UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA - ESCOLA DE ENGENHARIA – INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA DOS MATERIAIS
PGCIMAT

Síntese e caracterização de nanocristais de PbSe em substrato SOI.

Zacarias Eduardo Fabrim

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner e apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Outubro de 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA - ESCOLA DE ENGENHARIA – INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA DOS MATERIAIS
PGCIMAT

Síntese e caracterização de nanocristais de PbSe em substrato SOI

Dissertação de Mestrado

Zacarias Eduardo Fabrim

Porto Alegre, Outubro de 2010.

Agradecimentos

Ao Prof. Paulo F. P Fichtner pelo incondicional auxílio, que foi muito além da orientação acadêmica e do papel de tutor na formação do sujeito da pesquisa.

Ao Prof. Gerson Feldmann, que me apresentou ao Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT). Sua serenidade e objetividade me foram exemplos em diversos momentos na execução de meus trabalhos.

Aos Profs. vinculados ao PGCIMAT, que prestaram uma ótima formação nas disciplinas obrigatórias e opcionais do programa.

A equipe do Lab. de Implantação Iônica da UFRGS: Eng. Agostinho e os técnicos Paulo Borba, Miro e Péco. A atuação profissional e competente desta equipe foi um dos principais agentes para a possibilidade deste trabalho.

A equipe do Centro de Microscopia Eletrônica (CME): Aline, Moema e Cristiane pelo auxílio na utilização dos microscópios de transmissão e cordialidade no atendimento.

Aos colegas de laboratório. Pouco teria aprendido sobre a prática experimental sem o auxílio de meus amigos e amigas Felipe Kremer, Shay Reboh, Flávia Luce, Darío Sanchez, Augusto de Mattos, Samir Shubeita e Felipe Bregolin.

Aos técnicos Paulo Kovalik e Eder Britto que me auxiliaram nas mais diversas tarefas envolvendo a preparação de amostras, além de projeto, assistência e manutenção de equipamentos.

À Rede Temática de Nanotecnologia da Petrobras, cujo auxílio financeiro foi essencial para o desfecho deste trabalho.

Aos meus pais que sempre me apoiaram em minhas decisões e na escolha da minha carreira.

À minha esposa Camila por ter suportado minhas noites em claro e ter me dado força, carinho e atenção nas horas mais necessárias.

Resumo

Nesta dissertação são apresentados os resultados da síntese de nanocristais (NCs) de PbSe em substratos de Si e SOI. O material foi produzido pela técnica de Síntese por Feixe de Íons (IBS) seguido de tratamentos térmicos em alta temperatura. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

O estudo abrangeu amostras implantadas apenas com Pb ou com Se, ou amostras sequencialmente implantadas com Pb e Se. As implantações foram realizadas com substrato aquecido a T_i = 400 ℃ para evitar amorfização, variando-se parâmetros de implantação como fluência, energia e ordem de implantação (primeiro Se ou Pb). Os recozimentos foram realizados a diferentes temperaturas e tempos. Os resultados foram discutidos em termos da retenção dos íons e da reação de formação do PbSe.

Os principais resultados podem ser resumidos da seguinte forma. Durante as implantações ocorrem perdas tanto de Pb como de Se, atribuídas a processos de difusão auxiliada por irradiação. Nas amostras implantadas com apenas um elemento não ocorrem perdas durante os tratamentos térmicos. Contudo, nas amostras implantadas com Pb e Se, ocorrem perdas tanto de Pb como de Se. Este fenômeno é discutido considerando difusão pela matriz e evaporação pela superfície. O aumento das perdas foi associado à reação de formação do composto PbSe. Esta reação produz nanocristais, formando discordâncias devido ao desajuste de rede cristalina nas interfaces PbSe/Si. As perdas de Pb ocorrem preferencialmente através de difusão em discordâncias. Diferentemente do Pb, os átomos de Se reagem de diferentes formas com a matriz, permanecendo retidos no substrato. As Distribuições em Tamanho de NCs (DTNs) possuem forma característica e pouca variação de forma em função do tempo, não sendo observado crescimento competitivo.

Estes resultados podem ser interpretados com base em argumentos termodinâmicos. A estabilidade do sistema NCs de PbSe em matriz de Si ocorre devido a minimização da energia de superfície, através da formação de interfaces coerentes, semi-coerentes e de estruturas caroço-casca (caroço de PbSe e casca de Se) com interfaces Se/Si. Para tanto a reação de síntese do PbSe produz NCs com uma coleção de orientações específicas em relação a estrutura cristalina do Si. Análises das micrografias de alta resolução com técnicas de Transformada de Fourier demonstram que muitos destes NCs são deformados plasticamente para diminuir o desajuste com o Si.

O presente estudo mostra que é possível produzir NCs de PbSe termicamente estáveis e cristalograficamente orientados em relação a estrutura cristalina do Si. A baixa entalpia de formação do PbSe e baixa solubilidade dos átomos de Pb e de Se favorece a síntese dos NCs. Contudo, o comportamento químico e cinético do sistema é complexo devido as diferentes interações Pb-Si e Se-Si.

Abstract

This work focuses on the synthesis of PbSe nanocrystals (NCs) in Si and SOI substrates. The NCs are produced by Ion Beam Synthesis (IBS) technique followed by thermal treatments at high temperatures. The samples are characterized by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) and Transmission Electron Microscopy (TEM) techniques.

The study comprises samples implanted with only one ion (Pb or Se) and samples implanted sequentially with Pb and Se, considering distinct implantation parameters (fluence, energy and ion sequence), performed at high temperature Ti = 400 ℃ to avoid amorphization. The thermal treatments are done at distinct temperatures and times and the results are discussed in terms of the ion retention and of the PbSe compound formation.

The most important results can be summarized as follow. During the implantations, Pb and Se losses take place and this phenomenon is attributed to the radiation enhanced diffusion process. Elemental losses cannot be detected for samples implanted with only one element. As opposed to this behavior, significant losses are observed for the co-implanted samples. These losses are attributed to the PbSe synthesis reaction. The formation of the NCs occurs concomitantly with the formation of treading dislocations induced by the large mismatch of the crystal PbSe/Si structures. The losses of Pb atoms can be attributed to a pipe diffusion processes along the dislocations. In contrast, the Se atoms tend to form atomic clusters and chemical bonds with Si crystal defects, and therefore are retained inside the matrix. The evolution of the NC size-distribution function is investigated, but no significant coarsening is observed.

The results obtained are discussed using thermodynamic arguments. The thermal stability of the PbSe NCs is related to the formation of coherent, semi-coherent interfaces as well as core-shell structures. The orientations of the PbSe NCs with respect to the Si matrix occur within a limited set of possibilities. High resolution TEM micrographs are analyzed using a Fast Fourier Transform method, which reveals the existence of plastically and elastically deformed interfaces.

This study demonstrates that thermally stable and epitaxially oriented PbSe NCs can be synthesized in crystalline Silicon matrix. Their synthesis is facilitated by the low formation enthalpy and by the low solubility limit of the Pb and Se atoms within the Si matrix. However, the kinetic and chemical behavior of the process is rather complex due to the distinct Pb-Si and Se-Si interactions.

Sumário

Lista de símbolos, unidades e abreviações iii

Capítulo 1 – Introdução 1

Capítulo 2 – Aspectos termodinâmicos e cinéticos da síntese de NCs de PbSe em Si cristalino 4

2.1 Nucleação e crescimento 4

2.2 Defeitos gerados durante implantação iônica e difusividade 9

Capítulo 3 – Técnicas e procedimentos experimentais 14

3.1 Métodos de síntese 14

3.1.1 Materiais utilizados e preparo da amostra para implantação 14

3.1.2 Implantação Iônica 15

3.1.3 Tratamentos Térmicos 19

3.2 Métodos de Análise 20

3.2.1 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) 20

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) 26

Capítulo 4 – Resultados experimentais 39

4.1 Alterações e perdas durante implantação a quente 40

4.1.1 Implantações de um elemento 40

4.1.2 Implantações do segundo elemento 45

4.2 Tratamentos térmicos nas amostras implantadas com apenas Pb ou apenas Se 48

4.3 Tratamentos térmicos nas amostras implantadas sequencialmente com Pb e Se 53

4.3.1 Tratamentos RTA nas amostras implantadas no Si 54

4.3.2 Tratamentos RTA nas amostras implantadas com alta fluência em substratos SOI 59

4.3.3 Tratamentos RTA nas amostras implantadas com baixa fluência em substratos SOI – implantação de Se após implantação de Pb 64

4.3.4 Tratamentos RTA nas amostras implantadas com baixa fluência em substratos SOI – implantação de Pb após implantação de Se 66

4.3.5 Dose retida nos Tratamentos RTA 68

4.3.6 Recozimentos isotérmicos das amostras implantadas a baixa fluência em substrato SOI 69
4.4 Caracterização estrutural 85
4.5 Resumo dos resultados 107
Capítulo 5 – Discussão dos resultados 110
5.1 O processo de implantação em alta temperatura 110
5.2 Síntese de NCs de PbSe em Si 114
5.2.1 Os sistemas binários Pb-Si, Se-Si e Pb-Se 117
5.2.2 Síntese de NCs de PbSe em Si 124
5.2.3 Difusão e evaporação dos elementos implantados na síntese de NCs de PbSe no Si 133
5.2.4 Estabilidade térmica do sistema NCs de PbSe/SOI 138
6 Conclusões 144
Referências 148
Anexos 155

Lista de símbolos, unidades e abreviações

A_{canal} – área da curva RBS/C [contagem.keV];

A_{Pb}, A_{Se} – áreas das curvas RBS do Pb e Se respectivamente [contagem.keV];

A_{rand} – área da curva RBS [contagem.keV];

C_e - concentração de equilíbrio [atm.m^{-3}]

D – difusividade na matriz [m^2. s^{-1}];

d_{hkl} – distâncias entre planos (hkl) [nm];

E, E_0 – energia de implantação [keV];

$f(R)$ – função de distribuição em tamanho com área unitária [nm^{-1}];

g_{hkl} – vetor de difração do plano (hkl) [nm^{-1}];

(hkl) – plano cristalográfico hkl;

[hkl] – direção cristalográfica hkl;

{hkl} – família de planos cristalográficos hkl;

<hkl> - família de direções cristalográficas hkl;

M – mobilidade da interface [m^4.s^{-1}.J^{-1}];

N_{at} – número de átomos retidos no filme de Si;

R^* - raio crítico [nm];

R_0^* - raio crítico inicial [m]

R_i - raio do NC i [nm];

R_p – Alcance médio projetado na implantação iônica [nm];

<R>- raio médio [nm];

S – superfície do filme de Si [nm^2];

T_i - temperatura de implantação [℃];

T_{REC} – temperatura de recozimento isotérmico [℃];

T_{RTA} – temperatura de recozimento rápido RTA [℃];

X_{Pb} – fração molar de Pb [adimensional];

X_{Se} – fração molar de Pb [adimensional];

Z_V – número de discordâncias na interface do NC.

δ - desajuste entre parâmetros de rede do NC e do Si;

Φ – fluência ou dose implantada [íons.cm^{-2}];

γ - energia total de superfície ou interface [J.m^{-2}];

$\gamma_{\{hkl\}}$ - energia total de superfície ou interface dos planos {hkl} [J.m^{-2}];

v_m - volume atômico [nm^3]

Ω_β - volume molar da fase precipitada β [mol^{-1} . m^3];

ρ_{at} – densidade atômica [atm.nm^3];

ρ_{NCs} – densidade de nanocristais [qnt.cm^{-2}];

AP – amostra padrão;

DTI – Distribuição em Tamanho de Ilhas;

DTN – Distribuição em Tamanho de Nanocristais;

EDS - Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (espectroscopia por dispersão de energia de Raio-X);

FFT – Fast Fourier Transform (método numérico da transformada rápida de Fourier);

HRTEM – High Resolution Transmission Electron Microscopy (microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução);

IBS – Ion Beam Synthesis (síntese por feixe de íons);

NCs – Nanocristais;

OR – Ostwald Ripening;

RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry (espectrometria por retroespalhamento de Rutherford);

RBS/C - Channeling Rutherford Backscattering Spectrometry (espectrometria por retroespalhamento de Rutherford em posição de canalização);

RTA – Rapid Thermal Annealing (tratamento térmico rápido);

SAD – Selected Area Electron Diffraction (difração de área selecionada);

SOI – Silicon-on-Insulator (silício sobre isolante);

ST – Seção Transversal (amostra TEM vista na direção Si[110]);

TEM – Transmission Electron Microscopy (microscopia eletrônica de transmissão);

VP – Vista Planar (amostra TEM vista na direção Si[100]);

Capítulo 1

Introdução

Compostos semicondutores de *gap* direto da familia IV–VI são de interesse aplicado na área de sensores infravermelhos, dispositivos emissores de luz, lasers infravermelhos, transmissão de dados em fibras óticas, e em dispositivos termo e fotovoltaicos [1-8]. Dentro do paradigma vigente, nanocristais semicondutores (NCs) permitem a discretização de níveis de energia e o ajuste do espaçamento de banda. A absorção de um fóton implica na formação de um par eletron-lacuna (éxciton). Em NCs de PbS, CdSe, Si e PbSe os efeitos de interação colombiana entre portadores torna possível a geração de vários éxcitons por fóton [9]. A integração desses NCs em sistemas eletrônicos pode possibilitar o aumento da eficiência na geração de energia fotovoltaica e a produção de lasers e sensores de mais eficiência [10-14]. É demonstrado que NCs de PbSe podem produzir até 7 éxcitons com apenas um fóton [15]. Os maiores avanços na síntese de NCs de PbSe seguem rotas químicas, onde é possível obter arranjos auto-organizados com diversas geometrias [16], Nesses sistemas a extração de portadores via geração de múltiplos éxcitons já foi observada [17-18]. Contudo, NCs coloidais são de difícil integração com matrizes semicondutoras. Mais, a extração de portadores é pouco eficaz devido à dificuldade em remover moléculas estabilizantes das superfícies dos NCs.

A formação de NCs semicondutores funcionais embebidos em substratos de Si cristalino pode ser um meio mais eficaz para extração de portadores. O objetivo é estender a síntese de NCs de PbSe aos substratos de Si e SOI (*Silicon On Insulator*) utilizando métodos de Síntese por Feixe de Íons (IBS). A caracterização das interfaces NC/matriz é um ponto crucial para se entender como se dá a formação dos NCs e aperfeiçoar suas propriedades, visando um estudo futuro sobre transporte de cargas, comportamento fotônico, geração e extração de múltiplos éxcitons como princípio para eficácia na produção fotovoltaica de energia.

Os NCs de PbSe são produzidos através da implantação seqüencial de Pb e Se em substratos de Si aquecido a 400 ℃ [19]. Após a implantação são realizados tratamentos térmicos a mais alta temperatura. Medidas de RBS (*Rutherford*

Backscattering Spectrometry- Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford) e TEM (*Transmission Electron Microscopy* - Microscopia Eletrônica de Transmissão) são utilizadas para investigação da retenção de Pb e Se, formação e estruturação dos NCs.

Como não foram encontradas referências sobre a formação PbSe em substratos SOI, foi necessário realizar um estudo sistemático que abrange todas as etapas de síntese. Este estudo deve ser entendido como uma etapa preliminar para otimização da produção de NCs estruturados tendo em vista possibilitar uma melhor extração de portadores. Logo a principal ênfase é o entendimento dos fatores responsáveis pelo ordenamento químico e estrutural e não a resposta fotônica do material.

A difusão atômica dos espécimes implantados é investigada em função dos parâmetros de implantação (energia e fluência), considerando-se tanto para os elementos isolados (Pb ou Se) como para o material seqüencialmente implantado com ambos elementos. O processo de formação do composto PbSe no Si será discutido considerando-se os conceitos de termodinâmica metalúrgica. Também serão enfatizados os aspectos da química do estado sólido, principalmente em relação às diferentes interações entre Pb-Si e Se-Si e na reação de formação do PbSe. A estabilidade das nanoestruturas obtidas é investigada com base em resultados de recozimentos isotérmicos a 800 ℃.

No Capitulo 2, os conceitos básicos para as discussões são resumidamente apresentados. Trata-se de modelos termodinâmicos para nucleação e crescimento e leis cinéticas que descrevem os fluxos dos átomos implantados. Além disso, aspectos básicos da interação de íons com a matéria são apresentados como subsídio para facilitar a compreensão mínima dos fenômenos que ocorrem durante a implantação.

No Capitulo 3, os métodos de síntese são devidamente detalhados. Neste capitulo também são descritos os conceitos dos métodos de análise: RBS, RBS/C (*Rutherford Backscattering Spectrometry Channeling* - Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford em condição de canalização), TEM, HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*- Microscopia de Transmissão em Alta Resolução), SAD (*Selected Area Diffraction* - Difração em Área Selecionada) e EDS (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy* - Espectroscopia por Dispersão em Energia).

No Capitulo 4 são apresentados os resultados das medidas de RBS e TEM referentes a todas as etapas de síntese. As curvas RBS identificam a quantidade retida dos íons após implantação e tratamentos térmicos. Perdas de Pb e Se causam desvios da relação estequiométrica ideal no material e sinalizam comportamentos físico-químicos distintos. As medidas RBS/C possibilitam avaliar o grau de defeitos na estrutura cristalina do Si. As micrografias TEM caracterizam a microestrutura do material. Medidas de EDS e padrões SAD comprovam a natureza química e estrutural dos NCs. Neste capítulo, os padrões SAD e transformadas de Fourier das imagens de microscopia em alta resolução (HRTEM) são empregados de forma sistemática para determinação das orientações dos NCs de PbSe no Si e caracterização estrutural das interfaces NC/Matriz.

No Capitulo 5, os aspectos peculiares do processo de implantação a quente são discutidos em função das perdas de Pb e Se. A natureza das ligações químicas Pb-Si, Se-Si e Pb-Se é discutida. Um mecanismo para a formação dos NCs é proposto e aspectos cristalográficos são argumentados em função da minimização da energia de interface PbSe/Si. As possíveis causas para a difusão e evaporação dos elementos implantados são discutidas e a estabilidade das Distribuições em Tamanho de NCs (DTNs) é investigada segundo teorias clássicas de crescimento competitivo ou Ostwald Ripening.

Capítulo 2

Aspectos termodinâmicos e cinéticos da síntese de NCs de PbSe em Si cristalino

O processo de síntese de NCs de PbSe é subdividido em duas etapas que compreendem a implantação iônica, realizada com substrato aquecido na temperatura T_i = 400 ℃ e tratamentos térmicos posteriores. No primeiro caso, do ponto de vista cinético tem-se uma condição relativamente complexa devido aos aspectos balísticos da implantação. No segundo caso, do ponto de vista termodinâmico, a formação de um NCs de PbSe pode ser mais facilmente entendida como um processo de minimização de energia livre.

A idéia central deste capítulo é apresentar alguns aspectos básicos dos processos termodinâmicos e cinéticos que possam subsidiar as discussões dos resultados.

2.1 Nucleação e crescimento

A implantação iônica permite alocar átomos em posições bem determinadas de profundidade à custa de um elevado dispêndio de energia [20]. A introdução de átomos via bombardeamento de íons em energias de keV a MeV implica em significativo afastamento do equilíbrio termodinâmico. Considerando-se a implantação e tratamento térmico, a energia de Gibbs do sistema (substrato mais material implantado) pode ser representada esquematicamente como na Fig. 2.1. Após implantação a configuração do sistema é metaestável. Se o material for aquecido (fornecimento de energia de ativação), alterações estruturais irão ocorrer no sentido de promover a diminuição da energia. Para haver formação de NCs de PbSe, além das reações químicas serem termodinamicamente favoráveis, a difusão dos componentes implantados deverá ser facilitada.

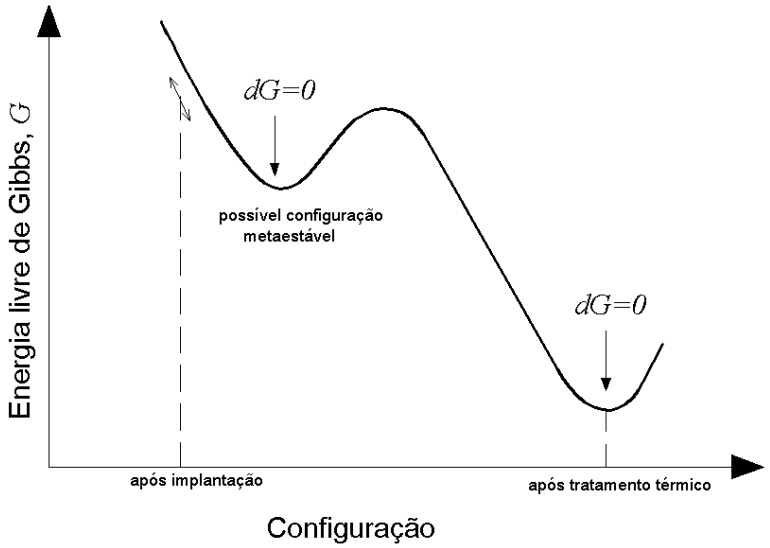


Fig. 2.1 – Diagrama ilustrativo demonstrando possíveis variações na energia livre de Gibbs em função das configurações do sistema após implantação e tratamento térmico.

A Fig. 2.2 mostra um esquema de configurações estruturais do sistema após a implantação e após tratamentos térmicos. Os seguintes aspectos podem ser destacados:

(a) Estrutura metaestável obtida após implantação a quente (composta por átomos de Pb e/ou Se alocados na matriz cristalina de Si e defeitos típicos do processo de implantação (defeitos pontuais e estendidos).

(b) Nucleação e crescimento dos NCs de PbSe durante os tratamentos térmicos decorrentes do processo de minimização de energia livre descrita como

$$\Delta G_1 = -V\Delta G_V + V\Delta G_V^{el} + \gamma A - \Delta G_d \qquad (2.1)$$

$-V\Delta G_V$ é a queda na energia livre com a formação de um NC com volume V, $V\Delta G_V^{el}$ é o acréscimo da energia de deformação elástica com a formação do NC de volume V, γA acréscimo de energia para formação de uma superfície de área A, ΔG_d decréscimo da energia com a aniquilação de defeitos.

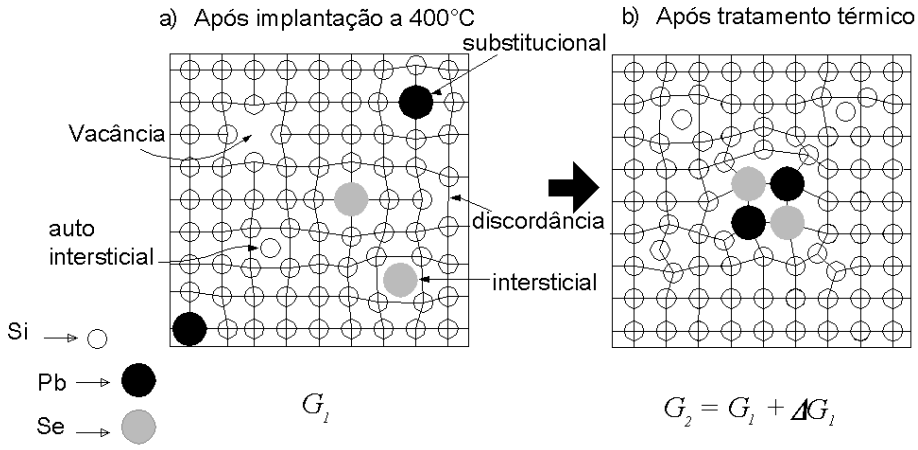


Fig. 2.2 – Representação das configurações e energias livres. (a) após implantação (átomos ou segregados, defeitos pontuais e estendidos). (b) Formação do composto (NCs de PbSe) e recozimento de defeitos.

Geralmente a formação de núcleos em matrizes sólidas exige deformações elásticas (aumento de energia ΔG_V^{el}). Isso ocorre pela mudança de volume específico, formação de fases com diferentes parâmetros de rede, ou restrições de forma e orientações dos NCs na matriz. Com o crescimento da partícula, a energia elástica acumulada é minimizada pela formação de discordâncias de desajuste (*misfit*), acarretando a formação de interfaces semi-coerentes.

O termo γA na Eq. (2.1) corresponde à energia total de interface isotrópica, ou seja, quando as energias específicas de interface independem da orientação dos planos. O termo γA é uma simplificação de um caso mais geral dado pela expressão $\sum A_i.\gamma_i$, onde γ_i é a energia de um dado plano ou interface i com área A_i. Na Fig. 2.3 são ilustradas diferentes geometrias para fases cristalinas CFC formadas por nucleação homogênea em uma matriz cristalina. Em (a) a energia de interface dos planos $\gamma_{\{100\}} > \gamma_{\{111\}}$ é consideravelmente menor que a energia das demais interfaces, logo apenas estes planos estão presentes, sendo que $A_{\{111\}} > A_{\{100\}}$. Em (b) observa-se um caso intermediário e em (c) há preponderância de interfaces incoerentes. Em materiais que não formam compostos, a energia de superfície (interface com o vácuo) é dependente do empacotamento atômico, o mesmo não pode ser dito para sais iônicos ou compostos (como o PbSe por exemplo), onde existem requisitos de estequiometria envolvidos.

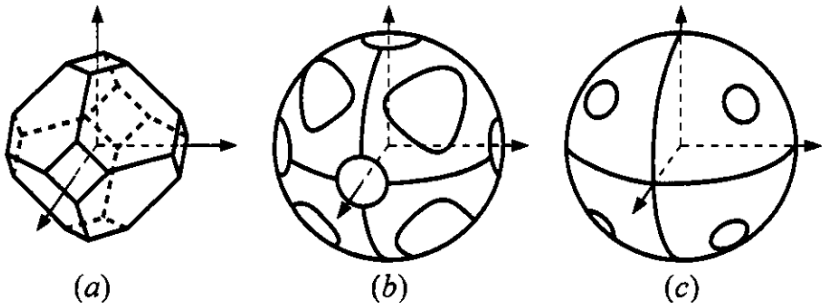


Fig. 2.3 – Formas de núcleos calculados para nucleação homogênea de fases CFC em matriz CFC. Ref. [21].

As diferenças de energia de interface existem principalmente quando se trata de interfaces coerentes e semi-coerentes, onde o termo de energia específica de interface, γ_i, pode ser dividido em energia de superfície química, γ_{ch}, (diferentes energia de ligação química na interface em relação ao material massivo) e energia de superfície estrutural, γ_{st} (rompimento de ligações em interfaces semi-coerentes). Existe ainda a energia elástica, γ_{el}, devida a deformação da interface causada pelos diferentes parâmetros de rede entre o NC e a matriz (não confundir com deformação elástica devido a formação de um volume), a energia de superfície elástica é restrita a interface. Em interfaces coerentes (epitaxiais) não existe rompimento de ligações e apenas γ_{ch} atua, já as interfaces semi-coerentes possuem todos os componentes de energia, química, estrutural e elástica. Quanto maior o valor do desajuste δ, Eq. (2.2), mais importante se tornam os efeitos elásticos.

$$\delta = \frac{d^{NC} - d^{Si}}{d^{Si}}, \tag{2.2}$$

Nesta expressão d^{NC} é o parâmetro de rede em um NC e d^{Si} é o parâmetro de rede do Si ou da matriz.

Os valores típicos de γ_{ch} são inferiores a 200 mJ m^{-2}, os de $\gamma(semi\text{-}coerente) = \gamma_{ch} + \gamma_{st} + \gamma_{el}$ estão contidos no intervalo de 200-500 mJ m^{-2}, mas se δ > 0,25 nenhuma coerência é observada e a energia de interface assume valores superiores a 1000 mJ m^{-2} devido ao grande rompimento de ligações químicas [22].

Excluindo ΔG_d, a Eq. (2.1) caracteriza o modelo clássico para a nucleação homogênea, com dois termos associados ao volume da fase ou NC e um termo associado à área de interface. Na Fig. 2.4 é apresentado um gráfico das energias

envolvidas na nucleação homogênea de partículas esféricas. Os termos de energia associados ao volume e à superfície são apresentados em função do tamanho do núcleo. A energia de interface é sempre positiva, aumentando proporcionalmente com o quadrado do raio. Já os termos energia de volume e deformação caem proporcionalmente ao cubo do raio. Disto resulta um ponto de máxima variação de energia, que correspondente ao raio crítico de nucleação, R^*, Eq. (2.3).

