phys. Rev. B*, v. 74, artigo 045419, 2006.

[Kuiiri - 2009] KUIRI, P. K.; GHOSH, M. Effect of the oxidation temperature on the photoluminescence of Sn implanted and annealed SiO₂/Si. *Adv. Sci. Lett.*, v. 2, p. 35-39, 2009.

[Landi - 2010] LANDI, G. T.; ROMERO, S. A.; and SANTOS, A. D. High density flux of Co nanoparticles produced by a simple gas aggregation apparatus. *Rev. Sci. Instr.*, v. 81, artigo 033908, 2010.

[Lai - 1996] LAI, S. L.; GUO, J. Y.; PETROVA, V.; RAMANATH, G.; ALLEN, L. H. Size-depending properties of small tin particles: Nanocalorimetric measurements. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 99-102, 1996.

[Li - 2009] LI, X.-P.; LU, W.-C.; ZANG, Q.-J.; CHEN, G.-J.; WANG, C. Z.; HO, K. M. Structures and stabilities of Pb_n ($n \leq 20$) clusters. *J. Chem. Phys.*, v. 113, p. 6217-6221, 2009.

[Liao - 1996] LIAO, L.-S.; BAO, M.-S.; LI, N.-S.; ZHENG, X.-Q.; MIN, N.-B. *J. Luminesc.*, v. 68, p. 199-204, 1996.

[Lide - 2005] LIDE, D. R.; ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, <<http://www.hbcnpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

[Lifshitz - 1961] LIFSHITZ, I. M.; SLYOSOV, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. of Solids*, v. 19, p. 35-50, 1961.

[Lok - 2007] LOK, S. K.; YOU, B.; ZHANG, B.; ZHANG, X. X.; SOU, I. K.; and WONG, G. K. L. Wong. MBE-Grown Fe Magnetic Quantum Dots in ZnS Matrix. *IEEE Tran. Mag.*, v. 43, p. 3127-3129, 2007.

[Lopes – 2005(a)] LOPES, J. M. J.; *Nanoestruturas luminescentes de Ge e Sn em camadas de SiO₂ implantadas*. 2005. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

[Lopes – 2005(b)] LOPES, J. M. J.; ZAWISLAK, F. C.; FICHTNER, P. F. P.; LOVEY, F. C.; CONDÓ, A. M. Effect of the annealing atmosphere on the structure and luminescence of Sn-implanted SiO₂ layers. *Appl. Phys. Lett.*, v. 86, artigo 023101, 2005.

[Lopes – 2005(c)] LOPES, J. M. J.; ZAWISLAK, F. C.; FICHTNER, P. F. P.; PAPALEO, R. M., CONDÓ, A. M.; LOVEY, F. C.; TOLLEY, A. Formation of epitaxial β -Sn islands at the interface of SiO₂/Si layers implanted with Sn⁺ ions. *Appl. Phys. Lett.*, v. 86, artigo 191914, 2005.

[Lopes - 2006] LOPES, J. M. J.; KREMER, F.; ZAWISLAK, F. C.; FICHTNER, P. F. P.; Correlation between structural evolution and photoluminescence of Sn nanoclusters in SiO₂ layers. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, v. 242, p. 157, 2006.

[Lu - 2001] LU, K.; JIN, Z. H. Melting and superheating of low-dimensional materials. *Curr. Opin. Sol. Stat. Mat. Sci.*, v. 5, p. 39-44, 2001.

[Lucovsky - 2004] LUCOVSKY, G.; PHILLIPS, J. C. Microscopic bonding and macroscopic strain relaxations at Si-SiO₂ interfaces. *Appl. Phys. A*, v. 78, p. 453-459, 2004.

[Maier – 2005] MAIER, S. A.; ATWATER, H. A. Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures. *J. Appl. Phys.*, v. 98, artigo 011101, 2005.

[Marder - 1987] MARDER, M. Correlations and Ostwald ripening. *Phys. Rev. A*, v. 36, p. 858-874, 1987.

[Markwitz - 1999] MARKWITZ, A.; GRÖTZSCHEL, R.; HEINIG, K.-H.; REBOHLE, L.; SKORUPA, W. Microstructural investigation of Sn nanoclusters in double-energy implanted and annealed SiO₂ layers with cross-sectional TEM. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, v. 152, p. 319-324, 1999.

[Mehrer - 2007] MEHRER, H. *Diffusion in Solids*. Springer-Verlag: Heidelberg, 2007.

[Mei - 2007] MEI, Q. S.; LU, K. Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals. *Prog. Mat. Sci.*, v. 52, p. 1175-1262, 2007.