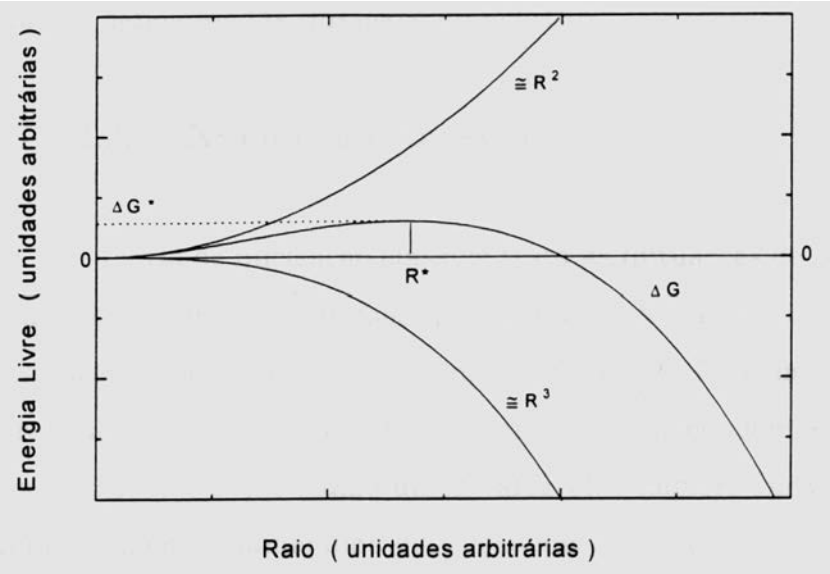


Fig. 2.4 - Variação da energia livre com o raio de fases em nucleação homogênea. Existe uma barreira de energia de ativação ΔG^*.

$$R^* = \frac{2.\gamma}{\left(\Delta G_V - \Delta G_V^{el}\right)} \tag{2.3}$$

Os NCs que possuírem o raio menor que R^* tendem a diminuir seu volume e serem diluídos, pois as energias associadas às interfaces são maiores que as energias associadas ao volume. Se $R > R^*$ há aumento de volume e formação de um núcleo estável. Este processo é intermitente e estatístico. Durante a etapa de nucleação, núcleos são formados e diluídos em um processo termicamente ativado.

Contudo, sistemas produzidos por implantação iônica são caracterizados pela presença de defeitos pontuais e estendidos. Estes defeitos atuam como centros de nucleação heterogênea, onde a formação de um NC diminui a energia em locais específicos. O termo ΔG_d é um decréscimo de energia associado à decomposição de uma região defeituosa e formação de um núcleo. Basicamente, o efeito de ΔG_d é

diminuir a barreira de energia ΔG^* na Fig. 2.4 ou, alternativamente, diminui o valor de R^*.

De um modo geral, a nucleação homogênea e heterogênea são fenômenos co-existentes e competitivos, predominando a que ocorre mais rapidamente no material.

Após a nucleação, todos os NC começam a crescer alimentados pelos átomos diluídos na matriz (etapa de crescimento sustentado pelo campo de soluto). A concentração destes átomos diminui progressivamente, ao ponto que em um terceiro momento possa ocorrer o fenômeno de crescimento competitivo, ou Ostwald Ripening (OR). No regime de OR os cristais menores começam a se dissolver, diminuindo de volume, enquanto os maiores crescem com o tempo. A força motriz para este fenômeno é a minimização da energia total de interface do sistema e suas principais características são a diminuição do número de NCs e aumento do raio médio com o tempo. Para o processo de OR ocorrer, é necessário haver um sistema de partículas com uma grande fração de área de interface por volume de material. Além disso, suas interfaces devem possuir alta energia de Gibbs (como no caso de interfaces incoerentes). Também é necessário haver difusão suficientemente para os fluxos atômicos operarem as variações da Distribuição em Tamanho de NCs (DTNs).

2.2 Defeitos gerados durante implantação iônica e difusividade

O processo de implantação iônica aumenta radicalmente a taxa dos processos cinéticos no substrato. Íons de alta energia transferem considerável energia cinética para os átomos da matriz. Uma parcela dessa energia é perdida com interações eletrônicas e outra parcela em colisões elásticas com os átomos do material alvo. Se a energia de implantação for maior que a energia de ligação do átomo alvo, haverá remoção dos átomos de suas posições de rede, o que segue até o instante onde a energia do íon implantado for menor que a energia de ligação do átomo alvo [20]. Um átomo alvo pode ser deslocado e possuir energia cinética suficiente para remoção de outro átomo alvo, formando uma cascata de colisões. A trajetória de um átomo implantado é marcada pela presença de alto grau de

desordem. Se a fluência implantada for relativamente alta, as regiões desordenadas de cada íon implantado sobrepõem-se formando uma camada amorfa (Fig. 2.5).

A estabilidade das regiões danificadas é influenciada pela temperatura do alvo. Em altas temperaturas a zona defeituosa é reconstruída. Em geral pode-se evitar a formação da camada amorfa aquecendo a amostra durante a implantação.

Contudo, a cascata de colisões não depende da temperatura. O deslocamento dos átomos alvo produz grande quantidade de defeitos pontuais (vacâncias e intersticiais). Para citar um exemplo, valores simulados pelo software TRIM [25] mostram que a implantação de Pb a 40 keV em Si gera mais de 900 vacâncias por íon implantado, mesmo nas implantações em alta temperatura parcela destes defeitos não são recozidos.

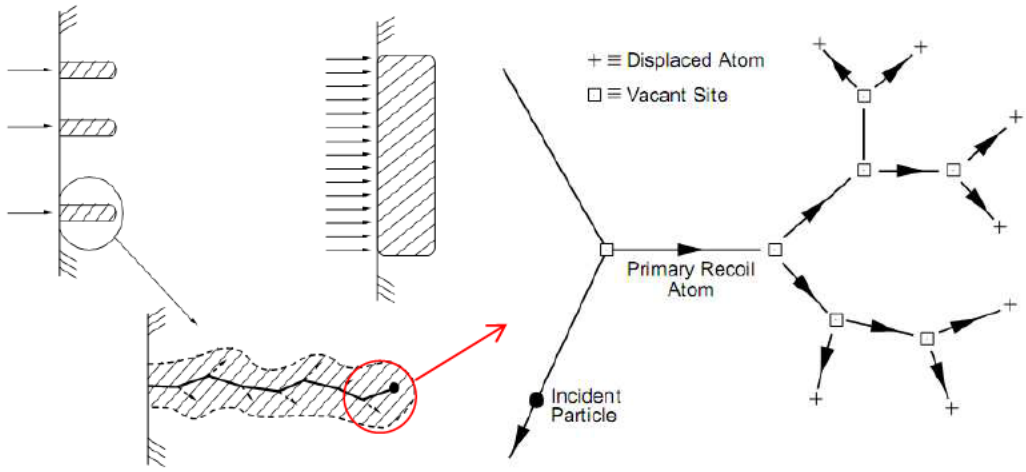


Fig. 2.5 – Formação de zonas amorfas em um material cristalino e cascata de colisões na implantação. Ref. [20].

Os defeitos pontuais afastam o sistema do equilíbrio termodinâmico e facilitam a difusão dos átomos implantados, pois causam alterações nas ligações químicas, deformação e aumento da desordem. Portanto, mudam a entalpia e a entropia do material (acréscimo do termo ΔG_d^{imp}). O aumento do grau de desordem e fornecimento de energia cinética durante a implantação é especialmente favorável aos processos cinéticos, como reação e difusão. A reação ocorre pelo re-ordenamento das ligações químicas na direção da minimização da energia interna, o que para o caso em estudo supostamente repercute no processo de formação de uma fase ou composto mais estável (nucleação de NCs).

No caso em estudo, a reação de nucleação é um fenômeno que exige a difusão dos átomos implantados. O modelo que descreve a difusão microscópica é a primeira lei de Fick [21, 22], Eq. (2.4).

$$\vec{J} = -D\frac{\partial c}{\partial t} \tag{2.4}$$

onde c é a concentração dos elementos que estão difundindo, t o tempo, $\vec{J}$ o fluxo de átomos e D a difusividade.

O mecanismo atômico da difusão está implícito na difusividade, D, que possui componente térmico e estrutural. O componente térmico da difusividade determina um aumento exponencial de D em relação ao aumento da temperatura. Já o componente estrutural está relacionado com as características do meio onde há a difusão em relação às características dos átomos que difundem.

Ao longo de imperfeições cristalinas como discordâncias, interfaces internas e superfícies livres, as taxas de difusão são significativamente maiores que em cristais contendo apenas defeitos pontuais. Os defeitos estendidos agem como “curtos-circuitos” para difusão atômica. A Fig. 2.6 mostra um gráfico de Arrhenius da auto-difusão em metais CFC. O comportamento de Arrhenius é denotado pela dependência linear do logaritmo da difusividade em relação à temperatura recíproca. Em temperaturas acima da temperatura de fusão, T_m, não existe estrutura cristalina (logo não existem defeitos) e a difusividade no interior do material é a difusão no meio líquido (amorfo). No estado sólido a difusividade no interior do material é maior nos contornos de grão, nas discordâncias com alta barreira de energia de dissociação e nas discordâncias que sofrem dissociação em falhas de empilhamento. Todos os casos apresentam maiores difusividades nos defeitos lineares e superficiais em relação à difusividade no cristal com apenas defeitos pontuais.

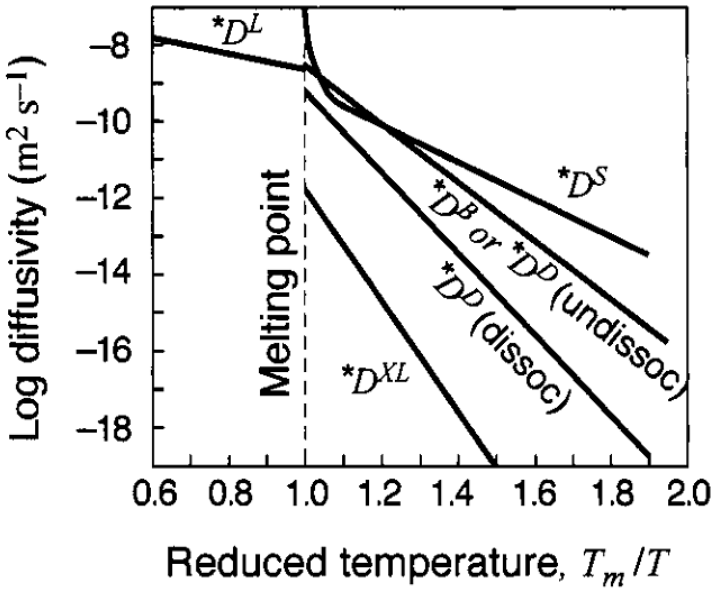


Fig. 2.6 – Gráfico de Arrhenius para a difusividade em função da temperatura reduzida: $*D^{XL}$ em um cristal massivo sem discordâncias e sem superfícies internas, $*D^{D}$ em uma discordância com dissociação (decomposição da discordância em falhas de empilhamento), $*D^{D}$ em discordâncias sem dissociação, $*D^{B}$ em fronteiras de grãos, $*D^{S}$ em superfícies livres e $*D^{L}$ difusão no líquido, onde T_m é a temperatura de fusão. Ref. [21],

Embora o gráfico da Fig. 2.6 considere apenas a difusão de átomos dos mesmos elementos da matriz, a difusividade de um material composto por dois elementos pode ser determinada pelo coeficiente de inter-difusividade, $\tilde{D}$. Supondo o caso de ligas binárias, a inter-difusividade é dada pela soma do produto da difusividade de um elemento pelo produto da concentração e volume atômico do outro elemento.

Agora, quando se trata da difusão em materiais com mais de dois componentes a situação pode ser mais complexa, principalmente se houverem interações entre as espécies e conseqüente variação das difusividades com a concentração. A quantidade de constantes de inter-difusividade é determinada pela relação $(N\text{-}1)^2$, onde N é o número de elementos que compõem o sistema. Para o caso de ligas ternárias, têm-se quatro constantes de difusividade envolvidas.

Grande parte dos esforços realizados neste trabalho estão direcionados para esclarecer *qualitativamente* os processos de difusão no sistema Pb-Se-Si, que é um caso de difusão em múltiplos componentes. A complexidade do tema em estudo tornar-se-á evidente no curso da leitura; uma abordagem quantitativa seria demasiado dispendiosa e do ponto de vista teórico pouco acrescentaria para uma

compreensão geral sobre o tema. Logo, optou-se por uma abordagem generalista em detrimento do método analítico ou numérico na resolução da Eq. (2.4) para o sistema em estudo.

Capítulo 3

Técnicas e procedimentos experimentais

As técnicas e procedimentos experimentais utilizados neste trabalho podem ser divididos em métodos de síntese e métodos de análise. Os métodos de síntese consistem na implantação iônica em altas energias na temperatura T_i = 400 ℃, subseqüentes tratamentos térmicos rápidos e recozimentos isotérmicos. Os métodos de análise consistem em medidas utilizando técnicas por feixe de íons: Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS), RBS canalizado (RBS/C) e técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM): imagens em baixa resolução (contrastes de massa e difração), Microscopia de Transmissão em Alta Resolução (*High Resolution Transmission Electron Microscopy* – HRTEM), Difração em Área Selecionada (*Select Área Diffraction* – SAD) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (*Energy Dispersive Spectrometry* – EDS).

3.1 Métodos de síntese

A produção de sistemas compostos por NCs de PbSe em substratos de Si (100) e SOI foi realizada através do método de Síntese por Feixe de Íons (Íon Beam Synthesis – IBS) [23] no Laboratório de Implantação Iônica e Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.1.1 Materiais utilizados e preparo da amostra para implantação

Os íons de Pb e Se foram implantados em dois tipos de substratos, silício mono-cristalino, Si(100), e silício (100) sobre óxido de silício (SiO_2), denominado substrato *Silicon-on-Insulator* (SOI). O Si, tipo *p*, foi obtido de *wafers* com espessura de 0,650 mm e diâmetro de 3 pol, produzidos pelo método de Czochralski [24]. Os substratos SOI possuem espessura de 0,750 mm, diâmetro de 5 pol e foram

produzidos pelo método de corte por íons, *íon cut* [20]. A espessura do filme de Si do SOI é de aproximadamente 70 nm, e a espessura do SiO_2 é de aproximadamente 120 nm (valores medidos por RBS e TEM). As implantações foram realizadas em amostras de aproximadamente 2,0 cm^2, obtidas por clivagem dos *wafers* de Si e SOI. Antes da implantação os pedaços de substratos foram limpos com acetona, não foi realizado crescimento ou deposição de óxido de Si, durante a implantação as amostras continham apenas o óxido nativo em suas superfícies (≈ 1,0 nm).

3.1.2 Implantação Iônica

As implantações foram realizadas no acelerador de 500 kV HVEE500 do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS. Na Figura 3.1 consta um esquema simplificado do sistema de implantação iônica. As amostras foram alocadas em uma câmara, mantida a temperatura $T_i = 400$ °C. O porta amostras é inclinado cerca de 7° para evitar a canalização dos íons durante implantação. As energias de implantação utilizadas variaram de 20 a 450 keV, dependendo da amostra, e todo ambiente na trajetória dos íons é mantido em alto vácuo ($p < 10^{-3}$ Pa).

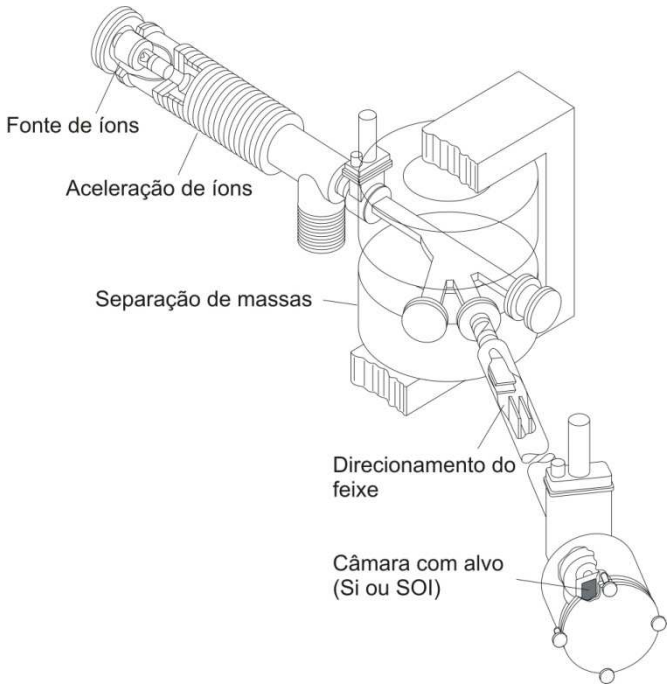


Fig. 3.1 – Desenho esquemático de um sistema de implantação iônica. Um separador de massas magnético é usado para selecionar os isótopos do elemento na fonte de íons. Placas eletrizadas permitem direcionar, divergir ou convergir o feixe. Câmara de implantação onde é alocado o alvo. Ref. [20].

O alcance médio projetado (R_p) e dispersão dos átomos implantados (ΔR_p) são determinados pela energia de implantação, massa do alvo e massa do íon (Fig. 3.2). Ao penetrar no material, o íon perde energia cinética através de interações eletrônicas e nucleares até o momento de repouso na matriz. Este processo é estatístico e gera uma dispersão em profundidade dos átomos implantados.

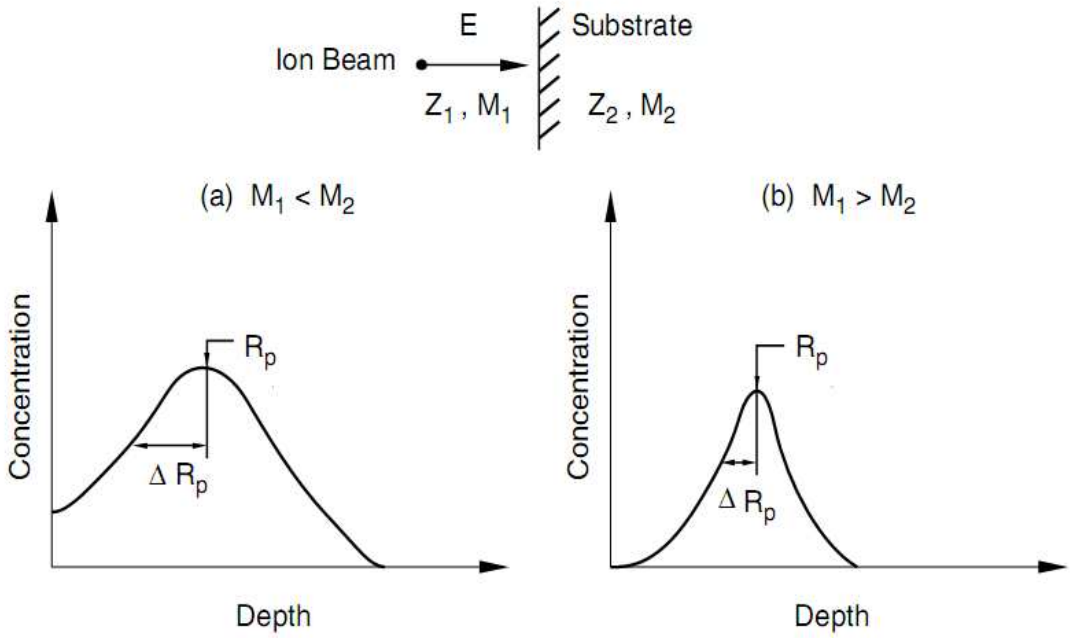


Fig. 3.2 – Distribuição em profundidade dos íons implantados em um alvo amorfo. Em (a) caso onde a massa do íon é menor que a massa do substrato, em (b) massa do substrato menor que a massa do íon. Em uma primeira aproximação, o alcance médio projetado, R_p, depende da massa do íon, M_1, e energia incidente, E. A largura relativa $\Delta R_p/R_p$ depende primeiramente da razão entre a massa do íon e massa do substrato, M_2. Ref. [20].

O parâmetro experimental que determina a quantidade de material implantado é a dose ou fluência ($\Phi_{íon}$), unidade íons/cm^2. Durante a implantação, a fluência é calculada através da integração da corrente de implantação (variável medida diretamente em μA) no tempo. O valor de dose, associado à distribuição em profundidade de íons, permite determinar o perfil de concentrações do material implantado. Este perfil pode ser estimado em simulações do tipo Monte Carlo (software TRIM [25]). Na Fig. 3.3 constam as distribuições em profundidade simuladas no TRIM para o Pb e Se implantados no Si e na Tab. 3.1 as respectivas doses implantadas.

As implantações em Si foram realizadas em estágios de energia. Isto é, em uma mesma amostra foram implantadas diferentes doses em diferentes energias

nas seguintes ordens: *baixa energia* ➔ *alta energia*, *alta energia* ➔ *baixa energia*. As simulações com implantações em diferentes energias (Pb: 140, 60 e 20 keV; Se: 70 e 20 keV) apresentaram variações do R_p e ΔR_p e superposição dos picos. A fluência para cada energia foi determinada com base nas contagens de cada pico simulado, em função da área das curvas das Fig. 3.3 (a) e (b). A soma das implantações seqüenciais de um mesmo íon gera uma dispersão maior que o caso de apenas um estágio de implantação e repercute em uma concentração mais homogênea que a de um perfil gaussiano.

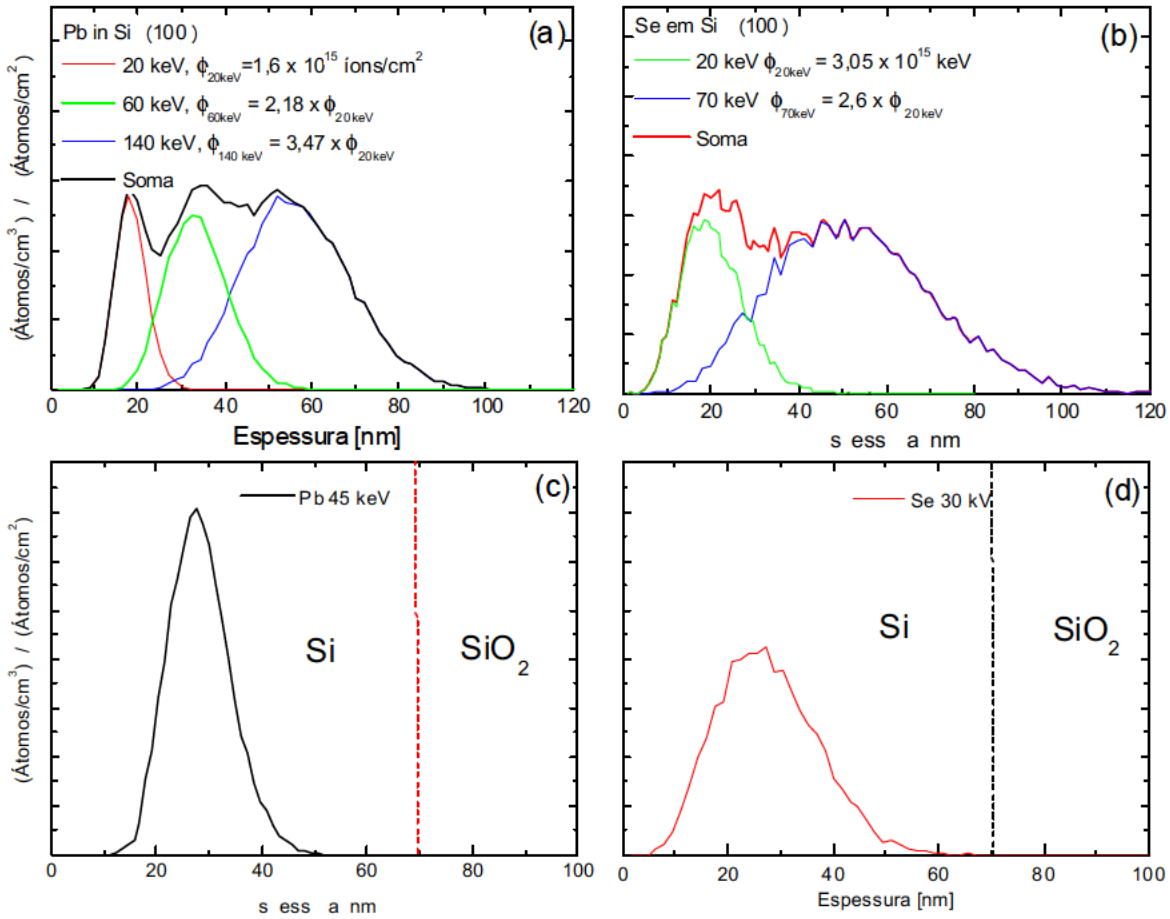


Fig. 3.3 – Simulações TRIM das implantações de Pb e Se em substratos Si e SOI. (a) e (b) Implantação de Pb e Se respectivamente em diferentes energias para formação de platô de concentrações. (c) e (d) implantações de Pb e Se em substrato SOI.

As implantações em SOI têm a restrição de espessura da camada implantada, o que tornou inviável as implantações de um mesmo íon em diferentes energias, nesse caso foi variada apenas dose de implantação. Na Tab. 3.1 constam os valores de energias e doses utilizados neste trabalho.

Tab. 3.1 – Valores de energia e doses implantadas nos substratos de Si e SOI.

Íon	Substrato					
	Si (100)		SOI (alta fluência)		SOI (baixa fluência)	
	E [keV]	$\Phi_{íon}$ *[íon.cm^{-2}]	E [keV]	$\Phi_{íon}$ [íon.cm^{-2}]	E [keV]	$\Phi_{íon}$ [íon.cm^{-2}]
Pb	20	1,5 x 10^{15}	45	11 x 10^{15}	45	5,0 x 10^{15}
	60	3,5 x 10^{15}				
	140	6,0 x 10^{15}				
Se	20	3,0 x 10^{15}	30	11 x 10^{15}	30	5,0 x 10^{15}
	70	8,0 x 10^{15}				

Para realização da implantação a quente, as amostras foram presas sobre um suporte de grafite, aquecido através da irradiação de uma lâmpada dicróica comercial de 140 Watts. A temperatura foi controlada através de um termopar fixado no suporte e ligado em um controlador digital. O processo de implantação teve início após aquecimento e estabilização da temperatura. Com o término da implantação, o fornecimento de energia da lâmpada é interrompido e o suporte de grafite apresenta taxa de resfriamento típica, conforme a Fig. 3.4.

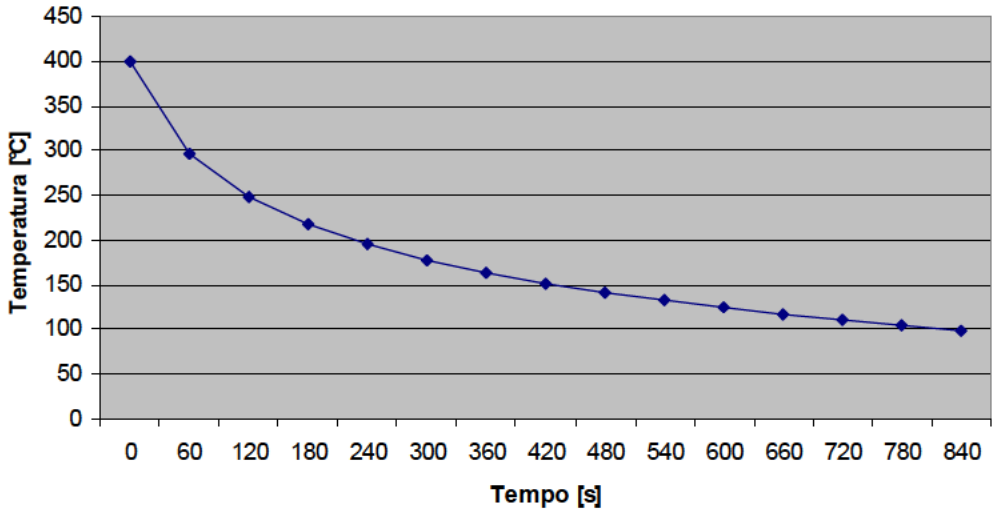


Fig. 3.4 – Curva de resfriamento do suporte de grafite. Medida no termopar fixado próximo à amostra.

* Valores arredondados em relação à simulação, Fig. 3.3 (a) e 3.3 (b).

3.1.3 Tratamentos Térmicos

As amostras como implantadas foram submetidas a dois tipos de tratamentos térmicos: tratamentos térmicos rápidos (*Rapid Thermal Annealing* – RTA) e recozimentos isotérmicos.

Tratamentos térmicos rápidos (RTA)

Os tratamentos RTA foram realizados no forno de tratamento térmico rápido do Laboratório de Microeletrônica da UFRGS. Neste tratamento as amostras foram mantidas em atmosfera inerte de N_2 e submetidas a temperaturas de 500 ℃, 750 ℃ e 1000 ℃ com respectivas taxas de aquecimento de 2 5 ℃/s, 50 ℃/s e 75 ℃/s, conforme representado na Figura 3.5. As amostras permaneceram 120s na temperatura nominal de recozimento e foram resfriadas conforme a dissipação térmica forno, chegando a 66 ℃ em 380 s para o tra tamento RTA 1000 ℃.

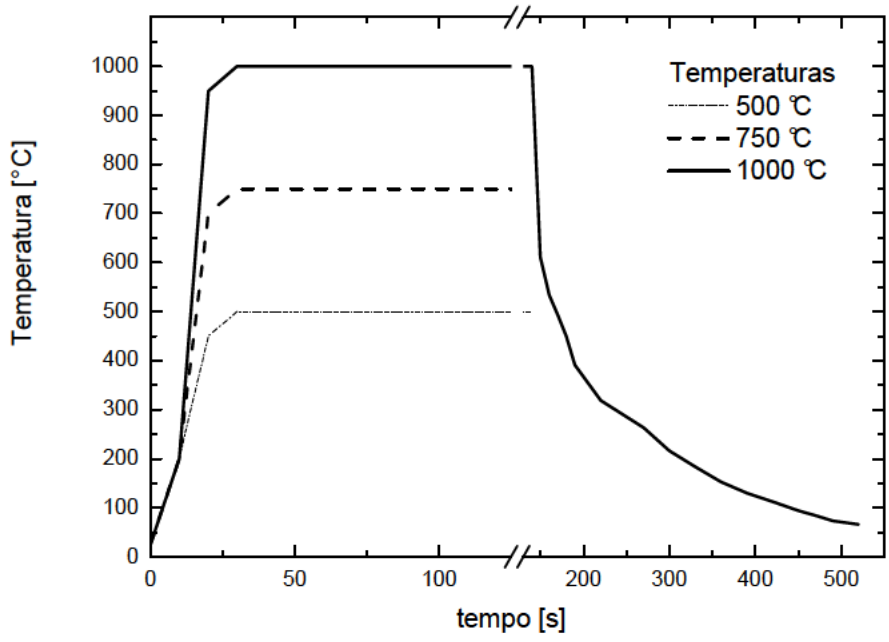


Fig. 3.5 – Variação da temperatura nos tratamentos RTA. Taxa de resfriamento em RTA 1000 ℃.

Também foram realizados tratamentos seqüenciais com RTA seguido de recozimentos isotérmicos nas amostras de Si, conforme apresentado na Fig. 3.6.

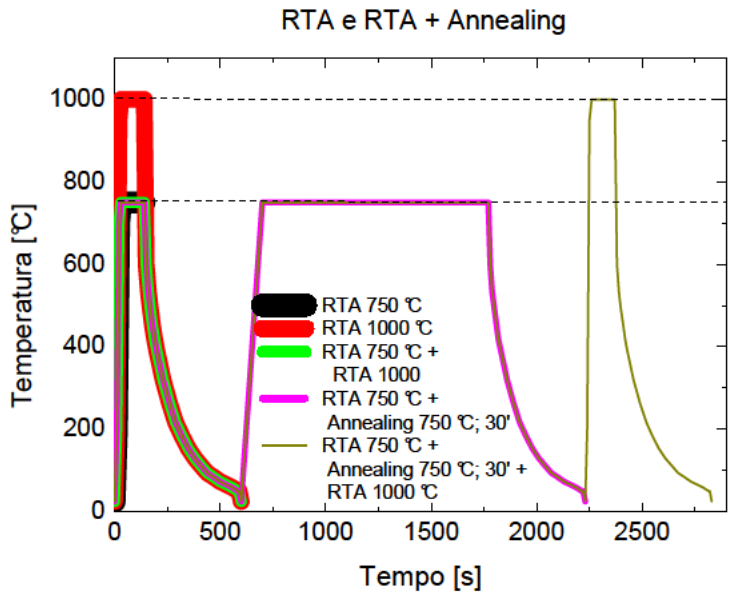


Fig. 3.6 – Curvas de aquecimento e resfriamento nos recozimentos RTA e isotérmicos seqüenciais.

Os recozimentos isotérmicos foram realizados em tubos de quartzo sob vácuo de aproximadamente 5,0 x 10^{-7} mbar (5,0 x 10^{-3} Pa) em temperaturas de 800 ℃ durante 1, 5, 11 e 20 h. Após o tempo de tratamento as amostras foram retiradas imediatamente do forno.

3.2 Métodos de Análise

3.2.1 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

As medidas RBS foram realizadas no acelerador linear Tandetron 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. O projétil utilizado foi o $^{4}He^{+}$ e a energia de aceleração E_0 = 1,2 MeV.

Dois tipos de análises por feixe de íons foram empregadas:

- RBS - posição aleatória da amostra.
- RBS/C – posição de canalização.

Princípio físico da técnica

O experimento de RBS consiste na aceleração e direcionamento de íons leves a um material alvo em energias de aceleração suficientemente altas para predominância de interações elásticas (conceito de fator cinemático, K) e interações eletrônicas (conceito de perda de energia, ε) [26]. Um íon leve de massa M_1 é acelerado com energia E_0 e desenvolve velocidade v_0; ao colidir elasticamente com um átomo mais pesado é retro-espalhado com velocidade v_1, assumindo energia $E_1 < E_0$ (Fig. 3.7). Os íons retroespalhados colidem em um detector de Si posicionado em ângulo θ, o sinal analógico do detector é amplificado e convertido em contagens por canais conforme a energia do íon incidente.

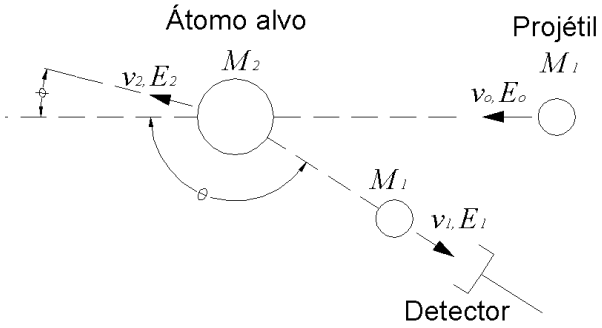


Fig. 3.7 – Representação esquemática de uma colisão elástica entre um projétil de massa M_1 acelerado com energia E_0 em um átomo alvo com massa M_2. Após a colisão o projétil possui velocidade v_0 e energia $E_1 < E_0$. [26]

Para uma mesma geometria de experimento, quanto maior a massa do átomo alvo, menor é a quantidade de movimento transferida e menor é a perda de energia do íon retro-espalhado, o que permite separar sinais de contagens de diferentes elementos em um material.

Para o caso de uma amostra de Si implantada com Pb (Fig. 3.8), parte do íons $^4He^+$ acelerados sofrem colisões com átomos de Pb e Si da superfície, sendo retroespalhados com energia $K_{Pb}E_0$ e $K_{Si}E_0$. As posições em canais referentes ao retroespalhamento no Pb e Si são diferentes, pois as energias de retroespalhamento detectadas são maiores no Pb que no Si ($K_{Pb} > K_{Si}$). Os íons que não retro-espalharam na superfície perdem energia por interações eletrônicas até colidirem com algum átomo alvo. Quando um íon percorre uma distância $t/cos(\theta_1)$, por exemplo, assume energia $E_t < E_0$ devido à frenagem eletrônica; ao colidir com um átomo de Pb ou Si será retro-espalhado com respectivas energias $E_t.K_{Pb}$ e $E_t.K_{Si}$, mas os íons que incidem no detector possuem energias, $E_{1t}^{Pb} < E_t.K_{Pb}$ e $E_{1t}^{Si} < E_t.K_{Si}$,

pois sofrem nova perda de energia por frenagem eletrônica ao retornarem após retroespalhamento e deslocarem-se pela distância $t/cos(\theta_2)$.

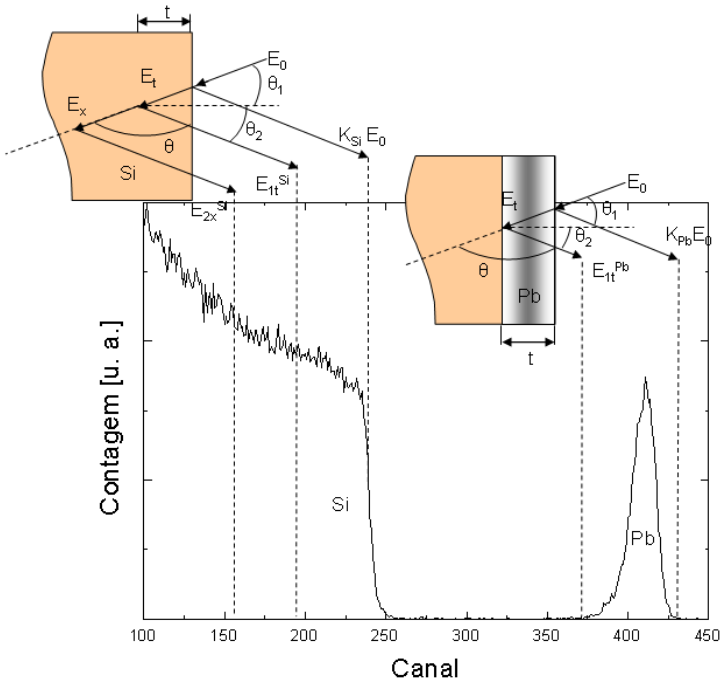


Fig. 3.8 – Medida RBS de uma amostra de Si implantada com Pb. Representação esquemática das energias e geometria em um experimento de RBS. A quantidade de energia transferida para o alvo é dada pelo produto da energia do projétil pelo fator cinemático do respectivo alvo.

A medida RBS é especialmente interessante para análise de materiais implantados, pois o fator cinemático permite identificar quais átomos estão presentes na amostra. A frenagem eletrônica correlaciona a energia detectada com a posição geométrica dos átomos em profundidade (conversão do espectro canais x contagem ➔ energia x contagens ➔ profundidade x concentração) e a área integrada das curvas determina a quantidade de material na amostra.

Medidas em posição aleatória – RBS

As medidas RBS em posição aleatória foram realizadas com as amostras giradas em ângulos $\theta_1 = 7°$ em relação ao feixe incidente (geometria onde os efeitos de canalização são minimizados). Para medidas RBS a quantidade de átomos de Pb e Se contidos no Si pode ser obtida com segurança através do cálculo da área das curvas de retroespalhamento no Pb e Se pela seguinte expressão:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sigma_2(E,\theta)}{\sigma_1(E,\theta)} \frac{A_1}{A_2} \tag{3.1}$$

onde n_1, n_2, $\sigma_1(E,\theta)$, $\sigma_2(E,\theta)$, A_1 e A_2 são o número de átomos, secção de choque na energia E e ângulo do detector θ (valores tabelados [26, 27]) e áreas das curvas de retroespalhamento nos átomos 1 e 2 respectivamente.

A grande vantagem da Expressão (3.1) é o fato de permitir a medida da quantidade de uma impureza (átomos implantados) pela comparação de diferentes espectros RBS. Dispondo de Amostras Padrão (AP) de Si e SOI implantadas com Pb e Se em quantidades conhecidas, é possível comparar a quantidade de átomos de Pb e Se por área de superfície de qualquer amostra. Contudo, deve-se garantir que os espectros RBS sejam normalizados e as medidas destas amostras sejam realizadas na mesma energia, com o mesmo projétil e geometria de laboratório.

Na Fig. 3.9 consta um gráfico onde os espectros de uma AP de Pb implantada em temperatura ambiente, Φ_{Pb} = 5,0 x 10^{15} íons.cm^{-2}, e amostra em análise são normalizados em função da área do espectro referente ao retroespalhamento no Si. A quantidade de átomos por cm^2 (equivalente a Φ_{Pb}) contidos na amostra em análise é

$$\phi_{Pb} = \frac{\sigma_{Pb}(E,\theta)}{\sigma_{Pb}(E,\theta)} \frac{A_{Pb}}{A_{Pb,AP}} \phi_{Pb} \Rightarrow \phi_{Pb} = 1.\frac{61249}{32720} 5{,}0x10^{15}\, atm.cm^{-2} \Rightarrow \phi_{Pb} = 9{,}35x10^{15}\, atm.cm^{-2} \tag{3.2}$$

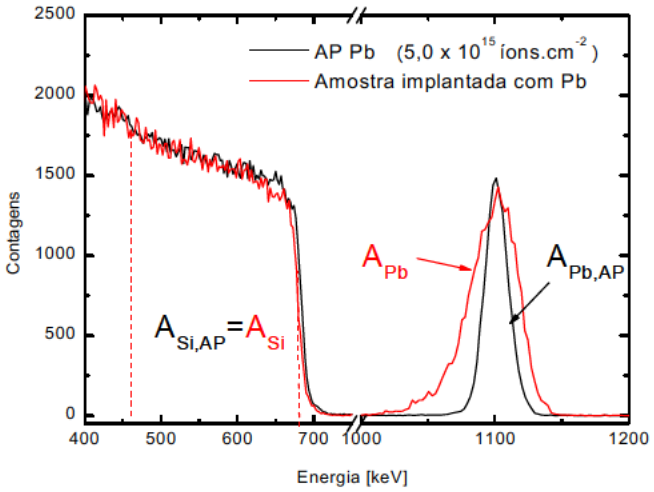


Fig. 3.9 – Medidas RBS de uma amostra de Si implantada com Pb e AP de Pb implantada no Si em energia de 45 keV, Φ_{Pb} = 5,0 x 10^{15} íons.cm^{-2}. Área da amostra em análise A_{Pb} = 61249 u.A. e área da AP $A_{Pb,AP}$= 32720 u. A.

A Expressão (3.1) também permite determinar a relação estequiométrica do Pb e Se no Si, independentemente de uma AP. Isso é possível em função das áreas de retroespalhamento no Pb e Se de um mesmo espectro. A razão entre as seções de choque $\sigma_{Pb}(E,\theta)/\sigma_{Se}(E,\theta) = 5{,}83$ e a relação $X_{Se} = n_{Se}/(n_{Pb}+n_{Se})$ quando substituída na Eq. (3.1) resultam em

$$X_{Se} = \frac{5{,}83A_{Se}}{A_{Pb} + 5{,}83A_{Se}}\,,\quad X_{Pb} = \frac{A_{Pb}}{A_{Pb} + 5{,}83A_{Se}}\,. \tag{3.3}$$

Aplicando as Equações (3.3) para as áreas do espectro da Fig. 3.10:

$$X_{Se} = \frac{5{,}83\times 5179}{28373 + 5{,}83\times 5179} \Rightarrow X_{Se} \cong 0{,}52\,,\ X_{Pb} \cong 0{,}48\,. \tag{3.4}$$

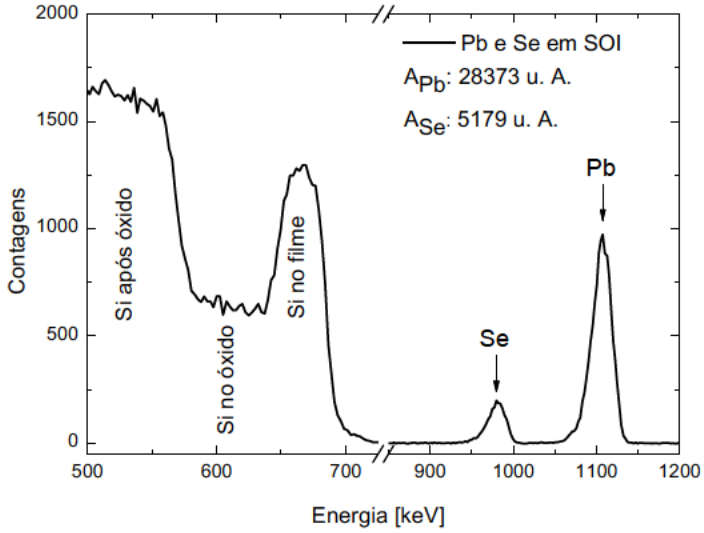


Fig. 3.10 – Medidas RBS de um substrato SOI implantado com Pb e Se e respectivas áreas A_{Pb} = 28373 u.A. , A_{Se}= 5179 u. A.

Medidas em posição de canalização – RBS/C

A medida RBS/C é realizada com auxílio de um goniômetro que permite girar a amostra em torno dos três eixos espaciais, quando o ângulo de incidência do feixe de $^4He^+$ é aproximadamente perpendicular aos planos Si(100) ocorre a manifestação da canalização dos íons. Isto é, na posição de canalização os íons deslocam-se em

regiões inter-planares do Si_{cr} (Fig. 3.11). Na posição de canalização o número de interações com os elétrons mais próximos ao núcleo (interações elásticas) diminui consideravelmente, ocorrendo o mesmo com a intensidade do sinal referente ao retroespalhamento no Si (Fig. 3.12).

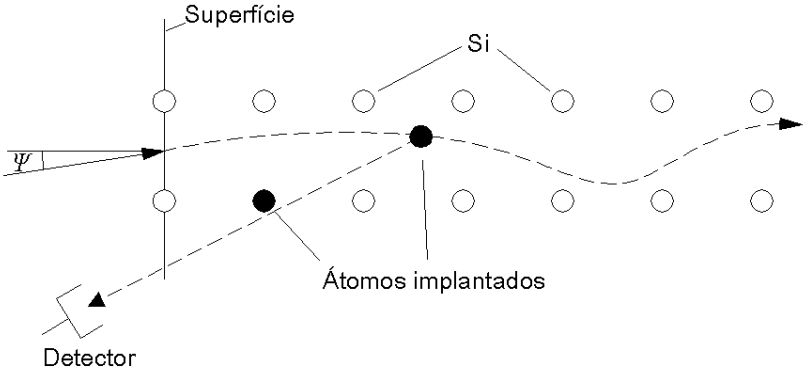


Fig. 3.11 – Representação esquemática do feixe de íons canalizado, Ref. [27].

A queda nas contagens de um espectro RBS/C é um indicativo do alto grau de ordenamento e ausência de defeitos em um monocristal, pois de outro modo haveria alta probabilidade de obstáculos na trajetória dos íons $^4He^+$, tais obstáculos sofreriam colisão elástica, retroespalhamento dos íons e conseqüente aumento nas contagens.

Na Fig. 3.12, as contagens nas energias de retroespalhamento dos átomos de Si que compõe o SiO_2 no SOI apresentam queda proporcional à densidade atômica de Si no volume do composto. Logicamente, a estrutura amorfa do filme de SiO_2 não permite canalização dos íons $^4He^+$, nesta região não há diferença nas contagens em qualquer orientação. É interessante observar que, no espectro RBS/C do SOI, não ocorre aumento nas contagens de retroespalhamento no Si monocristalino situado após o filme de óxido. Disso pode-se concluir que o Si do filme possui a mesma orientação que o Si do substrato e parcela dos íons que não são retro-espalhados no óxido canalizam no Si após o óxido. O pico localizado em aproximadamente 400 keV resulta do retroespalhamento em átomos de oxigênio do composto SiO_2. Devido a sua menor massa (menor fator cinemático, K_O), o sinal do oxigênio ocorre em posições de menor energia no espectro e sua intensidade é somada ao sinal do Si.

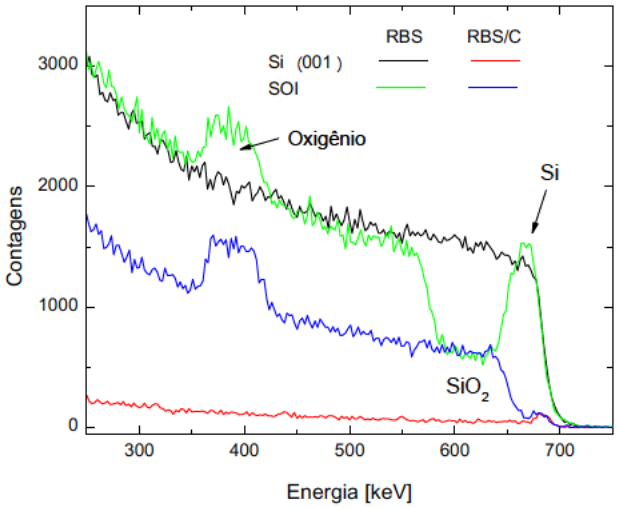


Fig. 3.12 – (a) Espectros de RBS e RBS/C ($^4He^+$ 1,2 MeV) das amostras de Si(100) e SOI não implantadas.

Todos os experimentos de canalização das amostras implantadas com Pb e Se são realizados na zona de energia referente ao retroespalhamento no Si, o que permite estimar o grau de orientação dos átomos implantados em relação ao substrato. O grau de canalização no pico do Si revela alterações estruturais na matriz, indicando a possibilidade de centros de espalhamento dos íons de $^4He^+$, átomos intersticiais, auto-instersticiais e demais defeitos. Para o sinal de Pb ou Se, a diferença entre áreas dos picos canalizados e randômicos é um indicativo do grau de substitucionalidade e/ou orientação dos átomos na matriz.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As microscopias eletrônicas e transmissão apresentadas neste trabalho foram realizadas no microscópio JEOL 2010 de 200 kV do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. O principal objetivo das técnicas associadas a TEM é a caracterização estrutural do sistema PbSe/Si produzido por IBS, ou seja, determinar a Distribuição em Tamanho de NCs (DTNs), forma dos NCs, estrutura cristalina, orientação em relação a matriz e presença de defeitos. Para tanto, as técnicas sistematicamente utilizadas neste trabalho foram as seguintes:

1. Imagem convencional (*Brigth Field*).
2. Difração de elétrons (*Selected Area Electron Diffraction* – SAD);

3. Imagem por contraste de fase (*high-resolution* TEM – HRTEM);
4. Espectroscopia por dispersão de energia (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy – EDS).

A formação de qualquer imagem em TEM é uma conseqüência da interação dos elétrons com a matéria e da inerente carga elétrica do elétron. O primeiro caso remete às formas de espalhamento do feixe de elétrons (espalhamentos elásticos, inelásticos, coerentes e incoerentes), e o segundo caso à possibilidade do controle da trajetória do elétron pela ação de lentes magnéticas.

Princípio físico

Em comparação com o Raio-X (0,1 Å < λ < 0,5 Å), elétrons acelerados a 200 kV (λ=0,0251Å) interagem em distâncias menores e mais intensamente com a matéria, o que permite resoluções de até 1 Å e análises de espectroscopia em regiões restritas (na ordem de poucos nanômetros).

Um feixe de elétrons mono-energético, quando direcionado a uma amostra fina, terá parcela de sua intensidade transmitida sem qualquer interação com a matéria, outra parcela terá sua intensidade subdividida entre eventos entendidos como espalhamento eletrônico (elétron como partícula) e eventos de interferência (elétron como onda). Há espalhamento inelástico quando as interações dos elétrons com a matéria implicam em transferência de energia, o feixe transmitido ou refletido possui menor energia que o feixe incidente (perdas de energia por emissão de Raio-X de frenagem, Raio-X característico, elétrons Auger, plasmons e fonos). O espalhamento é denominado elástico quando não manifesta perda de energia, mas apenas deflexão angular (unicamente transferência de momento). Sobre outro aspecto, há coerência se os diversos centros de espalhamento apresentam interferências construtivas ou destrutivas (soma e diferença de intensidades devidas às relações de fase entre elétrons espalhados), mas quando os elétrons emitidos nos diferentes centros de espalhamento não apresentam qualquer correlação de fase (impossibilidade de interferências construtivas e destrutivas) há apenas espalhamento incoerente. Logo, existem quatro possibilidades de interações dos elétrons com a matéria em TEM: espalhamentos *elásticos coerentes*, espalhamentos *inelásticos coerentes*, espalhamentos *inelásticos incoerentes* e espalhamentos

elásticos incoerentes, onde os três primeiros são os mais relevantes para as técnicas TEM (Fig. 3.13).

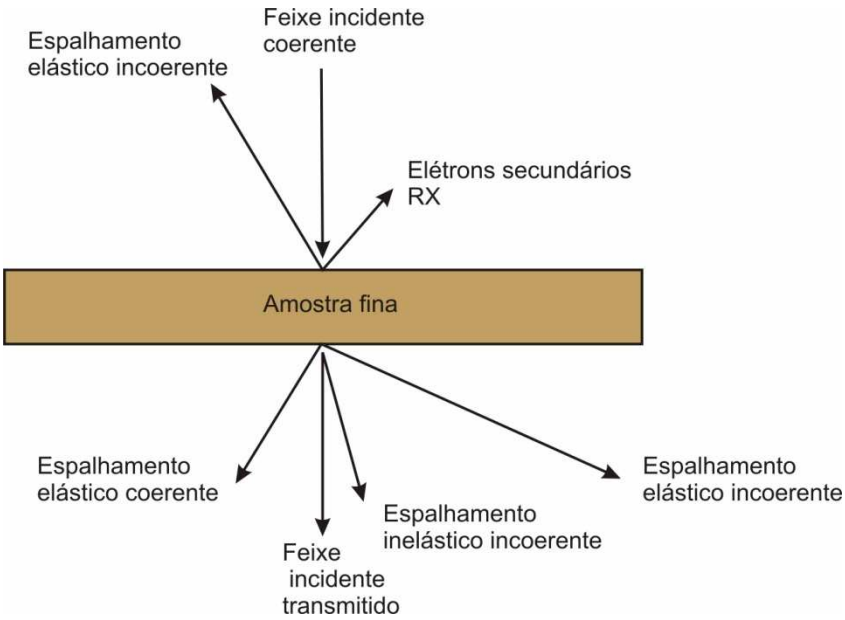


Fig. 3.13 – Espalhamentos do feixe de elétrons e perdas de energia. Ref [28].

Os contrastes de difração, possíveis apenas em materiais cristalinos (onde as distâncias entre átomos são na ordem do comprimento de onda do elétron), são conseqüências de espalhamentos elásticos coerentes. Quando a amostra apresenta difração, o feixe transmitido é mais intenso em posições angulares que estabelecem relação de interferência construtiva entre o espaçamento dos planos atômicos e o comprimento de onda do elétron, tal relação é estabelecida pela lei de Bragg, Eq. (3.5).

$$2d.sen(\theta_B) = n\lambda \tag{3.5}$$

onde d é o espaçamento entre planos cristalinos, λ é o comprimento de onda elétron n um número inteiro e θ_B o ângulo entre o feixe incidente e o plano em condição de difração (Fig. 3.14).

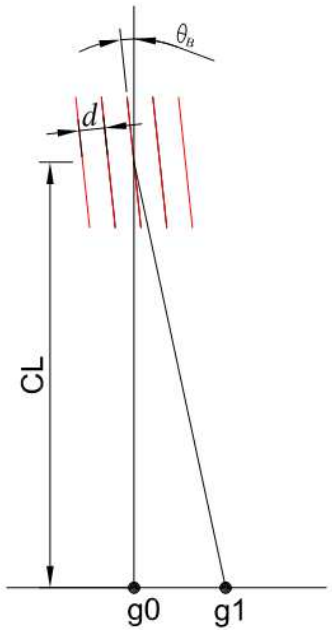


Fig. 3.14 – Geometria de Bragg, onde θ_B é o ângulo de Bragg, d a distância entre planos, CL é o comprimento de câmera, g0 é ponto do feixe incidente e g1 ponto de incidência do feixe difratado.

Parcela dos elétrons podem sofrer espalhamentos inelásticos sem grande perda de energia, de modo que λ ainda apresente distâncias na ordem do espaçamento atômico, nesse caso poderá haver coerência, mas os valores de θ_B serão maiores que no espalhamento elástico (até mesmo maiores que 90º). De outro modo, os sinais retro-espalhados, como a emissão de elétrons secundários e Raio-X característico, permitem análises por técnicas de espectroscopia como o EDS, que permite identificar quais átomos compõem o material em zonas na ordem de nanômetros.

Considerando o feixe transmitido, as diferentes formas de espalhamento definem o tipo de contraste nas imagens TEM. Tais contrastes são observados com a inserção de aberturas, que limitam a intensidade dos feixes transmitidos por espalhamentos inelásticos e difrações. (Fig. 3.15). As amostras mais espessas apresentam maior probabilidade de espalhamentos inelásticos que amostras finas e materiais mais densos apresentam maior quantidade de centros de espalhamento, tais são os respectivos contrastes de espessura e massa (Fig. 3.14 (a)-(c)).

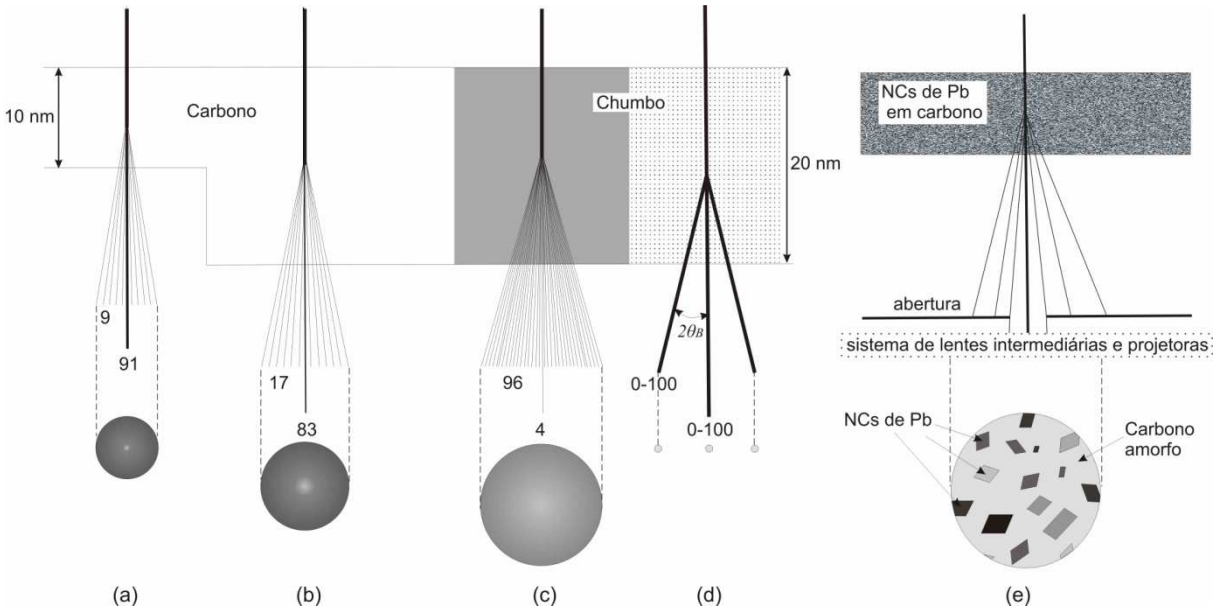


Fig. 3.15 – Representação esquemática de um feixe com 100 elétrons transmitidos em diferentes amostras, espessuras e materiais: (a) 10 nm de carbono amorfo; (b) 20 nm de carbono amorfo; (c) 20 nm de Pb amorfo; (d) 20 nm de Pb cristalino, presença da difração em θ_B; (e) amostras com NCs de Pb em carbono amorfo, inserção de uma abertura na lente objetiva e sistema de lentes intermediárias e projetoras permitem visualizar os diferentes contrastes em alta magnificação e boa resolução.