[Meldrum - 2001] MELDRUM, A.; HAGLUND Jr., R. F.; BOATNER, L. A.; WHITE, C. W. Nanocomposite materials formed by ion implantation. *Adv. Mat.*, v. 13, p. 1431-1444, 2001.

[Müller-Buschbaum - 2009] MÜLLER-BUSCHABAUM, P. Capítulo 3 em Application of synchrotron light to scattering and diffraction in materials and life sciences. *Lect. Notes Phys.*, v. 776, p. 61-89, 2009.

[Nakajima - 1997] NAKAJIMA, A.; FUTATSUGI, T.; HORIGUCHI, N.; YOKOYAMA, N. Formation of Sn nanocrystals in thin SiO₂ film using low-energy ion implantation. *Appl. Phys. Lett.*, v. 73, p. 3652-3654, 1997.

[Nakajima - 1998] NAKAJIMA, A.; FUTATSUGI, T.; NAKAO, H.; USUKI, T.; HORIGUCHI, N.; YOKOYAMA, N. Microstructure and electrical properties of Sn nanocrystals in thin, thermally grown SiO₂ layers formed via low energy ion implantation. *J. Appl. Phys.*, v. 84, p. 1316-1320, 1998.

[Nanda - 2009] NANDA, K. K. Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model. *Pram. J. Phys.*, v. 72, p. 617-628, 2009.

[Nicollian - 1983] NICOLLIAN, E. H.; BREWS, J. R. *MOS (Metal Oxide Semiconductor) physics and technology*. New York: John Wiley, 1983.

[Olesinski - 1990] OLESINSKI, R. W.; ABBASCHIAN, G. J.; Si-Sn. Em: MASSALSKI, T. B. (Ed.). *Binary alloy phase diagrams*. 2 ed. Materials Park: ASM International, v. 3, p. 3361, 1990.

[Pawlow - 1909] PAWLOW, P. *Z. Phys. Chem.*, v. 65, 1909.

[Pei - 2008] PEI, L.; DUSCHER, G.; STEEN, C.; PICHLER, P.; RYSSEL, R.; NAPOLITANI, E.; DE SALVADOR, D.; PIRO, A. M.; TERRASI, A.; SEVERAC, F.; CRISTIANO, F.; RAVICHANDRAN, L.; GUPTA, N.; WINDL, W. Detailed arsenic concentration profiles at Si/SiO₂ interfaces.

[Porter - 1992] PORTER, D.; EASTERLING, K. E. *Phase transformations in metals and alloys*, 2 Ed., Chapman & Hall, Londres, 1992.

[Pun - 2006] PUN, A. F.; WANG, X.; DURBIN, S. M.; ZHENG, J. P. A method for reducing surface roughness during thermal desorption of silicon. *Thin Sol. Films*, v. 504, p. 136-139, 2006.

[Rajesh - 2005] RAJESH, C.; MAJUMDER, C.; RAJAN, M. G. R.; KULSHRESHTHA, S. K. Isomers of small Pb_n clusters ($n = 2 - 15$): Geometric and electronic structures based on *ab initio* molecular dynamics calculations. *Phys. Rev. B*, v. 72, artigo 235411, 2005.

[Rebohle - 2000] REBOHLE, L.; BORANY, J. VON; FRÖB, H.; SKORUPA, W. Blue photo- and electroluminescence of silicon dioxide layers ion-implanted with group IV elements. *Appl. Phys. B*, v. 71, p. 131-151, 2000.

[Reiss - 1995] REISS, S.; HEINIG, K.-H. Computer simulations of mechanisms of the SI-MOX process. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, v. 102, p. 256-260, 1995.

[Rizza - 2007] RIZZA, G.; RAMJAUNY, Y.; GACOIN, T.; VIEILLE, L.; HENRY, S. Chemically synthesized nanoparticles embedded in SiO_2 matrix: A model system to give insights into nucleation and growth under irradiation. *Phys. Rev. B*, v. 76, artigo 245414, 2007.

[Salh - 2007] SALH, R.; KOURKOUTIS, L. F.; SCHMIDT, B.; FITTING, H. -J. Luminescence of isoelectronic ion-implanted SiO_2 layers. *Phys. Stat. Solid (a)*, v. 204, p. 3132-3144, 2007.

[Schäfer - 2008] SCHÄFER, S.; ASSADOLLAHZADEH, B.; MEHRING, M.; SCHWERDTFEGER, P.; SCHÄFER, R. Structure and electronic properties of Sn_N clusters ($N = 6-20$) from combined deflection experiments and quantum theoretical studies. *J. of Phys. Chem. A*, v. 112, p. 12312, (2008).