Se o material for cristalino haverá difração em dependência da orientação do cristal, a posição angular do feixe difratado obedece à relação de Bragg e a intensidade transmitida em determinada posição é uma função da orientação do cristal. Nesse contexto, um sistema com NCs dispersos em orientações aleatórias apresenta diferentes contrastes resultantes dos diferentes espalhamentos inelásticos e elásticos. Àqueles NCs que estão em condição de difração possuem contraste mais escuro, pois parte do feixe neles incidido foi difratado e impedido de chegar ao sistema de lentes intermediárias e projetoras devido à alocação de uma abertura (Fig. 3.15 (e)).

Aqui cabe fazer uma observação. Apenas planos com ângulos em relação ao eixo de zona menores que 1° (para CL = 800 mm) contribuem com sinais na imagem SAD. Isso fica evidente através da aplicação da lei de Bragg, Eq. (3.5), para as reflexões de primeira ordem, $n=1$.

Por exemplo, o ângulo entre o feixe incidente e planos em condição de difração nas distâncias d típicas do PbSe (0,2167 nm para os planos (220) por exemplo) pode ser estimado pela seguinte relação:

$$\theta_B = sen^{-1}\left(\frac{\lambda}{2d}\right) \Rightarrow \theta_B = sen^{-1}\left(\frac{0{,}00273}{2\times 0{,}2167}\right) \qquad (3.6)$$
$$\theta_B \cong 0{,}36°.$$

Portanto, apenas os planos em torno de 0,36 ° em r elação ao feixe incidente contribuem para formação do padrão de difração dos planos PbSe (220).

O microscópio de transmissão e os modos de operação

As formas de interação dos elétrons com a matéria foram apresentadas de forma resumida. A geração de imagens TEM é uma condição da separação de diferentes espalhamentos de elétrons, modos de operação e magnificações. Isso só é possível graças ao sofisticado aparato, que é o microscópio eletrônico de transmissão. Neste item será brevemente exposto como o microscópio opera e torna possível a aplicação das técnicas utilizadas neste trabalho.

Os elementos básicos que compõem um microscópio eletrônico de transmissão estão representados na Fig. 3.16. Os elétrons são gerados em um filamento, acelerados e colimados em direção à amostra pelo sistema de lentes condensadoras, onde a abertura da condensadora limita a intensidade do feixe incidente. O sistema porta-amostra/goniômetro permite a rotação e translação da amostra em relação ao feixe incidente. A lente objetiva opera a convergência do feixe transmitido, a abertura da objetiva é alocada antes de seu plano focal, na posição onde há cruzamento dos elétrons difratados nos mesmos ângulos de Bragg (Fig. 3.17 (A)). As lentes intermediárias são responsáveis pela magnificação da imagem e a lente projetora ajusta a imagem às telas de observação e dispositivos de registro (filmes fotográficos ou digitalização por sistema de detecção de cargas acoplado).

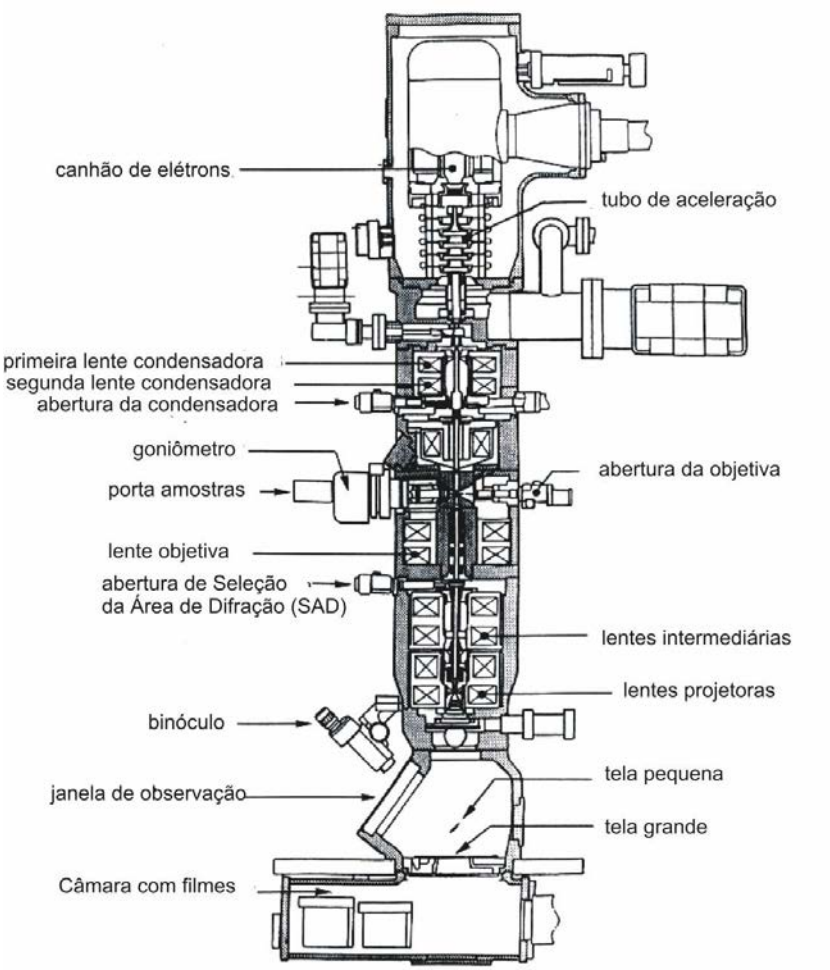


Fig. 3.16 – Desenho esquemático de um microscópio eletrônico de transmissão e seus principais componentes. Ref. [29].

Os diversos modos de operação de um microscópio eletrônico de transmissão são determinados pelas configurações das lentes, inserção de aberturas e inclinação da amostra (amostras cristalinas). A transmissão e formação de uma primeira imagem intermediária são controladas pelo sistema de lentes e aberturas da condensadora e objetiva. As magnificações (imagem e difração) são ajustadas via sistema de lentes intermediárias e projetoras. Os modos de operação (SAD e imagem) são configurados em função da inserção de aberturas e mudança da convergência das lentes. Um primeiro padrão de difração é formado antes do plano focal da objetiva (posição da abertura da objetiva). No modo SAD a abertura da objetiva é removida para passagem de todos os elétrons espalhados (difratados) e a imagem é limitada pela inserção da abertura SAD (posição da primeira imagem intermediária), que simplesmente limita a área de amostragem que contribui para a

difração. No modo imagem, é inserida a abertura da objetiva e removida abertura SAD.

Quanto ao funcionamento das lentes, com exceção da convergência da primeira lente intermediária, a configuração das lentes no modo imagem e SAD são idênticas (Fig. 3.17). A mudança da convergência da lente intermediária determina qual objeto (imagem intermediária 2) será projetado no visor, a menor convergência coloca a imagem magnificada da posição anterior ao plano focal da objetiva (padrão de difração) no plano focal da lente projetora, a maior convergência coloca a imagem da objetiva (imagem real da amostra) no plano focal da lente projetora.

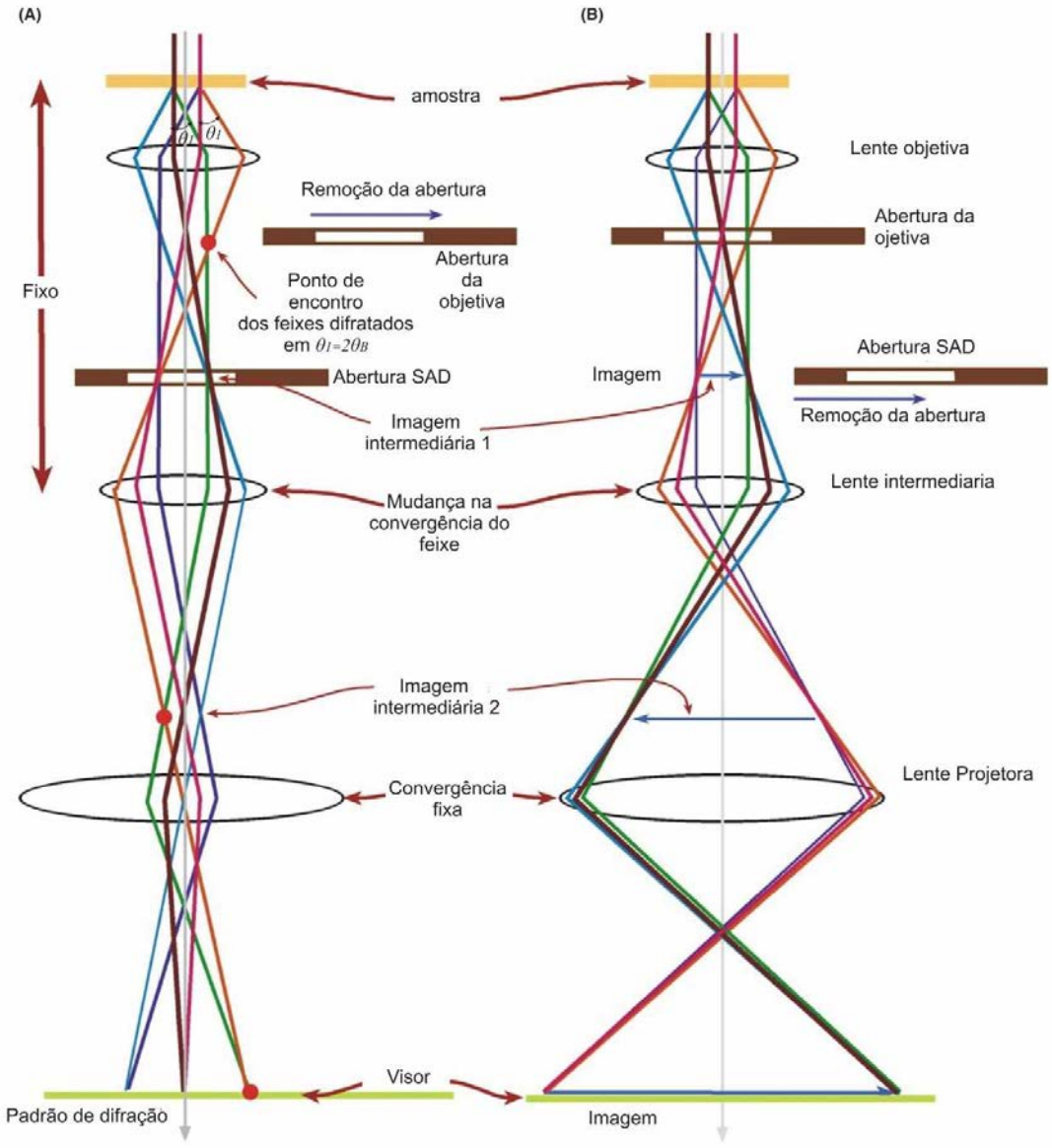


Fig. 3.17 – Diagrama simplificado. (A) Modo difração, (B) Modo imagem. Ref. [28].

Na condição de difração, a inserção de uma abertura SAD corresponde à inserção de uma abertura virtual acima da amostra (Fig. 3.18), onde o diâmetro da abertura virtual é aproximadamente 25 vezes menor que o diâmetro da abertura SAD [28]. Este dado é importante quando se deseja determinar a área de amostragem correspondente aos padrões de difração.

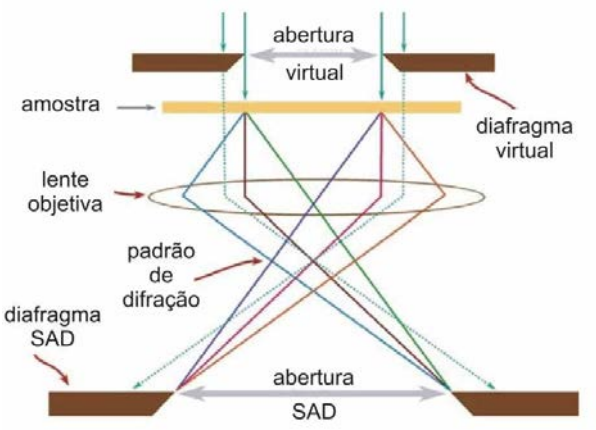


Fig. 3.18 – A área de amostragem do padrão de difração é delimitada pela inserção de uma abertura virtual antes da amostra.

Dois contrastes de fase são analisados neste trabalho: contrastes de fase originados pela interferência entre feixes difratados (franjas de moiré) e entre feixes difratados e feixe transmitido (contraste de alta resolução - HRTEM).

A presença de NCs imersos em uma matriz cristalina pode manifestar a presença de contrastes de fase denominados franjas de moiré, que são resultantes da interferência do feixe difratado na matriz e difratado nos NCs. As franjas de moiré são conseqüência da diferença entre os comprimentos de onda difratados em uma mesma direção e/ou pelas componentes geradas devido à rotação entre cristais (Fig. 3.19).

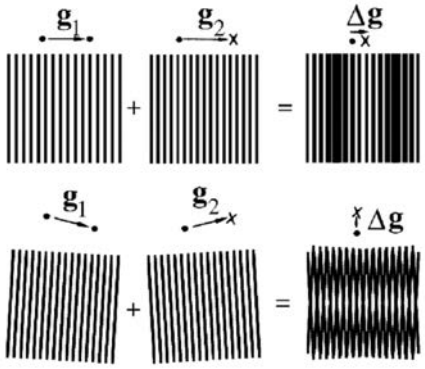


Fig. 3.19– Relação entre planos, vetores de difração e franjas de moiré. Ref. [29].

Para observação das franjas de moiré é necessário orientar a amostra em posição tal que haja difração no Si e nos NCs.

O contraste de alta resolução é conseqüências da interferência entre feixe incidente e feixe difratado. Essa interferência é função das diferenças entre caminhos óticos destes feixes, possíveis de serem controlados pela mudança de foco da lente objetiva (Fig. 3.20).

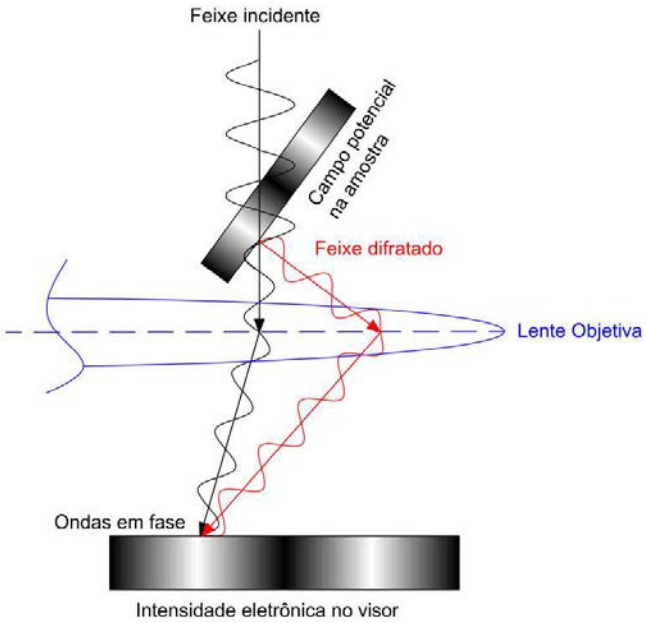


Fig. 3.20 – Esquema da operação da lente objetiva na condição HRTEM. A intensidade do feixe incidente é dividida entre feixe difratado e feixe transmitido. Os espalhamentos elásticos são função do campo potencial na amostra. A mudança de foco da lente objetiva opera as relações de fase entre feixe transmitido e difratado de modo a reproduzir o campo potencial no visor.

A condição do microscópio para formação de uma imagem HRTEM é a condição imagem, mas deve-se limitar a quantidade de feixes difratados com a inserção da abertura da objetiva (Fig. 3.21). Os espalhamentos que contribuem para a formação da imagem HRTEM provêm de planos suficientemente distanciados para evitar ruídos provenientes da fonte de elétrons e lentes magnéticas. No espaço recíproco (vetores difração), isso significa evitar os espalhamentos de segunda ordem, o que é realizado com a inserção da abertura. Outro fator que limita a resolução são as aberrações da lente objetiva, isto é, a convergência da lente objetiva não possui mesma eficiência nas bordas da lente, o que dificulta relações de fase entre feixes transmitidos e difratados em toda sua extensão.

A imagem de alta resolução é uma representação de colunas de átomos correspondentes aos planos cujas difrações não foram truncadas pela abertura da objetiva. A imagem é altamente localizada, conseqüência da interferência em uma região extremamente reduzida no plano da amostra (espessura d na Fig. 3.21). Além disso, a espessura da amostra deve ser fina o suficiente para não haver extinção do feixe transmitido ou difrações duplas.

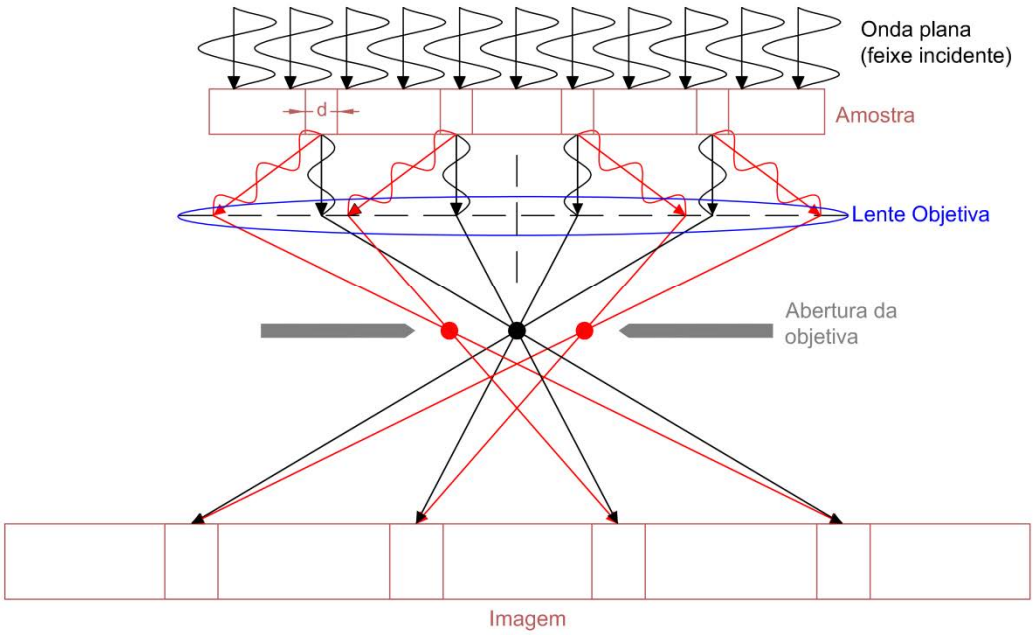


Fig. 3.21 – Inserção de uma abertura limita as difrações que contribuem para formação da imagem.

É importante ressaltar que para HRTEM a formação da imagem no visor pode ser entendida como a convolução de ondas esféricas emitidas em fase, com origem em cada ponto de difração. A imagem de alta resolução é a inversa da transformada de Fourier do padrão de difração. Logo, a transformada de Fourier de uma imagem HRTEM forma um padrão de intensidades que representa o padrão de difração. Esta propriedade é vastamente utilizada neste trabalho para identificar a estrutura cristalina dos NCs.

Do ponto de vista operacional, as configurações no microscópio para obtenção das imagem HRTEM são as seguintes:

- orientação da amostra (a amostra deve estar orientada para haver grande intensidade de feixe difratado, formação de um padrão de difração no ponto da abertura da objetiva);
- inserção de uma abertura da objetiva (limitação da quantidade de elétrons difratados à um número limitado de planos);
- convergência do feixe incidente na amostra (aumento da intensidade do feixe na região de observação e mudança do ponto focal do padrão de difração, o que é conveniente para o ajuste do foco no modo imagem, pois altera as relações de fase no modo difração);
- ajuste do foco da objetiva (viabilização das relações de fase construtivas e destrutivas entre feixes incidentes e feixes difratados).

Espectroscopia por dispersão de Raio-X (EDS)

Como mencionado anteriormente, elétrons acelerados em uma diferença de potencial de 200 kV interagem fortemente com o material da amostra, mais precisamente com o núcleo dos átomos. Pode haver ionização de elétrons das primeiras camadas (mais próximos ao núcleo) e os elétrons de camadas superiores, com maior energia potencial, assumem seus lugares. A diferença de energia entre os elétrons das camadas superiores e elétron ionizado é emitida como elétrons Auger ou Raio-X característico do átomo excitado. O Raio-X emitido possui uma diferença de energia que é uma assinatura das espécies atômicas contidas na amostra, visto que as energias de ligação dos elétrons em uma mesma camada não são as mesmas para diferentes átomos. O Raio-X incide em um detector de Si

localizado acima da amostra, entre as peças polares superiores e inferiores (Fig. 3.22). A grande vantagem da medida EDS reside no fato de poder identificar quais átomos constituem um NC e se tais átomos estão presentes no Si sem formação de NCs. Isso é possível, pois a emissão de Raio-X ocorre em uma região muito reduzida da amostra (a pequena espessura da amostra não permite formação da "pêra" de ionização, que possui tamanho na ordem de μm).

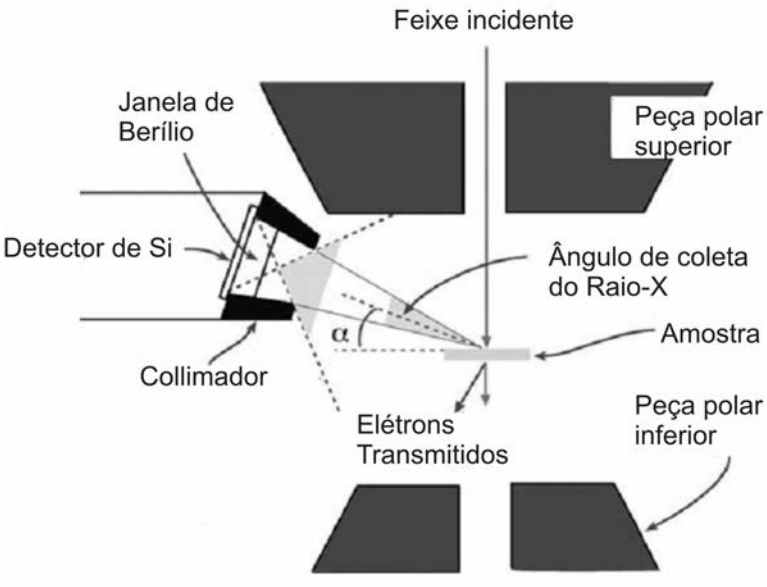


Fig. 3.22 – Esquema da posição do detector de Raio-X característico para medição EDS.

Capítulo 4

Resultados experimentais

Neste capítulo são apresentados os principais resultados das medidas realizadas pelas técnicas de RBS, RBS/C e TEM referentes à síntese de NCs de PbSe em matrizes de Si. As medidas de RBS possibilitam determinar a quantidade dos elementos implantados (Pb e Se) na amostra. As medidas de RBS/C possibilitam estimar a concentração de defeitos cristalográficos em termos da fração de átomos fora de posição de rede. O emprego de diversos métodos de observação via microscopia eletrônica de transmissão possibilitam obter informações detalhadas sobre forma, densidade e localização tanto dos NCs como dos defeitos estendidos. Medidas de difração de área selecionada e microscopia de alta resolução são utilizadas para identificar tanto as fases presentes na amostra (através da determinação da respectiva estrutura cristalina), como suas orientações em relação à rede cristalina do Si. Medidas de EDS possibilitam identificar localmente (em escala nanoscópica) as espécies químicas presentes em regiões específicas.

Tais técnicas são empregadas com o objetivo de caracterizar o sistema de NCs de PbSe/Si e PbSe/SOI produzidos por métodos de IBS segundo os parâmetros de síntese apresentados na seção 3.1.

Os resultados das medidas de RBS enfatizam principalmente a análise de perdas, ou alternativamente, a retenção dos íons implantados em cada etapa do processo de síntese. Inicialmente serão apresentados os resultados destinados à investigação das perdas e alterações estruturais ocorridas durante o processo de implantação de apenas uma espécie de íon e depois os de implantações seqüenciais. A seguir são apresentados os resultados de tratamentos RTA, que apontam a temperatura e dose ideal para a reação de formação do PbSe. A evolução temporal do sistema de NCs é avaliada em função de tratamentos isotérmicos, onde observações via TEM apresentam as principais características microestruturais do sistema PbSe em Si. Por fim, uma caracterização estrutural mais detalhada é realizada combinando-se os dados de TEM, HRTEM e SAD,

comprovando definitivamente a presença do PbSe nas amostras e as possíveis orientações cristalográficas dos NCs em relação a rede do Si.

4.1 Alterações e perdas durante implantação a quente

Nos substratos de Si foram realizadas implantações seqüenciais de Pb e Se com diferentes energias e doses. Nos de SOI, a energia de implantação foi mantida constante, sendo variada apenas a dose. Em ambos os casos as medidas RBS revelam perdas de Pb e Se durante cada etapa de implantação em T_i = 400 ℃. Isso ocorre para as implantações de apenas um elemento e também para a implantação do segundo elemento, caso onde é possível investigar a conseqüência da ordem de implantação (primeiro Pb ou primeiro Se) na retenção do material implantado.

4.1.1 Implantações de um elemento

Experimentos com implantações de apenas um elemento (Pb ou Se) demonstram alterações na retenção dos átomos implantados em função da dose, tipo de substrato, ordem e energia de implantação.

A Fig. 4.1 (a) mostra dois espectros de amostras implantadas a 400 ℃ no Si. As amostras foram implantadas com a mesma dose total (11 x 10^{15} íons/cm^2), separada em diferentes energias para formar um platô de concentrações (Fig. 3.3 (a)). Foram consideradas implantações em ordem crescente de energia (i.e. Pb(E_1+E_2+E_3,Φ_1+Φ_2+Φ_3)) e ordem decrescente (Pb(E_3+E_2+E_1,Φ_3+Φ_2+Φ_1)). Em ambos os casos E_1 = 20, E_2 = 60 e E_3 = 140 keV, tendo Φ_1 = 1,5 x 10^{15}, Φ_2 = 3,5 x 10^{15} e Φ_3 = 6,0 x 10^{15} íons/cm^2 para as respectivas energias, conforme exposto na Tab. 3.1. As implantações na ordem crescente de energia apresentaram maiores perdas, o que pode ser visto pela menor área do sinal referente ao Pb.

Na Fig. 4.1 (b) são apresentados espectros RBS medidos em amostras implantadas com Pb em SOI, E=45 keV e fluências Φ =11x10^{15} ou 5x10^{15} íons/cm^2. Tais amostras serão referidas como Pb(45;11) e Pb(45;5). Comparativamente ao

caso do Si, no SOI as curvas do Pb possuem menor largura (i.e. camada implantada é menos espessa) e encontram-se em regiões de maior energia (i.e. menor profundidade de implantação).

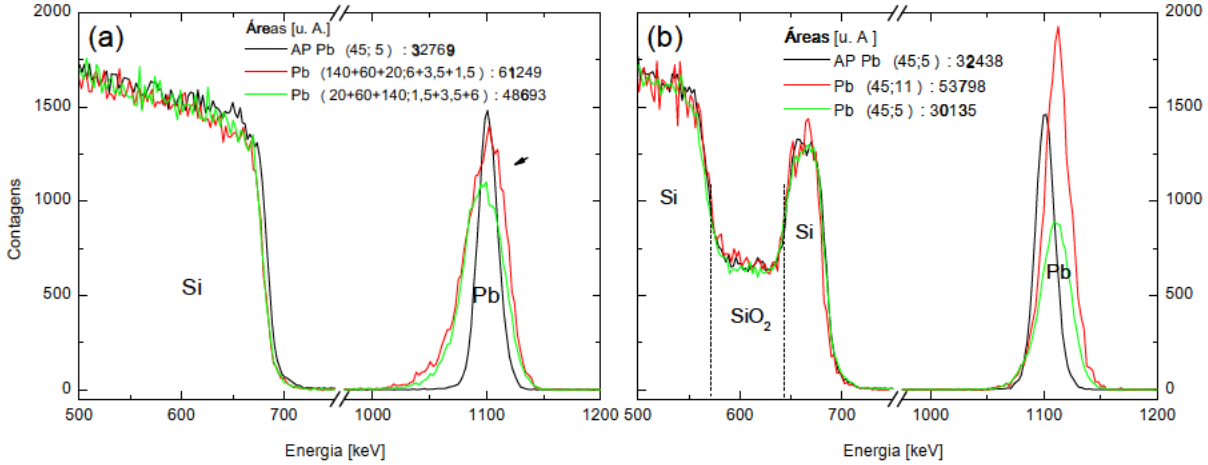


Fig. 4.1 – (a) Espectro de RBS obtido com He^+ 1,2 MeV das amostras como implantadas de Si com apenas Pb em ordem decrescente e crescente de energia. (b) espectro RBS, He^+ 1,2 MeV das amostras como implantadas com Pb em alta fluência, Pb(45;11), e baixa fluência, Pb(45;5), em SOI. Os valores das áreas indicam a quantidade de átomos na amostra.

As medidas RBS de alvos de Si e SOI implantados apenas com Se são apresentados na Fig. 4.2. Neste caso também foram feitas implantações em ordem crescente de energia Se(E_1+E_2; Φ_1+ Φ_2): E_1 = 70 keV, Φ_1 = 8,0 x 10^{15} íons/cm^2, E_2 = 20 keV, Φ_2 = 3,0 x 10^{15}, ver Fig. 3.3 (b). No SOI a energia de implantação E = 30 keV foi mantida constante, sendo variada a fluência, Φ = 5,0 x 10^{15}, Se(30;5), e, Φ = 11 x 10^{15} , Se(30;11).

A Tab. 4.1 apresenta um resumo dos resultados onde são comparadas as perdas percentuais nas implantações de apenas um elemento a 400 ℃. Os erros máximos de medida e da normalização foram determinados com base nas medidas das amostras padrão, sendo 4,8% para o Pb no Si, 8,7% para o Se no Si, 4,0% para o Pb no SOI e 6,1% para o Se no SOI. Deve-se observar que estes erros sofrem propagação nas relações de área.

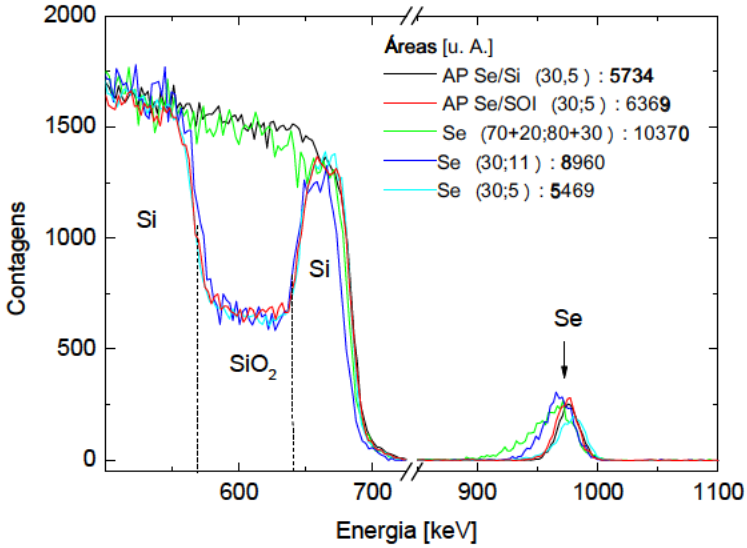


Fig. 4.2 – Medida RBS com feixe de He^+ 1,2 MeV de amostras de Si(100) e SOI implantadas apenas com Se. Os valores das áreas denotam a quantidade de átomos na amostra.

Para as implantações em SOI notam-se maiores perdas em altas doses. Nas implantações no Si observa-se uma perda de aproximadamente 30 % de Pb quando implantado em ordem crescente de energia, na ordem decrescente de energia a perda é aproximadamente a metade. Em todos os casos ocorrem maiores perdas de Se em relação ao Pb para uma mesma ordem de implantação.

Tab. 4.1 – Perdas relativas à amostra padrão durante implantação de apenas um elemento a 400 ℃

	Si(100) Ordem da energia de implantação [keV]			SOI Fluência [íons.cm^{-2}]			
	Pb		Se	Pb		Se	
	20 + 60 + 140	140 + 60 + 20	70 + 20	1,1x 10^{16}	0,5 x 10^{16}	1,1 x 10^{16}	0,5 x 10^{16}
$A_{ion}/A_{Padrão}$	1,49	1,87	1,81	1,66	0,93	1,41	0,86
Perdas aproximadas [%]	**30**	**15**	**20**	**25**	**10**	**35**	**15**

Os resultados apresentados na Tab. 4.1 atestam que o processo de implantação de apenas Pb ou apenas Se repercute em perdas dos elementos implantados. Estas perdas sofrem variações em função da sequencia nas energias de implantação (maior ➔ menor, menor ➔ maior energia) e fluência (alta e baixa fluência).

Efeitos estruturais da ordem de implantação com diferentes energias na acumulação de danos e retenção dos átomos implantados

Como introduzido na seção 3.2, as medidas de RBS/C podem indicar a presença de defeitos em uma amostra. A Fig. 4.3 mostra as medidas de RBS e RBS/C de substratos de Si implantados com Pb em T_i. O sinal das medidas de RBS/C nas regiões não implantadas do Si apresenta quedas de aproximadamente 50%, independentemente da ordem de implantação. O aumento das contagens na região próxima a superfície é um indicativo da presença de centros de espalhamento na zona implantada do Si. Na faixa de energia em torno 600 keV as contagens caem devido ao aumento da quantidade de íons canalizados.

A implantação em ordem crescente de energia causa menor quantidade de defeitos na zona implantada da matriz (maior queda nas contagens do espectro RBS/C - Fig. 4.3 (b)). Neste caso observa-se que o sinal do pico de superfície do Si (675 keV) aparece sobreposto ao sinal decorrente dos danos estruturais.

Comparativamente as medidas em orientação aleatória, o sinal do Pb apresenta áreas menores na medida canalizada. Isto indica que parte do conteúdo de Pb implantado ou assume posições substitucionais, mantendo a estrutura cristalina do Si, ou forma NCs orientados dentro dessa mesma estrutura. É interessante notar que na ordem crescente de energia há melhor canalização, caso onde ocorrem maiores perdas de Pb.

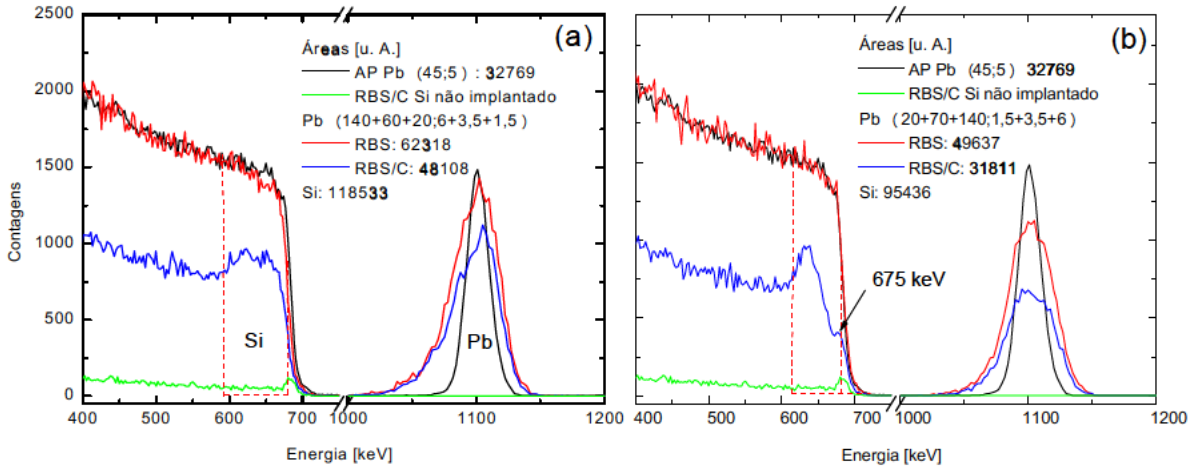


Fig. 4.3 – Espectros RBS medidos com orientação randômica e orientação de canalização das amostras implantadas em Si. Em (a) espectro da amostra implantada em ordem decrescente de energia. Em (b) espectro da amostra implantada em ordem crescente de energia. Espectros randômicos normalizados pelas áreas delimitadas no Si.

As medidas RBS/C das amostras de Si implantadas com Se mostraram menor fração canalizada, como pode ser observado na Fig. 4.4. A zona do espectro correspondente à camada implantada no Si é semelhante à observada no espectro da amostra implantada com Pb em ordem decrescente de energia. A curva de contagens no Se apresenta considerável assimetria, com uma cauda alongada para as zonas internas da amostra. O mesmo não é observado no espectro da amostra padrão.

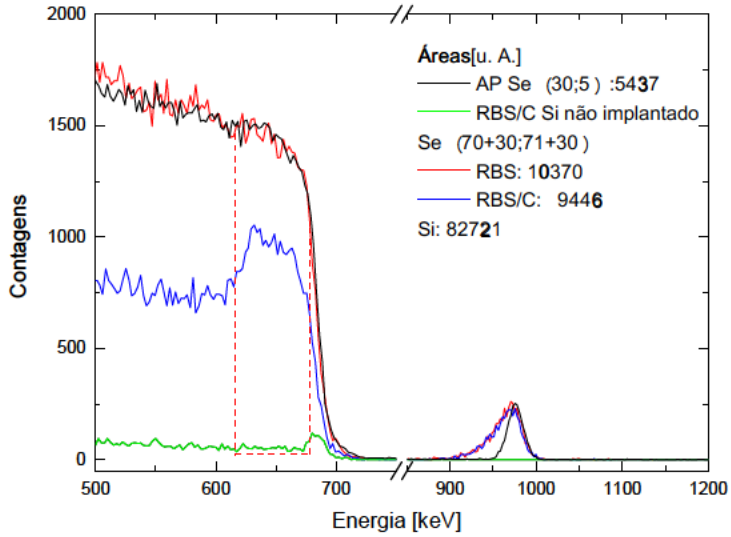


Fig. 4.4 – Espectros RBS e RBS/C da amostra implantada com Se em Si (001). Contagens normalizadas pela área da zona delimitada nos espectros randômicos do Si.

Os valores de área nos experimentos RBS e RBS/C medidos nas amostras como implantadas no Si são comparados na Tab. 4.2.

Tab. 4.2 – Áreas dos picos de Pb e Se nas implantações a 400℃ de apenas um elemento em experimentos RBS e RBS/C. Amostras de Si.

Amostra	Si(100) Ordem da energia de implantação [keV]					
	Pb				Se	
	20 + 60 + 140		140 + 60 + 20		70 + 20	
RBS	Randômico	Canalizado	Randômico	Canalizado	Randômico	Canalizado
A	49637	31811	62318	48108	10370	9446
A_{canal}/A_{rand}	0,65		0,80		0,90	

Em todas as medidas RBS/C existem quedas das contagens na faixa de energia referente aos retroespalhamentos no Si, demonstrando que o alvo mantém sua estrutura cristalina. Isso também ocorre nas zonas de superfície

correspondentes à camada implantada, porém com menor grau de canalização (zona com maior quantidade de centros de espalhamento). As áreas das curvas de retroespalhamento no Pb são consideravelmente menores nos experimentos RBS/C, principalmente para as amostras implantadas em ordem crescente de energia. O rendimento de canalização é menor nas amostras implantadas com Se.

4.1.2 Implantações do segundo elemento

Os resultados apresentados até aqui mostram que os processos de implantação a quente de apenas Pb e apenas Se implicam em certas variações composicionais e estruturais (íons implantados e substrato). Isso foi demonstrado para os sistemas Pb/Si, Se/Si, Pb/SOI e Se/SOI. As variações foram correlacionadas às diferentes ordens de energia e dose (platô de concentrações no Si) e diferentes fluências (SOI). Tão ou mais importantes são as conseqüências das implantações do segundo elemento (Se em Pb/Si e Pb/SOI, ou Pb em Se/Si e Se/SOI)), visto que a configuração do sistema após esta etapa é a condição inicial dos tratamentos térmicos. A Fig 4.5 apresenta os gráficos RBS das amostras após implantação do segundo íon. Quatro variações de experimentos foram realizadas:

(a) Implantação de Se em Pb/Si, alta dose, Se(*70+20*;*8+3*) no sistema Pb(*140+60+20*;*6,0+3,5+1,5*)/Si. Nomenclatura da amostra: PbSe/Si.

(b) Implantação de Se em Pb/SOI, alta dose, Se(30;11) em Pb(45,11)/SOI. Nomenclatura da amostra: Pb(45;11)Se(30;11).

(c) Implantação de Se em Pb/SOI, baixa dose, Se(30;5) em Pb(45,5)/SOI. Nomenclatura da amostra: Pb(45;5)Se(30;5).

(d) Implantação de Pb em substrato Se/SOI, baixa dose, Pb(45;5) em Se(30;5)/SOI. Nomenclatura da amostra: Se(30;5)Pb(45;5).

As curvas nos gráficos da Fig. 4.5 mostram comparações entre as medidas nas amostras implantadas com um elemento e seqüencialmente implantadas.

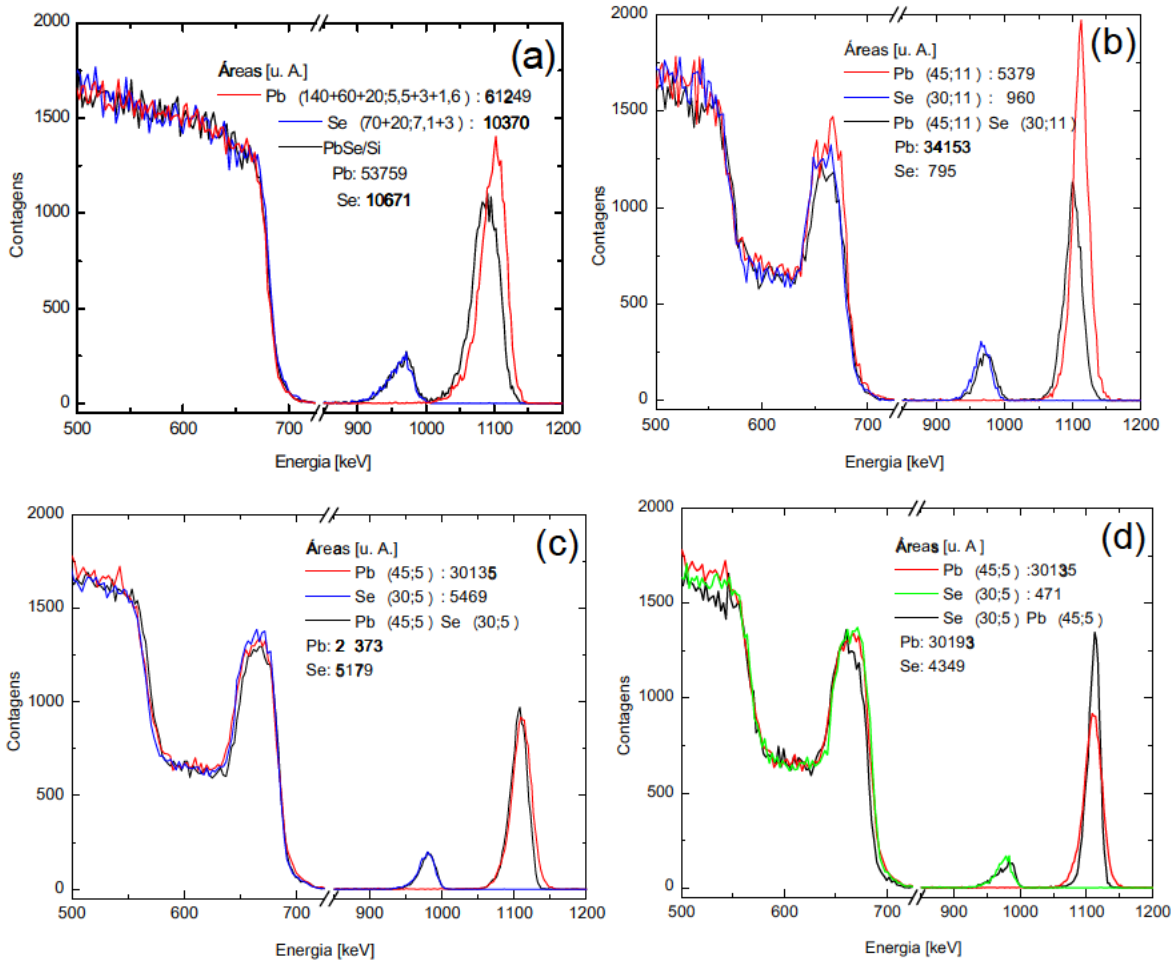


Fig. 4.5 – Espectros RBS das amostras após implantação do segundo íon a 400 ℃, comparações com espectros de amostras implantadas com apenas Pb e apenas Se. Espectros normalizados em relação às amostras padrão.

Os valores de perdas percentuais em relação às amostras implantadas com apenas um elemento são apresentados na Tab. 4.3. As maiores perdas foram observadas nas implantações em alta dose de Se em Pb/SOI. Os demais valores encontram-se dentro do erro, maioria das medidas demonstram maiores perdas dos átomos pré-implantados e nas doses maiores.

Tab. 4.3 – Perdas em relação às amostras implantadas com apenas um elemento após implantação do segundo elemento.

Íon	Se + Pb/Si(100)	Se + Pb/SOI 11 x 10^{15} íons/cm^2	Se + Pb/SOI 5 x 10^{15} íons/cm^2	Pb + Se/SOI 5 x 10^{15} íons/cm^2
Pb [%]	10	40	5	Perda desprezível
Se [%]	Perda desprezível	10	5	10

As perdas totais durante implantação (primeiro mais segundo elemento) chegam a 50% de Pb e 45% de Se para as maiores doses no SOI (Tabela 4.4). A fração molar dos átomos retidos está relacionada à ordem de implantação, quando implantado primeiro Pb, X_{Pb} é menor que 0,5.

Comparativamente à Tab. 4.3, a Tab. 4.4 apresenta uma grande perda total de Se na amostra Se(30;5)Pb(45;5)/SOI. As diferentes áreas das curvas Se(30;5) nas Fig. 4.5 (c) e (d) demonstram que houveram diferentes perdas durante a implantação de apenas Se, embora os parâmetros de energia e dose sejam os mesmos. A diferença nas áreas destas curvas é de aproximadamente 15% e pode ser conseqüência das diferentes correntes de implantação. As medidas RBS da Fig. 4.5 (c), A_{Se} = 5469, foram obtidas de amostras implantadas com corrente de 0,175 μA/cm^2 durante 3,5 h, já as medidas da Fig. 4.5 (d) (A_{Se} = 4718 u. A.) correspondem às amostras implantadas com corrente de 0,4 μA/cm^2 durante aproximadamente 1h. Tudo indica que maiores correntes de implantação afetaram mais as perdas que o tempo. Cabe afirmar que, independentemente da corrente de implantação, a temperatura da amostra é sempre mantida em T_i = 400 ℃, maiores correntes implicam em menor fornecimento de energia para o aquecimento da amostra.

Tab. 4.4 – Perdas nas amostras como implantadas.

Íon	Implantações em T_i			
	PbSe/Si	Pb(45;11)Se(30;11)/SOI	Pb(45;5)Se(30;5)/SOI	Se(30;5)Pb(45;5)/SOI
Pb [%]	25	50	15	8
Se [%]	15	45	20	30
X_{Pb}	0,45	0,40	0,48	0,55

A micrografia apresentada na Fig. 4.6 foi obtida de uma amostra como implantada Pb(45;11)Se(30;11). A imagem demonstra que há formação de NCs durante o processo de implantação. A estrutura cristalina dos núcleos é comprovada devido ao contraste de fase na forma de franjas de moiré. Além disso, existem regiões claras em torno de alguns NCs. A origem destes contrastes é difícil de ser determinada, podendo estar relacionada tanto a difração como diferenças de fase, massa e espessura.

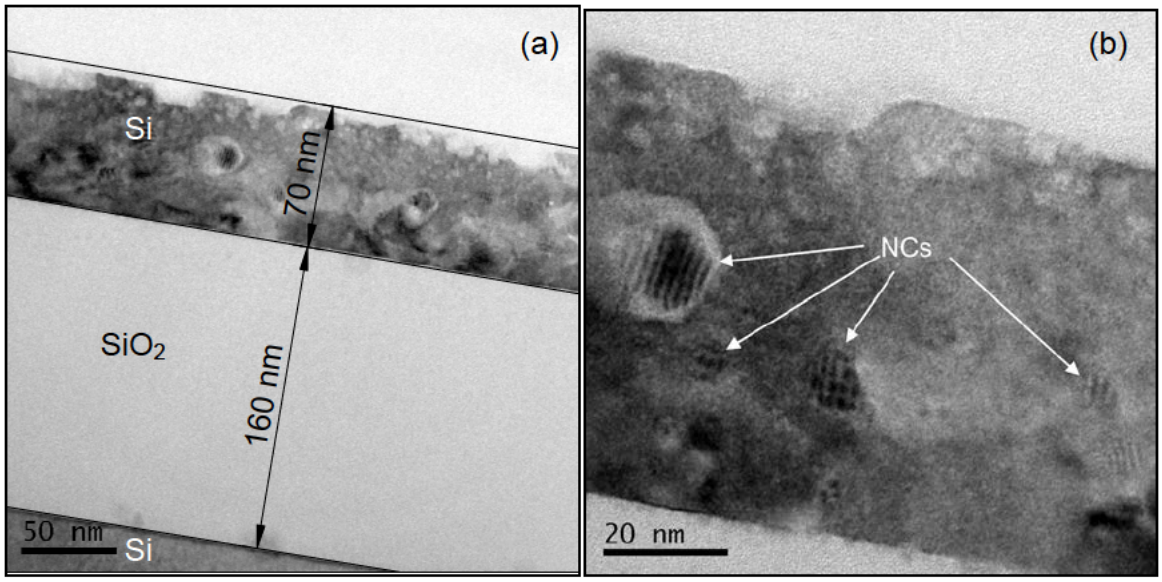


Fig. 4.6 – Imagens TEM de uma amostra como implantada Pb(45;11)Se(30;11). Em (a) espessura do filme de Si e SiO_2 , em (b) contrastes de moiré indicam a existência de NCs.

Em resumo, estes resultados demonstram que o sistema como implantado pode reter até menos da metade dos átomos implantados. As perdas são diferentes para cada elemento e o sistema é afastado da proporção estequiométrica implantada (1 átomo de Pb para 1 átomo de Se), sempre havendo maior quantidade de átomos do material implantado na última etapa. Além disso, existe formação de poucos NCs e alto grau de defeitos.

4.2 Tratamentos térmicos nas amostras implantadas com apenas Pb ou apenas Se

As amostras implantadas com apenas Pb ou apenas Se foram submetidas a diversos recozimentos rápidos (RTA de 2 min a 500, 750 e 1000 ℃) e recozimentos de longa duração (30 min a 750, 5h a 500 e 800 ℃). As amostras implantadas no Si foram submetidas aos tratamentos RTA seguidos de recozimentos longos. O objetivo destes tratamentos é observar a difusão das espécies implantadas e o recozimento de defeitos em diferentes temperaturas e substratos.

Os resultados não apontam perdas significativas dos elementos implantados nos tratamentos de RTA e RTA seguido de recozimento isotérmico, como pode ser visto pela pouca variação de área das curvas nas Figuras 4.7 e 4.8.

Existe certa variação na intensidade do sinal do Si porque a medida de RBS pode apresentar um pequeno grau de canalização mesmo com a amostra inclinada 7° em relação ao feixe incidente.

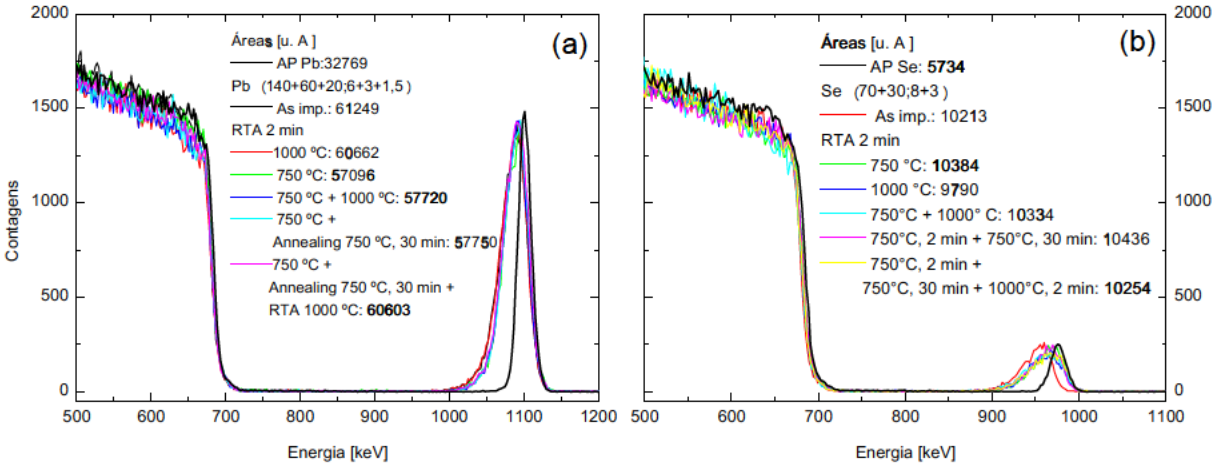


Fig. 4.7 – Espectro de RBS obtido com He^+ 1,2 MeV dos substratos Si implantados com (a) apenas Pb e (b) apenas Se, ambos na ordem decrescente de energia. A intensidade dos espectros não é normalizada (como medido).

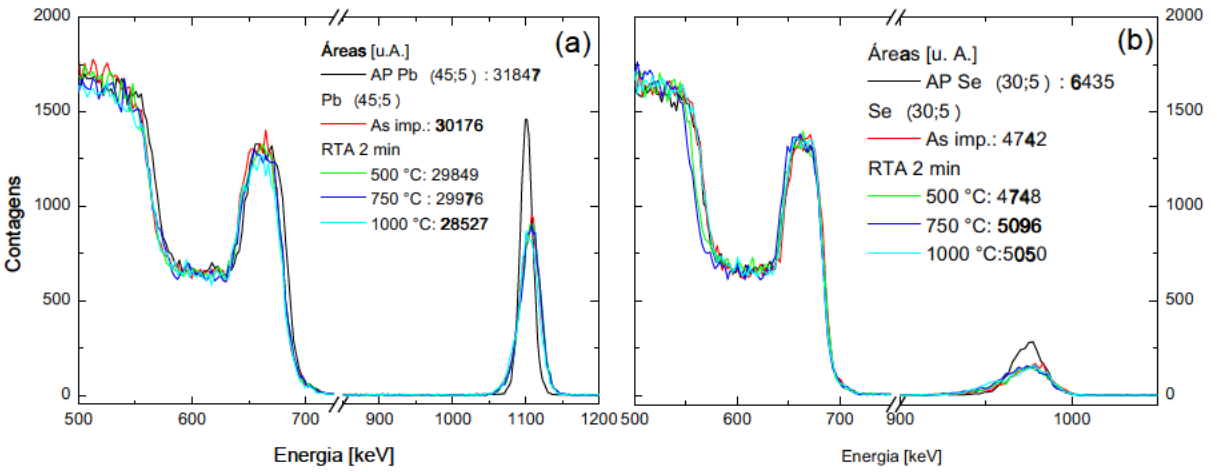


Fig. 4.8 – Espectros de RBS obtidos com He^+ 1,2 MeV dos substratos SOI implantados com (a) apenas Pb (45 keV) e (b) apenas Se (30 keV). Amostras submetidas a diferentes tratamentos RTA de 2 minutos (temperaturas 500 ℃, 750 ℃ e 1000 ℃). Espectros normalizados em relação às amostras padrão.

A Fig. 4.9 (a) mostra medidas RBS de amostras Se(30;5) recozidas a 500 ℃ durante 6,5 h e 800 ℃ durante 5h . Neste caso, novamente não foram observadas perdas significativas. De outro modo, as amostras implantadas à temperatura ambiente, apresentam perdas consideráveis. A Fig. 4.9 (b) mostra medidas RBS e RBS/C das amostras padrão (implantadas a temperatura ambiente) recozidas a 800 ℃ durante 5h, as medidas de RBS demonstram perdas de Se e principalmente de Pb (80 %), (ver Tab. 4.5).

A razão entre as áreas das curvas RBS/C e RBS é de 0,15 para o Pb e 0,20 para o Se, ou seja, este último apresenta melhor canalização. As curvas nas regiões do Si apresentam queda de contagem no RBS/C, esta queda é mais acentuada para as amostras com Se, indicando menor quantidade de centros de espalhamento. As micrografias da amostra Se(30;5) recozida a 500 ℃ durante 5h não apresentaram formação de fases precipitadas, as imagens de HRTEM indicam que o filme Si no substrato SOI é monocristalino, mas possui certa quantidade de defeitos (Fig. 4.10 (a)). A operação FFT da imagem na Fig. 4.10 (a) revela apenas o padrão de periodicidade de pontos que pode ser comparado com o padrão de difração SAD apenas referente ao eixo de zona Si[110], ou seja, não indica formação de outra estrutura cristalina (Fig. 4.10 (b)). O espectro EDS demonstra a presença de Se no filme de Si (Fig. 4.10 (c)).