[Shvartsburg - 2000] SHVARTSBURG, A. A.; JARROLD, M. F. Solid clusters above the bulk melting point. *Phys. Rev. Lett.*, v. 85, p. 2530, (2000).

[Shvartsburg - 2000] SHVARTSBURG, A. A.; JARROLD, M. F. Transition from covalent to metallic behavior in group-14 clusters. *Chem. Phys. Lett.*, v. 317, p. 615-618, 2000.

[Sigmund - 2006] SIGMUND, P. *Particle penetration and radiation effect*. Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.

[Skuja - 1998] SKUJA, L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 239, p. 16-48, 1998.

[Skuja - 2002] SKUJA, L. Isoelectronic series of twofold coordinated Si, Ge and Sn atoms in glassy SiO_2 : a luminescence study. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 149, p. 77-95, 1992.

[Spiga - 2003] SPIGA, S.; MANTOVAN, R.; FANICIULLI, M.; FERRETI, N.; BOSCHERINI, F.; d'CAPITO, F.; SCHMIDT, B.; GRÖSTZSCHEL, R.; MÜCKLICH, A. *Phys. Rev. B*, v. 68, artigo 205419, 2003.

[Stephen - 2001] STEPHEN, A. C. *The science and engineering of microelectronic fabrication*. New York: Oxford University Press, 2001.

[Sun - 2005] SUN, C. Q.; LI, C. M.; BAI, H. L.; JIANG, E. Y. Melting point oscillations of a solid over the whole range of sizes. *Nanotech.*, v. 16, p. 1290-1293, 2005.

[Tagliente - 2009] TAGLIENTE, M. A.; BELLO, V.; PELLEGRINI, G.; MATTEI, G.; MAZZOLDI, P.; MASSARO, M. SnO₂ nanoparticles embedded in sílica by íon implantation followed by thermal oxidation. *J. Appl. Phys.*, v. 106, artigo 104304, 2009.

[Tesmer - 1995] TESMER, J. R.; NASTASI, M. (Eds.). *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Pittsburg: Materials Research Society, 1995.

[Tohmon - 1989] TOHMON, R.; SHIMOGAISHI, Y.; MIZUNO, H.; OHKI, Y.; NAGASAWA, K.; HAMA, Y. 2.7 eV luminescence in as-manufactured high-purity silica glass. *Phys. Rev. Lett.*, v. 62, p. 1388-1391, 1989.

[Walsh - 2004] WALSH, A.; WATSOM, G. W.; Electronic structures of rocksalt, litharge, and herzenbergite SnO by density functional theory. *Phys. Rev. B*, v. 70, artigo 235114, 2004.

[Wang - 2007] WANG, C.-H.; SHEN, W.-Y.; SHENG, P.-S.; LEE, C.-Y.; CHIU., H.-T. Deposition of Mesoporous Silicon Carbide Thin Films from (Me₃Si)₄Sn: Tin Nanoparticles as in Situ Generated Templates. *Chem. Mater.*, v. 19, p. 5250-5255, 2007.

[Watanabe - 2004] WATANABE, T.; TATSUMURA, K.; OHDAMARI, I. SiO₂/Si interface structure and its formation studied by large-scale molecular dynamics calculation. *Appl. Surf. Sci.*, v. 237, p. 125-133, 2004.

[Xia - 2005] XIA, Y.; HALLAS, N.J. Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures. *J. MRS Bull.*, v. 30, p. 338-348, 2005.

[Xiao - 2007] XIAO, X. H.; REN, F.; WANG, J. B.; LIU, C.; JIANG, C. Z. Formation of aligned silver nanoparticles by ion implantation. *Mat. Lett.*, v. 61, p. 4435-4437, 2007.

[Veith - 2005] VEITH, M.; FRÈRES, J.; KÖNIG, P.; SCHÜTT, O.; HUCH, V.; BLIN, Nanoscaled Sn and Pb particles aligned AlO₃ tubes obtained from molecular precursors. *J. Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 3699, 2005.

[Yao - 1993] YAO, J. H.; ELDER, K. R.; GUO, H.; GRANT, M. Theory and simulation of Ostwald ripening. *Phys. Rev. B*, v. 47, p. 14110-14125, 1993.

[Yano - 1994] YANO, K.; ISHII, T.; HASHIMOTO, T.; KOBAYASHI, T.; MURAI, F.; SEKI, K. Room temperature single electron memory. *IEEE Trans. Elect. Dev.*, v. 41, p. 1628, 1994.

[Ziegler - 1985] ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The stopping and ranges of ions in solids*. New York: Pergamon, 1985.

[Ziegler - 1992] ZIEGLER, J. F. *Handbook of ion implantation technology*. Amsterdan: North-Holland, 1992.