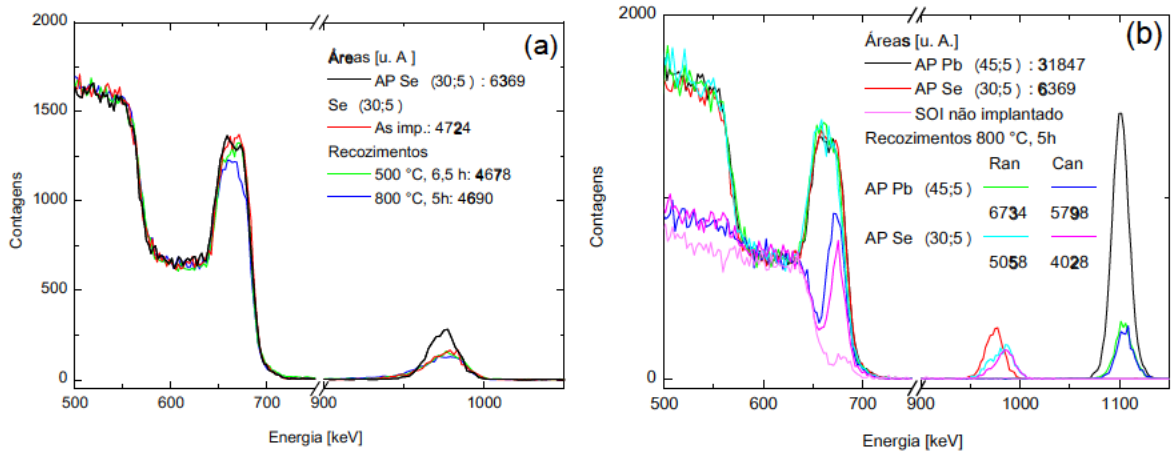


Fig. 4.9 – Espectros de RBS obtidos com He^+ 1,2 MeV. Em (a) substratos SOI implantados em T_i = 400 ℃ com apenas Se (30 keV) submetidos a tratamentos isotérmicos em 800 ℃, 5h e 500 ℃, 6,5 h. Em (b) amostras implantadas a temperatura ambiente submetidas a recozimentos de 800 ℃ por 5h, espectros RBS e RBS/C. Espectros normalizados em relação às amostras padrão.

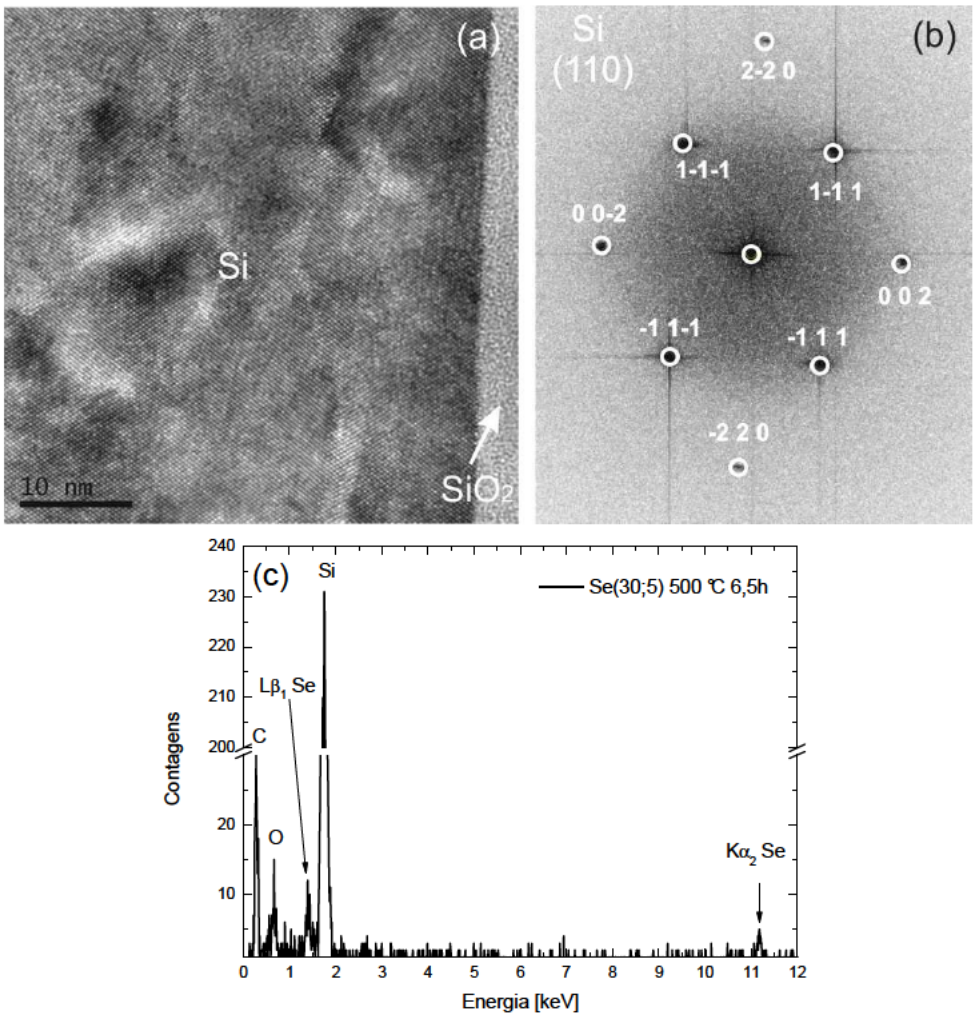


Fig. 4.10 – (a) Imagem TEM em condição de alta resolução do Si no filme SOI. (b) Transformada de Fourier da imagem em (a) e simulação do padrão SAD para o Si em eixo de zona [110]. (c) Medida de EDS em uma zona no centro do filme de Si do SOI, presença de Raio-X característico do Se. Amostra Se(30,5) 500 ℃ 6,5h. Para melhor visualização a im agem da transformada de Fourier foi invertida.

Tab. 4.5 - Perdas em relação à amostra como implantada nos recozimentos das amostras implantadas com apenas um elemento em T_i = 400 ℃ e implantadas em temperatura ambiente.

T_i	Temp. Recoz.	Tempo	Perdas [%] SOI ($5x10^{15}$ íons/cm^2)	
			Pb	Se
400 ℃	500 ºC	6,5 h	-	Perda desprezível
400 ℃	800 ℃	5 h	-	Perda desprezível
Amb.	800 ℃	5h	80	20

Após recozimento a 800 ℃ durante 5 h a dose retida na amostra Se(30;5) é de 3,67 x 10^{15} ions/cm^2, supondo que os átomos de Se estão distribuídos

uniformemente no filme de Si (70 nm) a concentração resultante seria de 5,25 x 10^{20} atm/cm^3. Este valor é 35000 vezes maior que o limite de solubilidade do Se no Si em 800 ℃ (1,5 x 10^{16} atm/cm^3), como pode ser visto no gráfico da Fig. 4.11. Para 500 ℃ a solubilidade é ainda menor, mas não foram obse rvadas fases precipitadas no sistema.

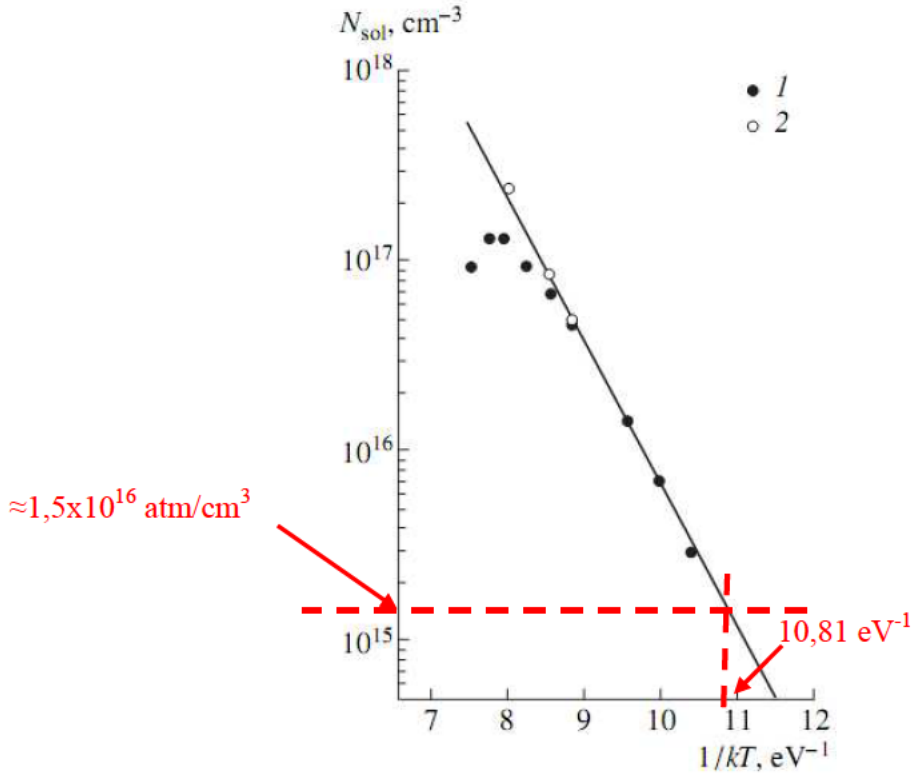


Fig. 4.11 – Solubilidade do Se no Si em função da temperatura. Dados 1 de [30] e 2 de [31]. Fig. de [31].

Os tratamentos térmicos nas amostras implantadas com apenas um elemento apresentam resultados distintos quanto à retenção dos elementos implantados nas implantações a quente e implantações em temperatura ambiente. Não são observadas perdas consideráveis nas amostras implantadas em T_i = 400 ℃, mas nas amostras implantadas em temperatura ambiente as perdas são consideráveis e muito distintas para cada elemento implantado, sendo muito maiores no Pb do que no Se. As medidas RBS/C mostram que existem defeitos após tratamento térmico, mas houve recristalização do Si. A quantidade de defeitos é maior no Pb, embora a concentração de Pb retida seja quatro vezes menor que a do Se, que possui melhor

rendimento de canalização. A quantidade de Se retida nas amostras implantadas em T_i= 400 ℃ é muito maior que o limite de solubilidade do Se no Si, mas não é observada a formação de precipitados nem mudança da estrutura cristalina do Si.

4.3 Tratamentos térmicos nas amostras implantadas sequencialmente com Pb e Se

As amostras implantadas sequencialmente (com Pb e Se) foram submetidas a dois tipos de tratamentos térmicos: tratamentos térmicos rápidos (RTA) com variação da temperatura em tempo fixo de 2 min, e recozimentos isotérmicos em diferentes tempos e T_{REC} = 800 ℃, as medidas empregadas em cada tratamento estão indicadas na Tabela 4.6.

O principal objetivo dos tratamentos RTA é fornecer uma estimativa da melhor temperatura para reação de formação do PbSe, pois em transformações descontinuas (nucleação do PbSe) deve ser fornecida energia térmica suficiente para ativação da reação Pb + Se ➔ PbSe. Estes tratamentos também sinalizam o recozimento de defeitos, que é um processo termicamente ativado com barreira de energia definida, passando a ocorrer com taxas relevantes apenas em temperaturas suficientemente altas.

Uma vez determinada a temperatura ideal para a reação de formação do PbSe, é interessante uma avaliação da evolução temporal do sistema para identificar se há crescimento competitivo. Isto é importante porque as propriedades de nanoestruturas são dependentes do tamanho, logo diretamente afetadas pelo processo OR. Do mesmo modo, a queda da densidade de NCs pode afetar o rendimento de extração de portadores de um possível dispositivo, dada à baixa geração de éxcitons por cm^3. Além disso, a caracterização da evolução temporal das DTNs permite identificar o quanto a minimização da energia de superfície é determinante e/ou quais os prováveis mecanismos cinéticos que atuam na síntese de PbSe em substratos de Si. Estes aspectos serão sinalizados na secção 4.3.6, através dos resultados das medidas de RBS, RBS/C e imagens TEM para posteriores discussões.

Tab. 4.6 – Implantações, tratamentos térmicos e análises (R-RBS, M-Microscopia, RM - RBS e Microscopia) dos sistemas em estudo.

Código de denominação Amostra/Substrato	Implantação a 400 ℃				Tratamentos térmicos						
	Pb		Se		RTA 2 min [℃]			Recozimentos 800 ℃			
	E_0[keV]	$\Phi/1x10^{15}$ [íon/cm^2]	E_0[keV]	$\Phi/1x10^{15}$ [íon/cm^2]	500	750	1000	1h	5h	11h	20h
PbSe/Si	140+60+20	5,5+3,0+1,6	70+20	7,1+3,0	RM	RM	RM	-	-	-	-
Pb(45;11)Se(45;11)/SOI	45	11	30	11	RM	RM	R	-	-	-	-
Pb(45;5)Se(45;5)/SOI	45	5,0	30	5,0	R	R	R	RM	RM	RM	RM
Se(45;5)Pb(45;5)/SOI	45	5,0	30	5,0	R	R	R	-	-	-	RM

4.3.1 Tratamentos RTA nas amostras implantadas no Si

A Fig. 4.12 (a) mostra as medidas RBS das amostras PbSe/Si submetidas aos tratamentos por RTA nas temperaturas T_{RTA} = 500, 750 e 1000 ℃. As áreas das curvas do sinal de Pb e de Se são aproximadamente constantes para $T_{RTA} \leq 750$ ℃. Já para T_{RTA}=1000 ℃ observa-se uma queda acentuada nas contagens. Mais notório é o caso do Pb do que o do Se. O mesmo comportamento é observado nas medidas de RBS/C (Fig. 4.12(b)), onde também se observa em T_{RTA}=1000 ℃ uma maior queda nas contagens na região de energia correspondente ao retroespalhamento no Si.

Os valores das áreas das curvas RBS e RBS/C do Pb e Se são apresentadas em função de T_{RTA} nas Figs. 4.13 (a) e (b). Observam-se sempre menores áreas nas medidas de RBS/C, mas não ocorre aumento do rendimento da canalização para T_{RTA}=1000 ℃. Os valores percentuais das perdas são aproximadamente 20% maiores para o Pb do que para o Se (Fig. 4.13 (a)). Isto significa que a quantidade de Se retido na amostra é maior, implicando numa queda na razão A_{Pb}/A_{Se} e maior afastamento da relação estequiométrica (Figs. 4.14 (b) e 4.15). Nesta amostra, para cada 5 átomos de Pb existem 8 átomos de Se. Assim, a quantidade de material retido corresponde a uma fluência de aproximadamente 3,85 x 10^{15} atm/cm^2 de Pb e 6,6 x 10^{15} atm/cm^2 de Se. Isto significa que todo processo, da implantação até o tratamento térmico, resultou na difusão e evaporação de aproximadamente 65% de Pb e 40% de Se para a superfície!

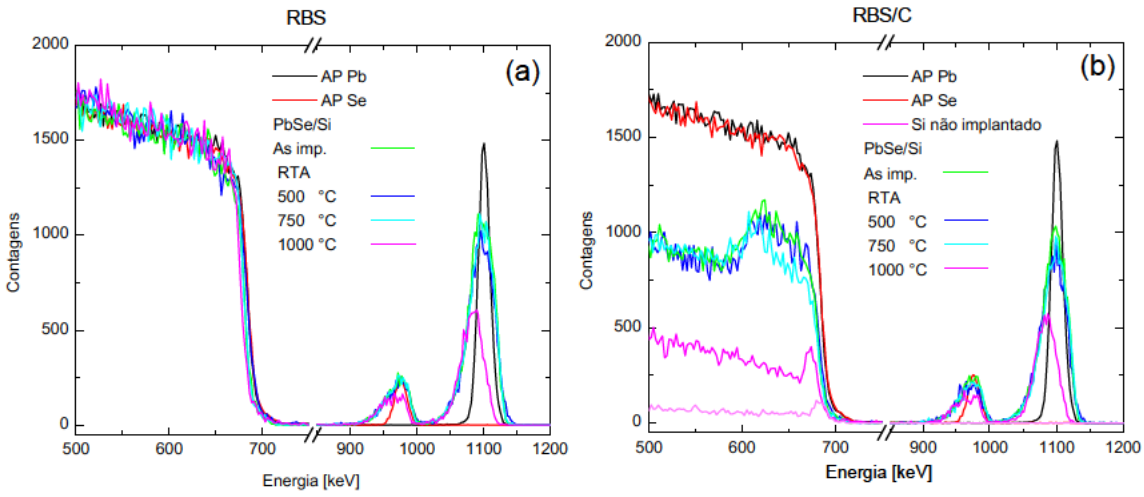


Fig. 4.12 – (a) Medidas RBS e (b) RBS/C das amostras implantadas com Pb e Se em Si nos diferentes tratamentos RTA.

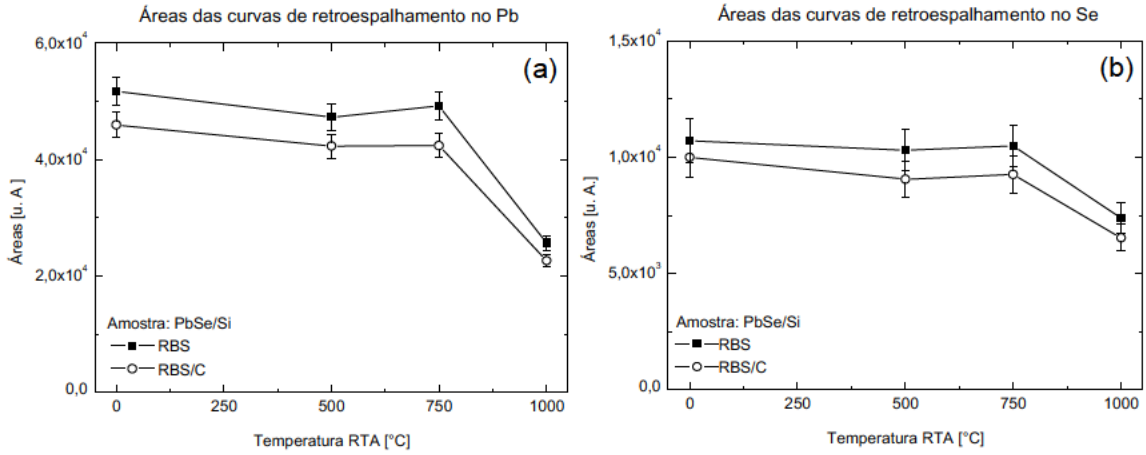


Fig. 4.13 – (a) Variações nas áreas das curvas RBS e RBS/C em função de T_{RTA}. (a) Áreas das curvas de retroespalhamento no Pb. (b) Áreas das curvas de retroespalhamento no Se. Amostras implantadas no Si.

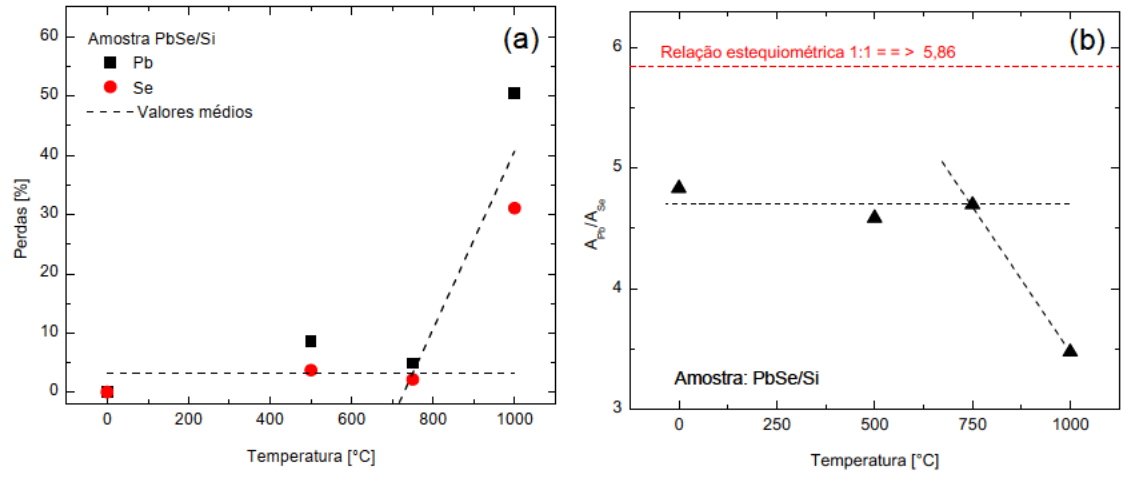


Fig. 4.14 – (a) Perdas percentuais de Pb e Se durante os diferentes tratamentos RTA. (b) Variação da razão entre as áreas de retroespalhamento no Pb e Se, A_{Pb}/A_{Se}. Amostras implantadas no Si.

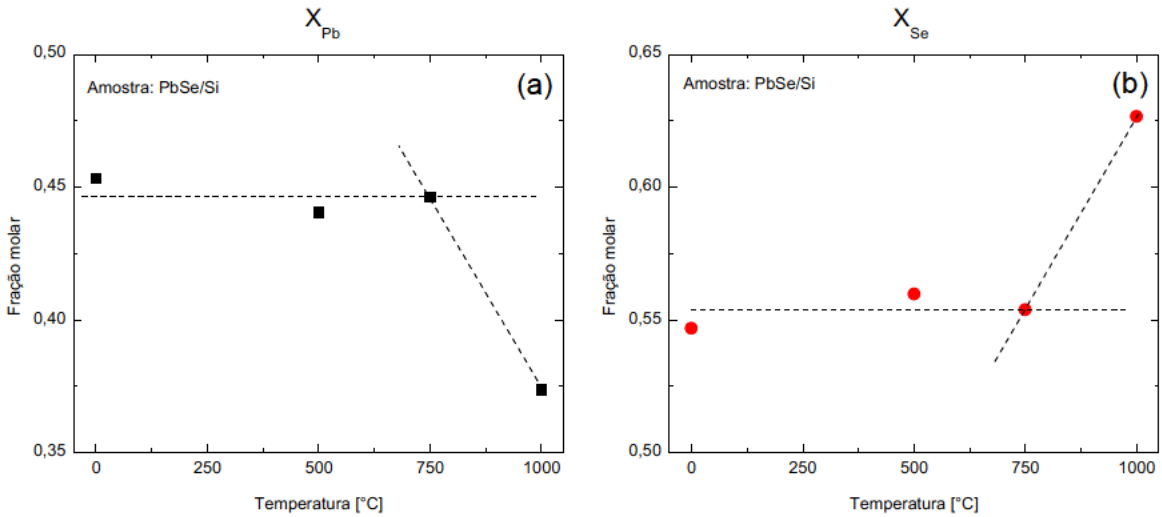


Fig. 4.15 – Fração molar dos átomos na amostra após tratamentos RTA, (a) Pb e (b) Se. Amostras implantadas no Si.

A Fig. 4.16 mostra micrografias tipo Seção Transversal (ST) das amostras submetidas aos diferentes tratamentos RTA. Para T_{RTA}= 500 ℃ existem poucos núcleos na superfície e uma grande quantidade de pequenos núcleos na profundidade de 110 nm. Na amostra T_{RTA}=750 ℃ são observados núcleos um pouco maiores e em regiões menos profundas. No tratamento T_{RTA}=1000 ℃ ocorrem as maiores mudanças estruturais, há formação de fases maiores e facetadas, com aparente orientação preferencial em relação aos planos da matriz. A imagem em maior magnificação na Fig. 4.16 (T_{RTA}=1000 ℃) foi realizada em uma zona mais fina da amostra. Diferentes etapas de nucleação formaram uma dispersão em tamanho quase bimodal, com muitos núcleos pequenos e poucos núcleos grandes.

A Fig. 4.17 mostra a DTNs da amostra PbSe/Si recozida em T_{RTA} = 1000 ℃, obtida em função da contagem do comprimento dos núcleos, $R_i = D_i/2$, na direção (001), conforme ilustrado na figura. A distribuição apresentou raio médio $\langle R \rangle$= 4,65 nm e uma cauda alongada para os raios maiores. Não foram observados núcleos maiores que R_i = 19 nm.

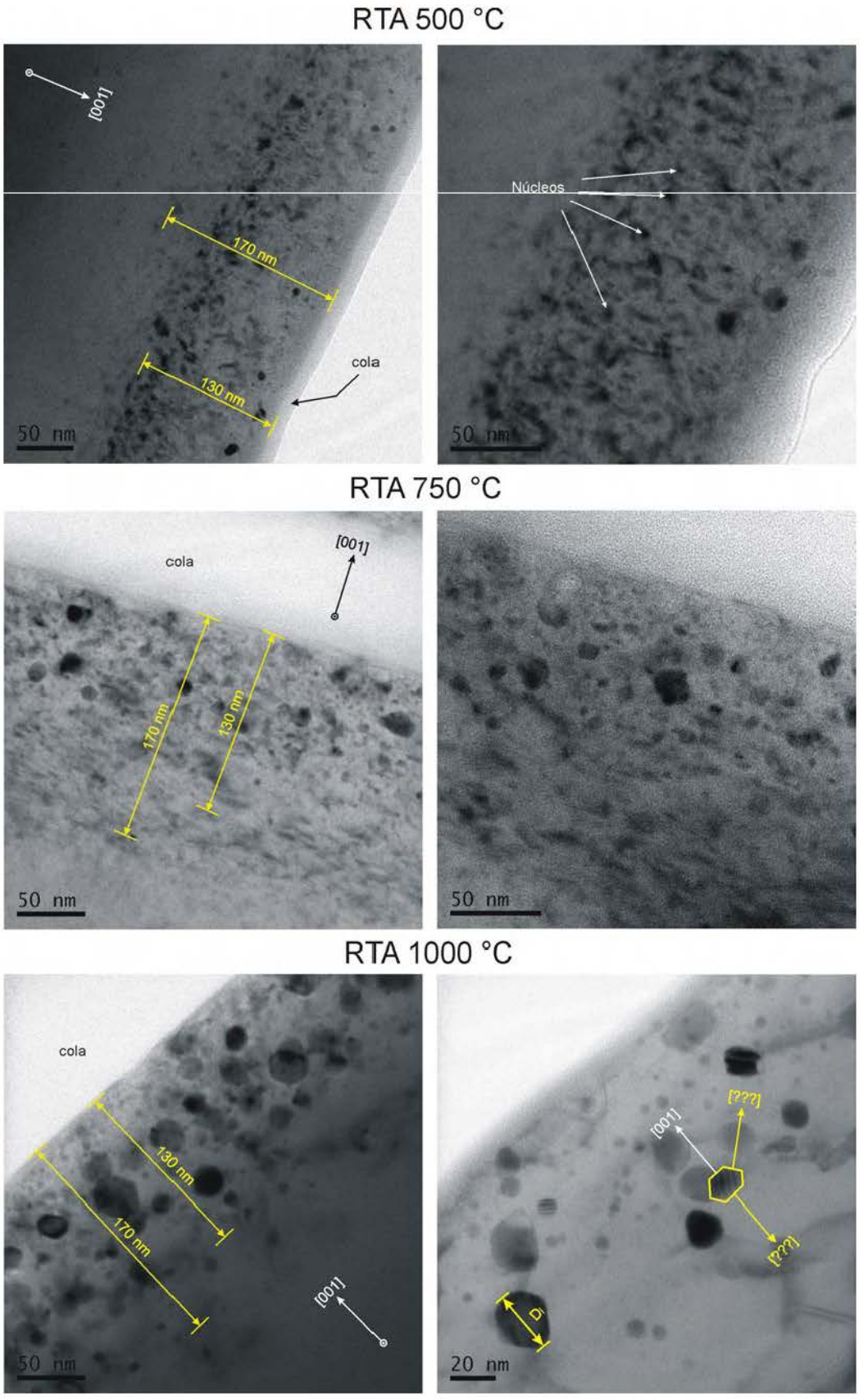


Fig. 4.16 - Micrografias TEM-ST de amostras de PbSe/Si submetidas aos tratamento térmicos RTA.

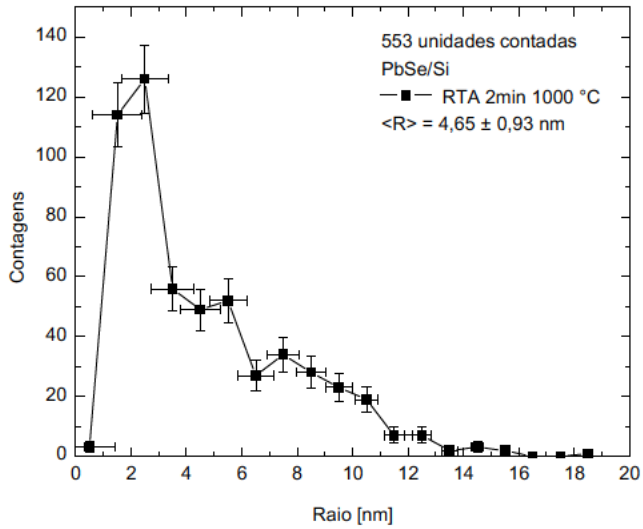


Fig. 4.17 – Distribuição em tamanho dos NCs obtidos por tratamento em T_{RTA} = 1000 ℃ na amostra implantada em Si. Contagens do comprimento dos NCs no sentido (001).

As Figs. 4.18 (a) e (b) mostram imagens obtidas em condição de dois feixes. Após o tratamento T_{RTA}=1000 ℃, o Si implantado ainda apresenta defeitos estendidos, como discordâncias e "defeitos {311}". As discordâncias se estendem de um NC a outro, formam anéis, ou então se estendem em direção à superfície. Os contrastes de difração em volta dos NCs indicam considerável deformação da matriz (Fig. 4.18 (b)).

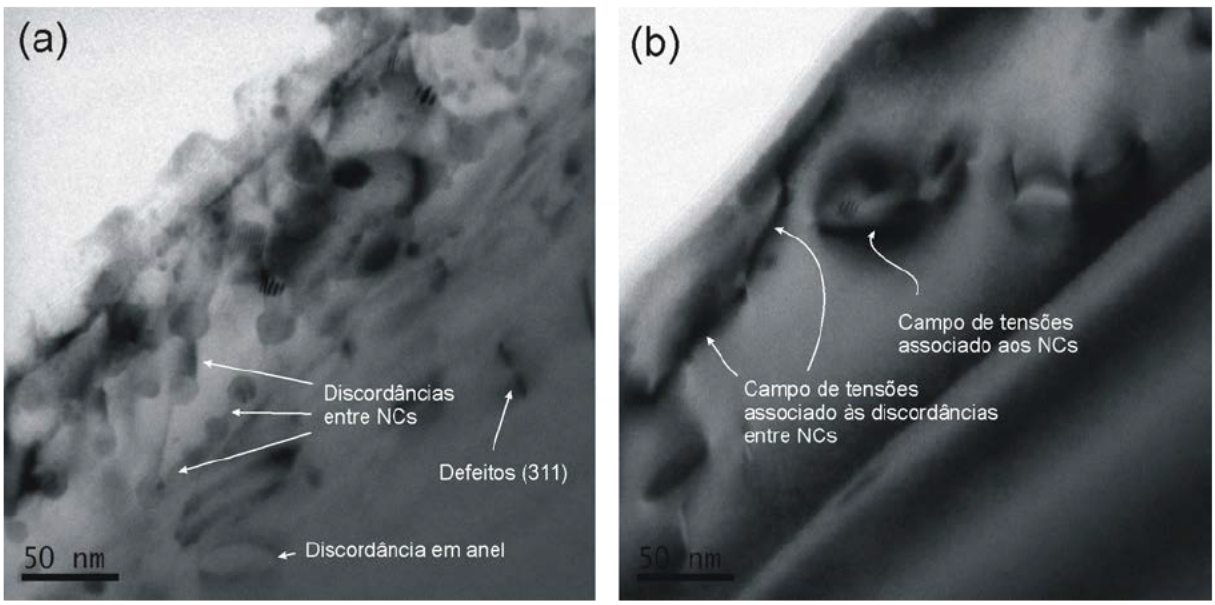


Fig. 4.18 - Micrografias TEM das amostras PbSe/Si submetidas aos tratamento térmicos T_{RTA} = 1000 ℃. Condição de dois feixes. (a) Discordâncias, (b) campos de tensão.

4.3.2 Tratamentos RTA nas amostras implantadas com alta fluência em substratos SOI

Os tratamentos térmicos das amostras implantadas em SOI com alta fluência apresentaram resultados semelhantes aos das amostras implantadas no Si. Na Fig. 4.19 (a) as áreas nas medidas RBS do Pb e Se são consideravelmente menores em T_{RTA}=1000 ℃, onde também existe maior rendimento de ca nalização no Si (Fig. 4.19 (b)). Os valores das áreas das curvas do Pb e Se da Fig. 4.19 são apresentadas nas Figuras 4.20 (a) e 4.20 (b). Até o tratamento T_{RTA} = 750 ℃, as áreas das medidas de RBS/C são pouco menores que as de RBS. Esta diferença é desprezível após o tratamento T_{RTA} = 1000 ℃. Isso ocorre tanto para o Pb como para o Se.

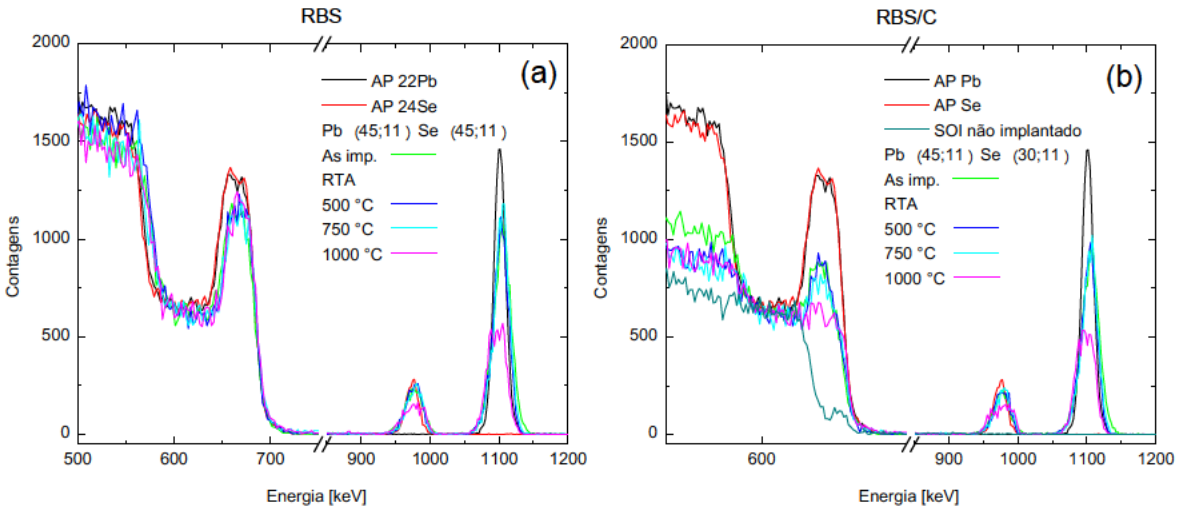


Fig. 4.19 – (a) Medidas RBS e (b) RBS/C das amostras implantadas em SOI com alta fluência submetidas ao tratamentos RTA de 2 minutos.

Novamente é para T_{RTA} = 1000 ℃ que ocorrem as principais alterações de composição e estrutura no sistema. Do mesmo modo que no Si, as perdas em relação à amostra como implantada são maiores para o Pb (≈40%) que para o Se (≈20%), Fig. 4.21 (a), consequentemente a fração molar cai de X_{Pb} = 0,46 para X_{Pb} = 0,36 (Fig. 4.22 (a)). A quantidade retida é menor que nas implantações em Si devido às perdas durante implantação e não pelo tratamento térmico. Em comparação com a Figura 4.13, os menores valores das áreas iniciais da Fig. 4.20, bem como a comparação entre os gráficos 4.21 (a) e 4.14 (a), demonstram que o efeito do

tratamento T_{RTA} = 1000 ℃ é mais pronunciado nas amostras implantadas no Si do que no SOI. Vale lembrar que as condições de implantação nestes alvos são distintas e que o Si possui camada implantada de aproximadamente 150 nm enquanto o filme de Si no SOI possui aproximadamente 70 nm.

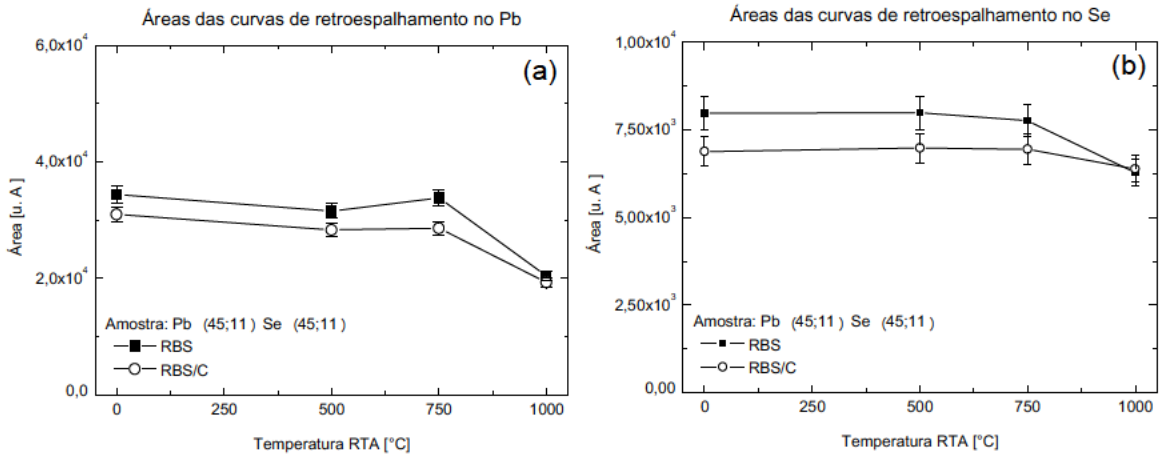


Fig. 4.20 – Variações nas áreas das curvas de retroespalhamento nos átomos implantados em função de T_{RTA}. (a) Áreas das curvas de retroespalhamento no Pb. (b) Áreas das curvas de retroespalhamento no Se. Amostras implantadas no SOI em alta fluência.

A quantidade de átomos em Pb(45;11)Se(30;11) após o tratamento T_{RTA} = 1000 ℃ corresponde a uma dose implantada de 3,15 x 10^{15} íons/cm^2 de Pb e 4,94 x 10^{15} íons/cm^2 de Se. As perdas totais são de aproximadamente 71% de Pb e 55% de Se.

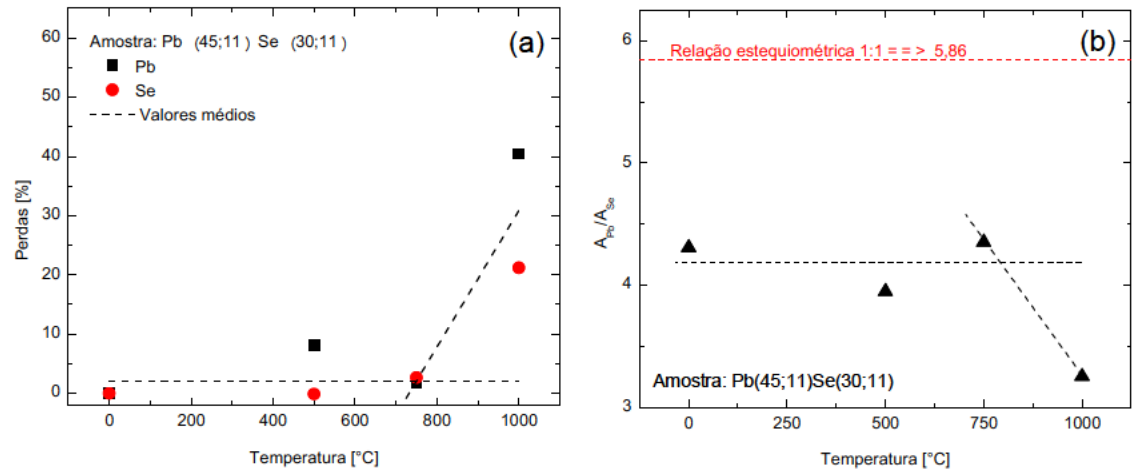


Fig. 4.21 – (a) Perdas percentuais de Pb e Se durante os diferentes tratamentos RTA em relação à amostra As imp. (b) Variação da razão entre as áreas de retroespalhamento no Pb e Se, A_{Pb}/A_{Se}. Amostras implantadas no SOI em alta fluência.

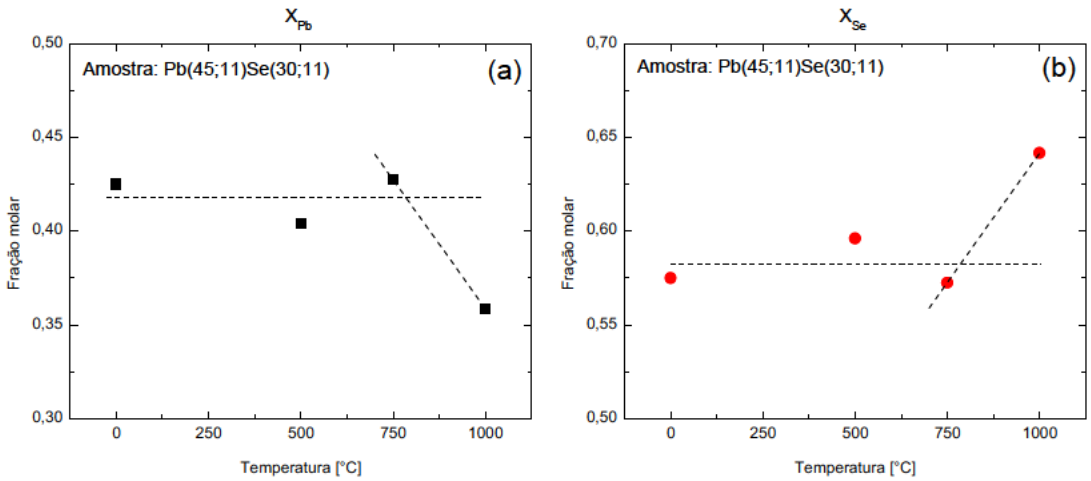


Fig. 4.22 – Fração molar dos átomos na amostra após tratamentos RTA, (a) Pb e (b) Se. Implantações no SOI em alta fluência.

As microscopias das amostras implantadas com alta fluência no SOI já formam NCs em T_{RTA} = 500 ℃ (Fig. 4.23). As amostras obtidas deste tr atamento apresentam alto grau de defeitos no filme de Si, como é reforçado nas medidas de RBS/C, onde até 750 ℃ existe menor canalização no Si (Fig. 4.19 (b)). A estrutura cristalina das fases formadas em T_{RTA} = 500 ℃ é confirmada pela presença de franjas de moiré (Fig. 4.23 (b)).

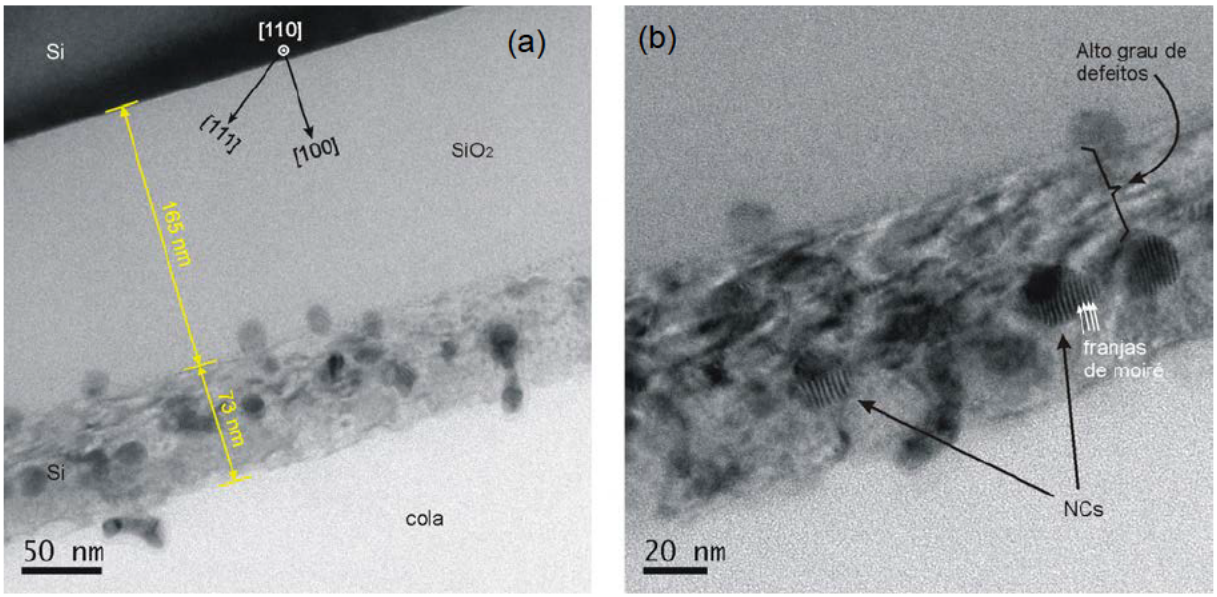


Fig. 4.23 – Imagens TEM da amostra Pb(45;11)Se(30;11) obtida em T_{RTA} = 500 ℃. (a) Imagem em baixa magnificação. (b) Imagem em maior magnificação com NCs. Zona altamente danificada entre os NCs e o SiO_2. Amostra orientada no Si após o SiO_2.

As imagens obtidas de microscopias das amostras recozidas a T_{RTA}= 750 ℃ apresentam um grande número de fases menores distribuídas em todo o filme e NCs maiores no centro do filme (Fig. 4.24 (a e b)).

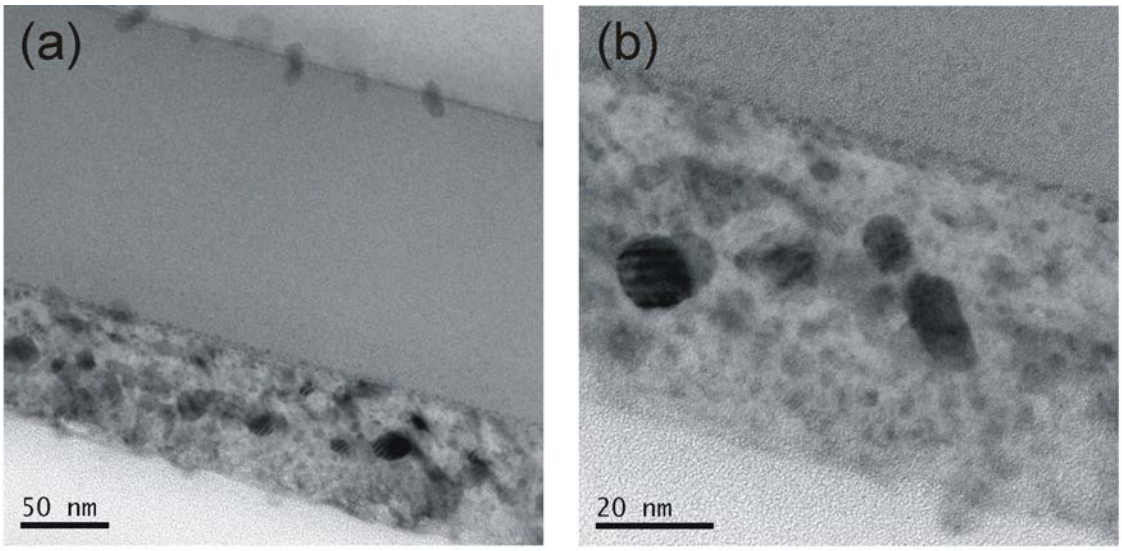


Fig. 4.24 – Imagens obtidas das microscopias da amostra Pb(45;11)Se(30;11) RTA 750 ℃. (a) Imagem em baixa magnificação. (b) Imagem em maior magnificação revela a presença de NCs menores dispersos na matriz, interface e óxido.

As amostras tratadas em T_{RTA} = 750 ℃ apresentam formação de NCs de PbSe. Na Fig. 4.25 (a) é apresentada uma imagem de alta resolução com NCs e na 4.25 (b) sua Transformada de Fourier Rápida (*Fast Fourier Transform* - FFT). Os padrões de difração SAD, simulados para as estruturas do Si e do PbSe cúbico (eixo de zona [110]), são superpostos ao padrão FFT. A posição angular dos pontos mais intensos caracteriza direções perpendiculares aos planos. A distância dos pontos ao centro do padrão possui módulo inversamente proporcional à distância entre planos. Logo, os pontos claros na imagem FFT, superpostos pelas difrações simuladas, correspondem aos planos atômicos, identificados na forma de colunas de átomos na imagem em alta resolução. A superposição da imagem FFT com a simulação do padrão de difração SAD coincide bem para o Si. Para o PbSe, apenas os planos simulados (1-1-1), (-111), (002) e (00-2) possuem correspondência com pontos na imagem FFT. Uma operação inversa da transformada de Fourier (IFFT) em regiões selecionadas nos pontos correspondentes à simulação da difração do PbSe demonstra que, na imagem real, tais pontos são originários das regiões

correspondentes aos NCs (Fig. 4.25 (c)). Além disso, os pontos da imagem FFT que coincidem com os planos (1-1-1), (-111) e planos (002) e (00-2) da simulação são de NCs diferentes.

Estes resultados sinalizam a possibilidade de síntese de PbSe em T_{RTA} = 750 ℃, uma temperatura mais conveniente do que 1000 ℃ porque apresenta menores perdas de Pb e Se. Além disso, os NCs de PbSe são orientados em relação ao substrato de Si, o que pode ser melhor observado na imagem FFT, onde os pontos de maior intensidade das simulações SAD do PbSe estão na mesma posição angular dos pontos das simulações no Si, no caso da figura os planos {111} e {200} do PbSe são orientados com os planos {111} e {200} do Si.

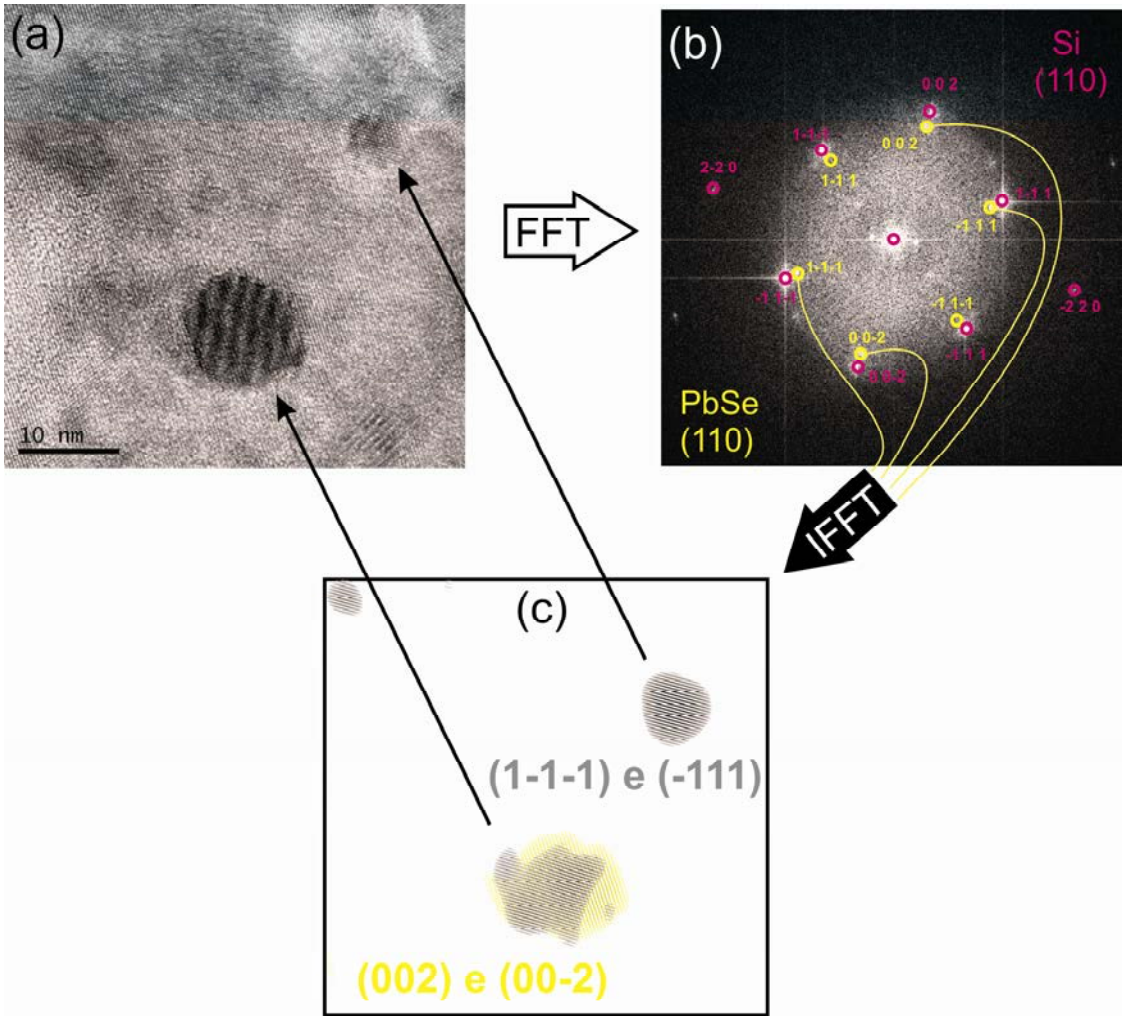


Fig. 4.25 - (a) Imagem em alta resolução da amostra PbSe/Si em T_{RTA} = 750 ℃. (b) FFT e superposição dos padrões SAD simulados do Si e PbSe no eixo de zona [110]. (c) IFFT das zonas na imagem FFT correspondentes a simulação SAD do PbSe, imagem editada para ressaltar a posição dos NCs.

4.3.3 Tratamentos RTA nas amostras implantadas com baixa fluência em substratos SOI – implantação de Se após implantação de Pb

Os resultados das medidas RBS e RBS/C das amostras implantadas com Φ = 5,0 x 10^{15} atm.cm^{-2} em substratos SOI apresentaram a mesma tendência observada nos resultados das implantações em maior fluência. Porém, neste caso as perdas em T_{RTA} = 1000 ℃ foram menores e o rendimento de canalização no Si superior, conforme mostram os gráficos das Figuras 4.26 e 4.27.

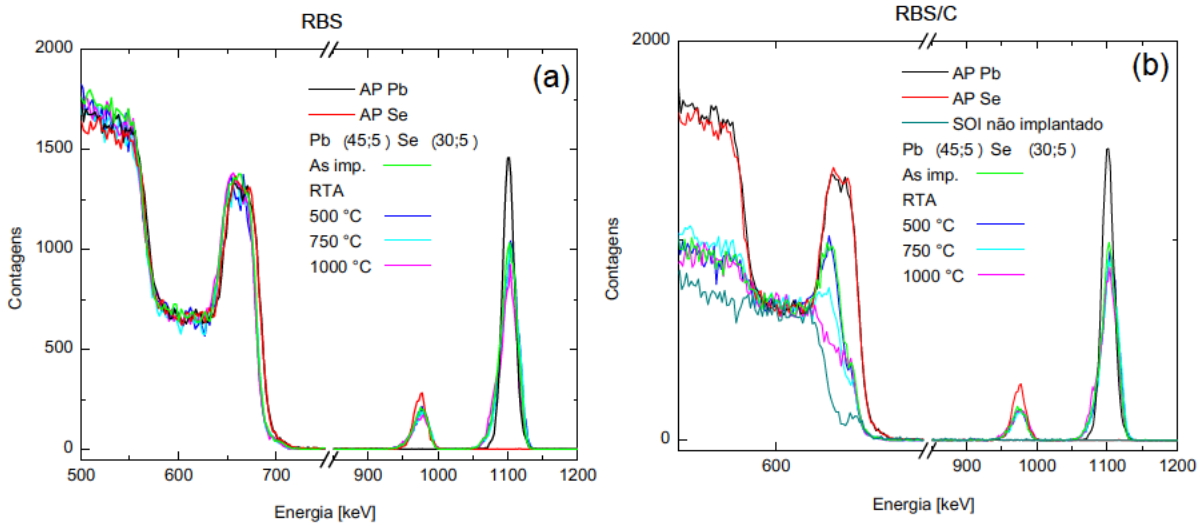


Fig. 4.26 – (a) Medidas RBS e (b) RBS/C das amostras implantadas em SOI com baixa fluência submetidas aos tratamentos RTA de 2 minutos.

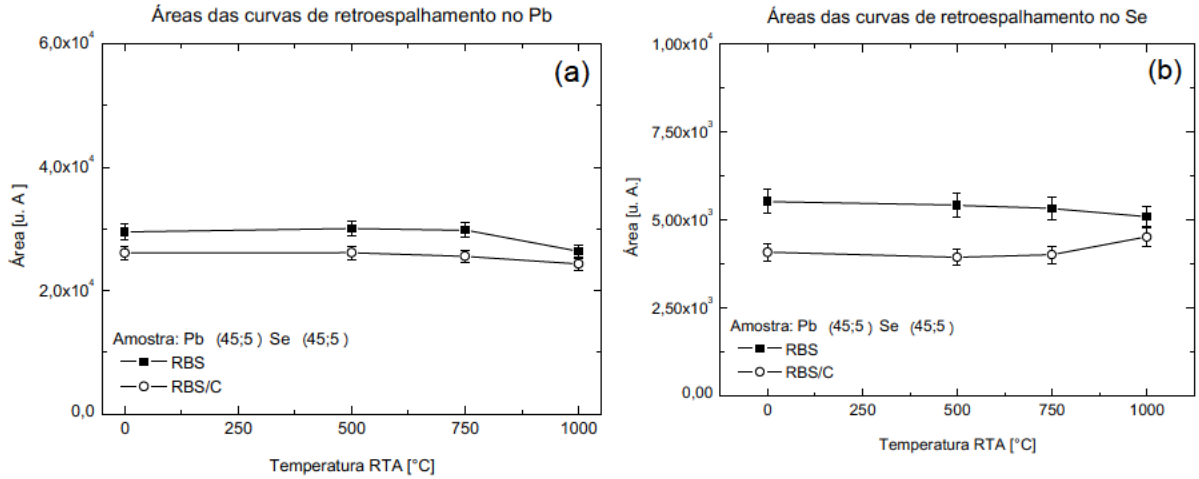


Fig. 4.27 – Variações nas áreas das curvas de retroespalhamento nos átomos implantados em função das temperaturas de RTA. (a) Áreas das curvas de retroespalhamento no Pb. (b) Áreas das curvas de retroespalhamento no Se. Amostras implantadas no SOI em baixa fluência.

Como nos casos anteriores, as perdas de Pb (10%) são superiores as do Se (8%), Fig. 5.28 (a). As perdas totais são praticamente as mesmas para o Pb (19 %) e Se (20%), aproximando a relação A_{Pb}/A_{Se} de 5,86 (Fig. 4.28 (b)), ou seja, existe aproximadamente um átomo de Pb para um átomo de Se na amostra e as frações molares de ambos componentes são quase iguais ($X_{Pb} \approx X_{Se} \approx 0{,}50$) (Fig. 4.29 (a) e (b)).

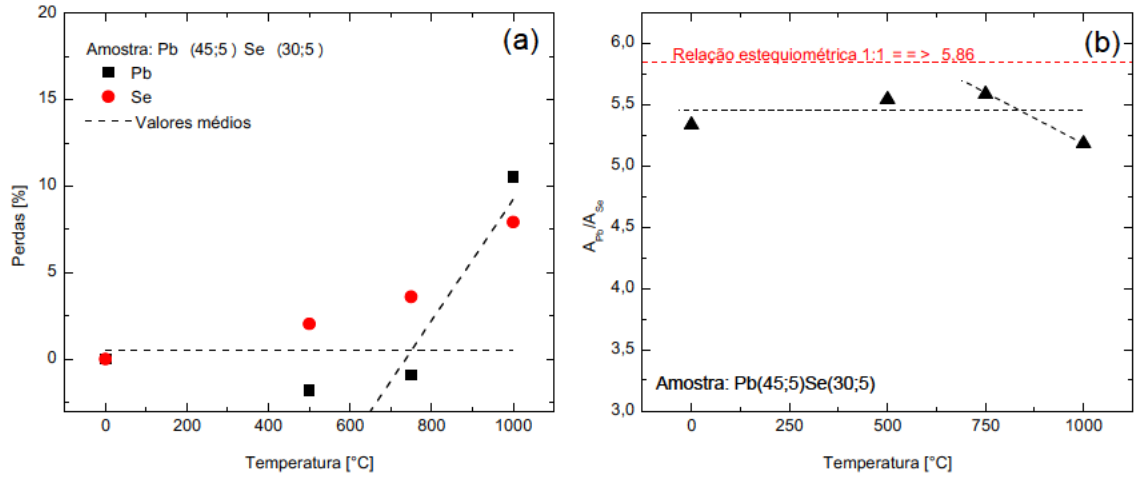


Fig. 4.28 – (a) Perdas percentuais de Pb e Se durante os diferentes tratamentos RTA em relação à amostra As imp. (b) Variação da razão entre as áreas de retroespalhamento no Pb e Se, A_{Pb}/A_{Se}. Amostras implantadas no SOI em baixa fluência.

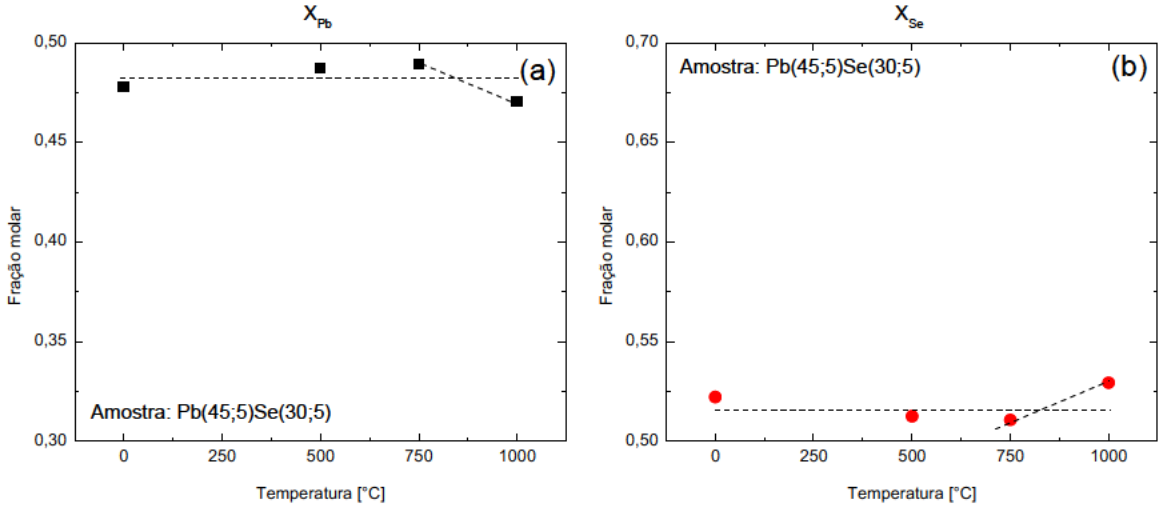


Fig. 4.29 – Fração molar dos átomos na amostra após tratamentos RTA, (a) Pb e (b) Se. Implantações no SOI em baixa fluência.

A quantidade de Pb e Se retidos na amostra após T_{RTA} = 1000 ℃ é aproximadamente 4,0 x 10^{15} íons/cm^2. Isto é, após o tratamento RTA 1000 ℃ das amostras SOI, existe maior quantidade de Pb nas amostras implantadas com 5,0 x10^{15} íons/cm^2 do que nas amostras implantadas com 11 x 10^{15} íons/cm^2.

4.3.4 Tratamentos RTA nas amostras implantadas com baixa fluência em substratos SOI – implantação de Pb após implantação de Se

As amostras implantadas inicialmente com Se em baixa fluência foram as que apresentaram maiores perdas após recozimento rápido. Na Fig. 4.30 (a) observa-se a queda acentuada nas áreas dos sinais de Pb e de Se para T_{RTA} = 1000 ℃ e os picos de Pb e Se apresentam Rp defasado para a superfície. Na Fig. 4.30 (b) a queda das contagens de retroespalhamento no Si é gradual e proporcional a temperatura de tratamento RTA. A amostra tratada em T_{RTA} = 1000 ℃ apresenta menos defeitos na matriz de Si, principalmente nas regiões mais profundas (curva RBS/C no Si).

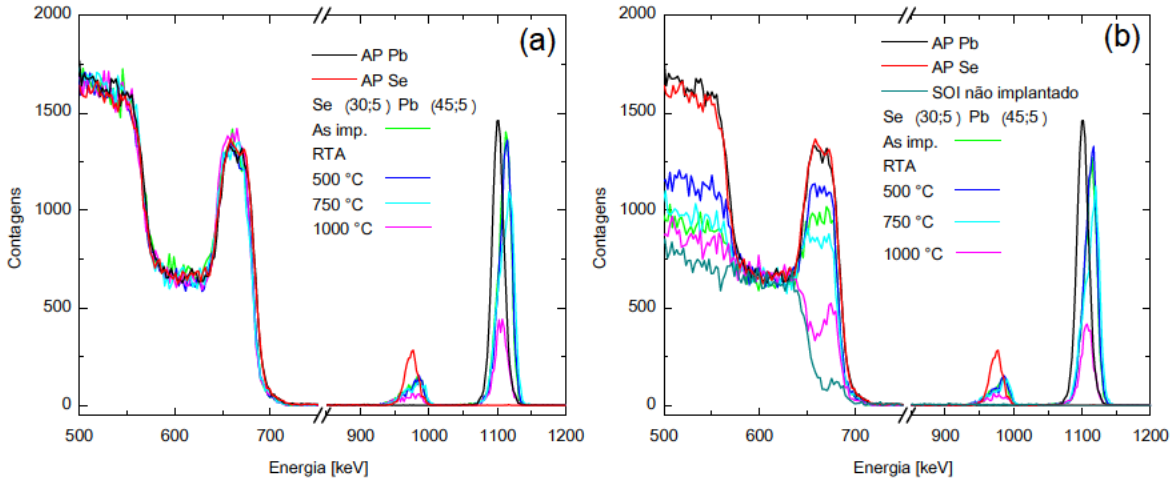


Fig. 4.30 – (a) Medidas RBS e (b) RBS/C das amostras implantadas em SOI com baixa fluência submetidas aos tratamentos RTA de 2 minutos. Implantações de Pb após Se.

As Figuras 4.31 (a) e (b) mostram a variação da área das curvas RBS e RBS/C em função de T_{RTA}. Neste caso, a canalização no Pb e do Se é quase inexistente. Relacionando os valores de área das medidas RBS após tratamento

T_{RTA} = 1000 ℃ com as áreas das amostras padrão constata m-se perdas totais de 69% para o Pb e 66% para o Se. As perdas relativas à amostra como implantado são novamente maiores para o Pb (68 %) que para o Se (53 %).

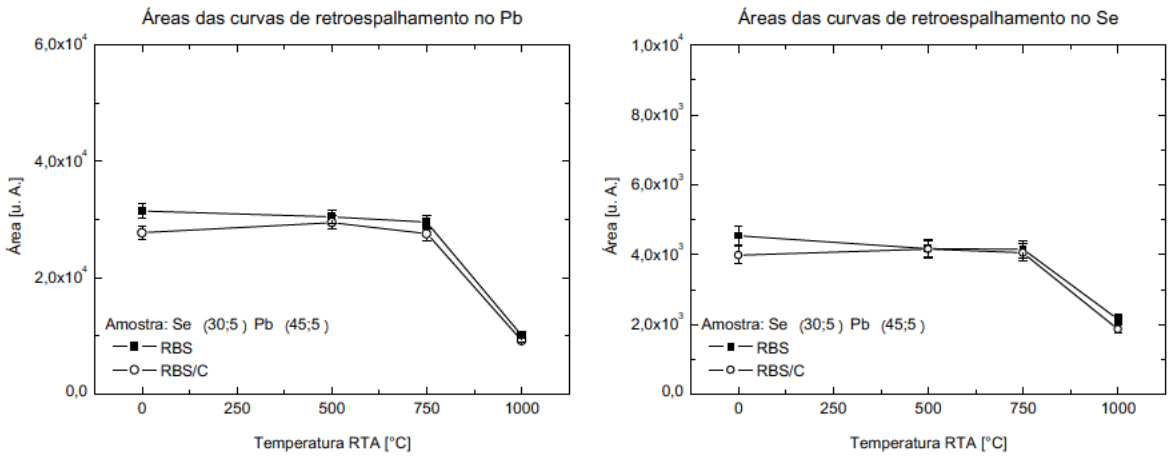


Fig. 4.31 – Variações nas áreas das curvas de retroespalhamento nos átomos implantados em função das temperaturas de RTA. (a) Áreas das curvas de retroespalhamento no Pb. (b) Áreas das curvas de retroespalhamento no Se. Amostras implantadas no SOI em baixa fluência, implantação de Pb após implantação de Se.

É interessante notar que até o tratamento T_{RTA} = 750 ℃ praticamente não existem perdas de Pb e a relação A_{Pb}/A_{Se} é superior a 5,86. Este é o único caso onde existe mais Pb do que Se em todos experimentos, principalmente devido as perdas de Se durante a implantação do Pb (ver seção 4.1.2). Contudo, no tratamento T_{RTA} = 1000 ℃ a difusão do Pb para a superfície é muito m aior que a do Se, a relação A_{Pb}/A_{Se} cai para 4,76 e novamente existe mais Se que Pb na amostra (Figuras 4.32 (b) e 4.33).

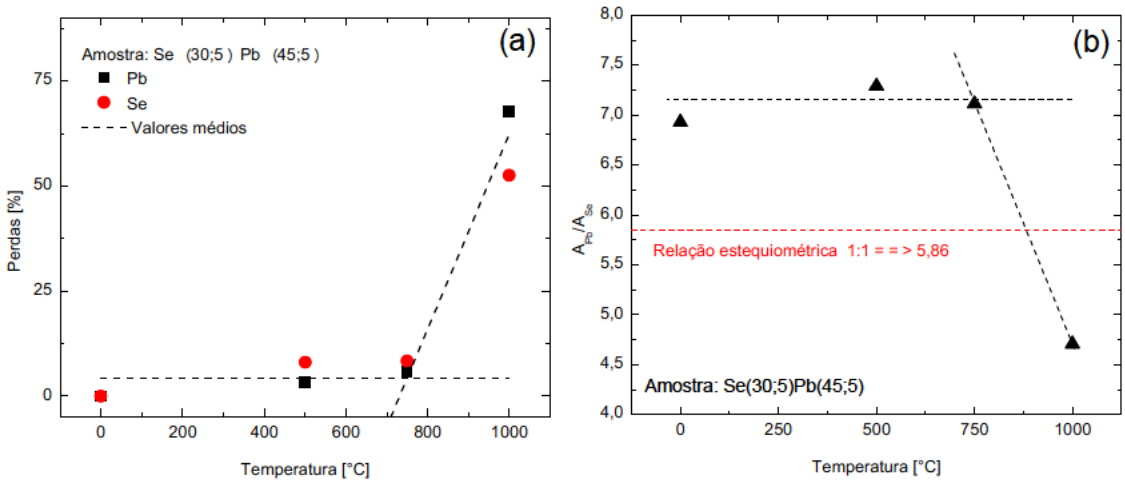


Fig. 4.32 – (a) Perdas percentuais de Pb e Se durante os diferentes tratamentos RTA em relação à amostra As imp. (b) Variação da razão entre as áreas de retroespalhamento no Pb e Se, A_{Pb}/A_{Se}. Amostras implantadas no SOI em baixa fluência, implantação de Pb após Se.

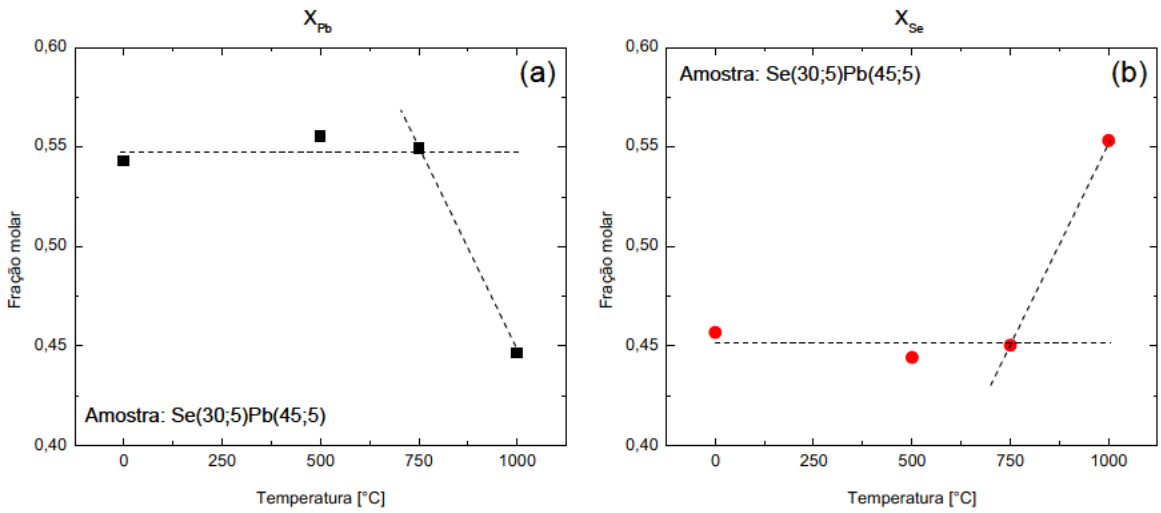


Fig. 4.33 – Fração molar dos átomos na amostra após tratamentos RTA, (a) Pb e (b) Se. Implantações no SOI em baixa fluência, implantação de Pb após Se.

4.3.5 Dose retida nos Tratamentos RTA

Os resultados de RBS, RBS/C e TEM revelam alterações significativas para o tratamento T_{RTA} = 1000 ℃:

- Diminuição da área das curvas de retroespalhamento no Pb e Se.
- Maior rendimento de canalização no Si.
- Formação de NCs com DTN característica

A difusão e evaporação para a superfície é sempre maior para o Pb que para o Se. As doses retidas de Pb e Se após cada tratamento são apresentadas na Fig. 4.34 (a) e (b) respectivamente. Fica evidente que na temperatura de 1000 ℃ o sistema sofre transformações estruturais significativas. Esta tendência é menos evidente na amostra Pb(45;5)Se(45;5)/SOI, que apresenta maior quantidade final de Pb que a amostra implantada com mais do dobro da dose, Pb(45;11)Se(30;11)/SOI. As implantações com maiores doses apresentaram o maior desvio da relação estequiométrica (maiores perdas de Pb em relação ao Se) e a taxa de perdas em função da temperatura é maior nas amostras implantadas em Si. Quando considerada a dose implantada, a menor retenção de Pb ocorreu no caso de implantação do Se antes do Pb.

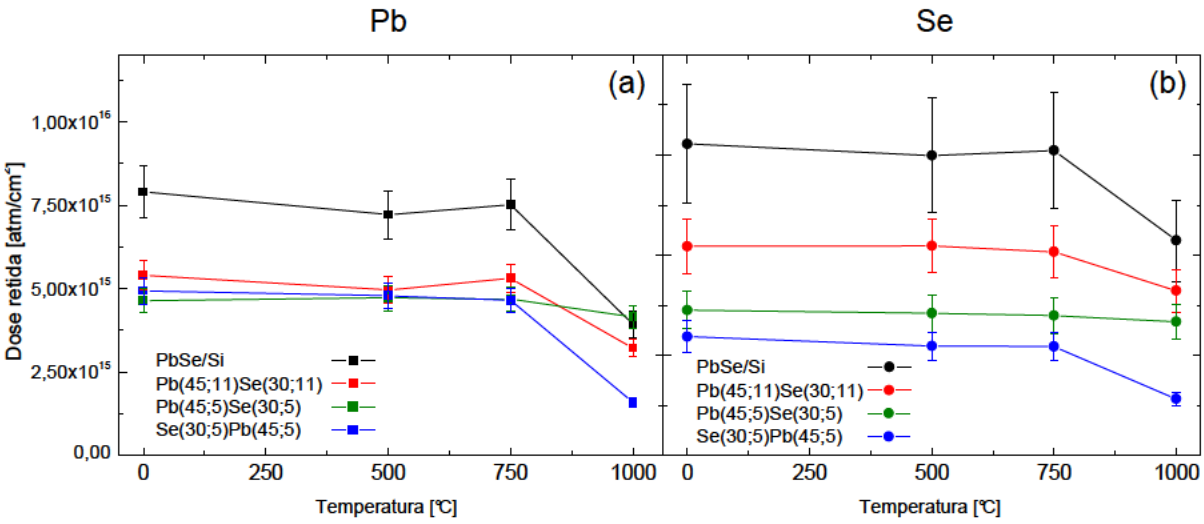


Fig. 4.34 – Dose retida de Pb (a) e Se (b) em função dos tratamentos RTA.

4.3.6 Recozimentos isotérmicos das amostras implantadas a baixa fluência em substrato SOI

Com base nos resultados anteriores foi escolhida a temperatura de recozimento isotérmico e fluência de implantação T_{REC} = 800 ℃ e $\Phi_{Pb} = \Phi_{Se}$ = 5,0 x 10^{15} atm.cm^{-2} respectivamente. Os parâmetros de implantação das amostras para recozimento isotérmico são os mesmos da amostra Pb(45,5)Se(30,5), pois foi a que apresentou menores perdas em T_{RTA} = 1000 ℃, igual fração molar de Pb e Se e melhor rendimento de canalização no Si. Foi escolhida a temperatura de T_{REC} = 800 ℃, pois foi observada a formação de NCs em T_{RTA} = 750 ℃, sendo que 800 ℃ é uma temperatura adequada para o recozimento de defeitos no Si. Nesta temperatura são esperadas menores perdas que em 1000 ℃.

Foram realizados quatro recozimentos em forno convencional: 1, 5, 11 e 20h. Também foi realizado um tratamento T_{REC} = 800 ℃ de 20 h na amostra Se(30;5)Pb(45;5) para investigar o comportamento da ordem de implantação dos íons, primeiro Pb ou primeiro Se.

As medidas via RBS e RBS/C das amostras de Pb(45;5)Se(30;5) demonstram que a quantidade de material retido diminui com o tempo de tratamento térmico. Já o

rendimento de canalização no Si se mantém constante acima de 5h de recozimento (Fig. 4.35 (a) e (b)).

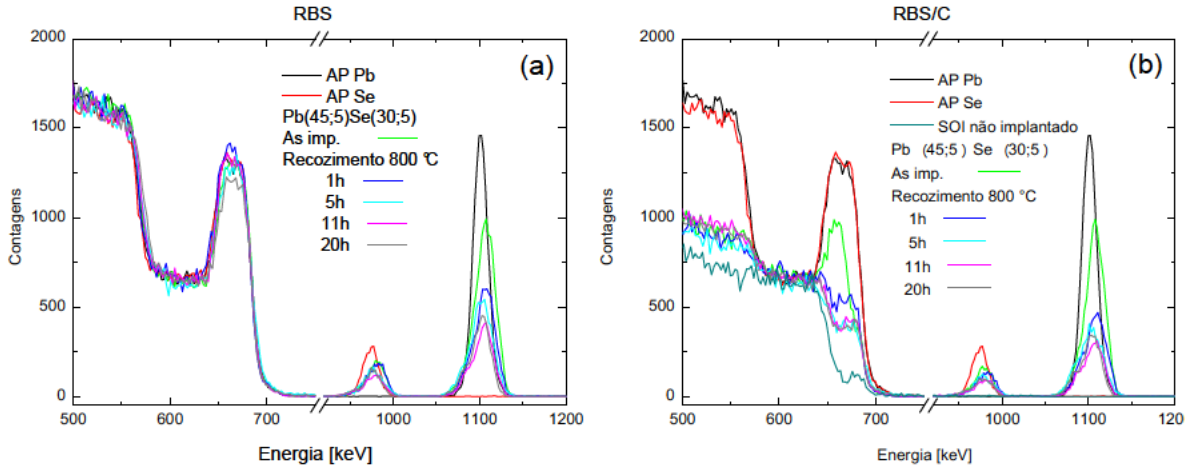


Fig. 4.35 – (a) Medidas RBS e (b) RBS/C das amostras implantadas em SOI com baixa fluência submetidas aos tratamentos isotérmicos em T_{REC} = 800 ℃, implantação de Se após implantação de Pb.

As perdas de Se e Pb ocorrem até 11h e as áreas das curvas RBS/C do Pb e Se são sempre menores que as curvas RBS, indicando que parte dos átomos implantados assumem posições orientadas em relação a matriz de Si (Fig. 4.36 (a) e (b)).

Assim como observado nos tratamentos RTA, as perdas de Pb são sempre superiores as do Se (Fig. 4.37 (a)). O comportamento do sistema na primeira hora de recozimento é distinto para o Pb e Se, quase 40 % do Pb contido na amostra como implantada difunde e evapora na superfície, enquanto que o Se não apresenta perda significativa neste período. Isso indica que a grande parcela das perdas de Pb estejam associadas ao recozimento de defeitos no Si, pois aparentemente acima de 5h as taxas de perda de Pb e Se são semelhantes, sendo que nos tempos de 5, 10 e 20 h não houve mudança no rendimento de canalização do Si. Além disso, as maiores alterações na composição são observadas na primeira hora de tratamento, etapa onde a relação A_{Pb}/A_{Se} cai consideravelmente, Fig. 4.37 (b).

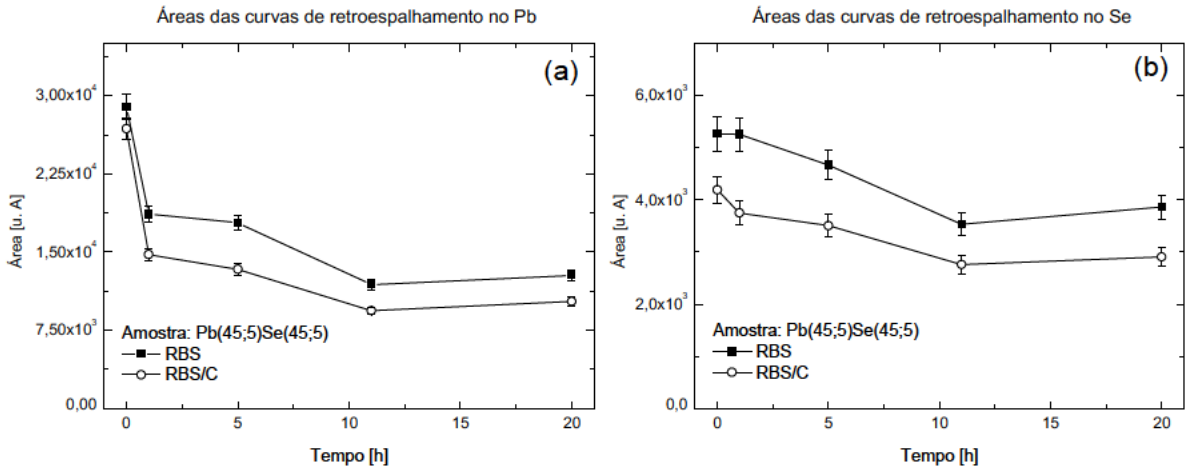


Fig. 4.36 – Variações nas áreas das curvas de retroespalhamento nos átomos implantados em função dos tempos de recozimento em T_{REC}. (a) Áreas das curvas de retroespalhamento no Pb. (b) Áreas das curvas de retroespalhamento no Se. Amostras implantadas no SOI em baixa fluência, implantação de Se após implantação de Pb.

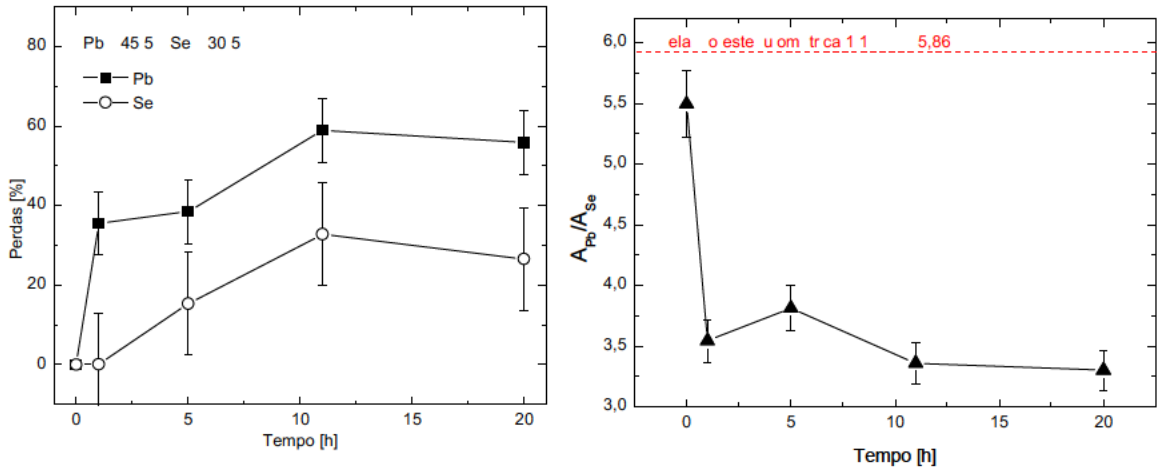


Fig. 4.37 – (a) Perdas percentuais de Pb e Se em função do tempo, valores em relação à amostra como implantada. (b) Variação da razão entre as áreas de retroespalhamento no Pb e Se, A_{Pb}/A_{Se}. Amostras implantadas no SOI em baixa fluência, implantação de Se após Pb.

Acima de 1h de recozimento não existem variações significativas na fração molar retida, que é de aproximadamente 38% de Pb e 62% de Se, Fig. 4.38.

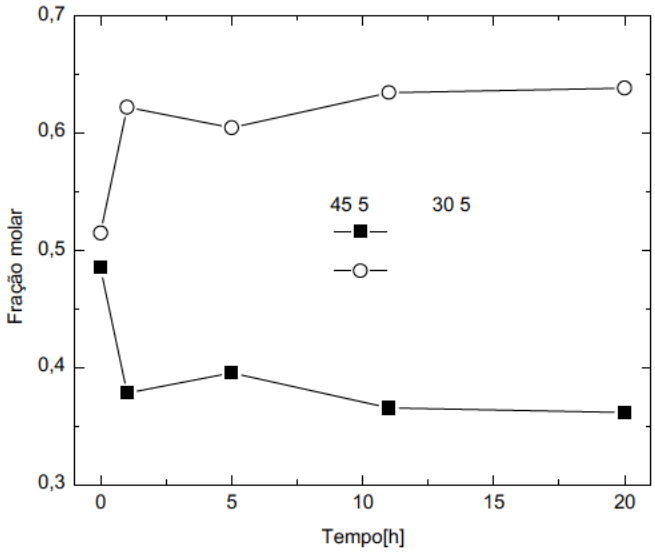


Fig. 4.38 – Fração molar dos átomos na amostra após tratamentos RTA, (a) Pb e (b) Se. Implantações no SOI em baixa fluência, implantação de Pb após Se.

Em relação ao tratamento de 11h, o recozimento de 20 h apresentou poucas alterações de composição e estrutura. A Fig. 4.39 mostra imagens de amostras preparadas na geometria de Vista Planar (VP) e Seção Transversal (ST), para diversos tempos de recozimento. A fluência retida em cada caso é relacionada no quadro abaixo das imagens. Observa-se a formação de NC facetados, localizados principalmente no meio do filme de Si, e de ilhas na interface Si/SiO_2. A densidade de NCs é maior nos tratamentos de 1h e 5h, sendo que nos tratamentos de 10h e 20h são observados vazios junto às interfaces dos NCs maiores; estes vazios não são observados nas amostras recozidas durante 1h.

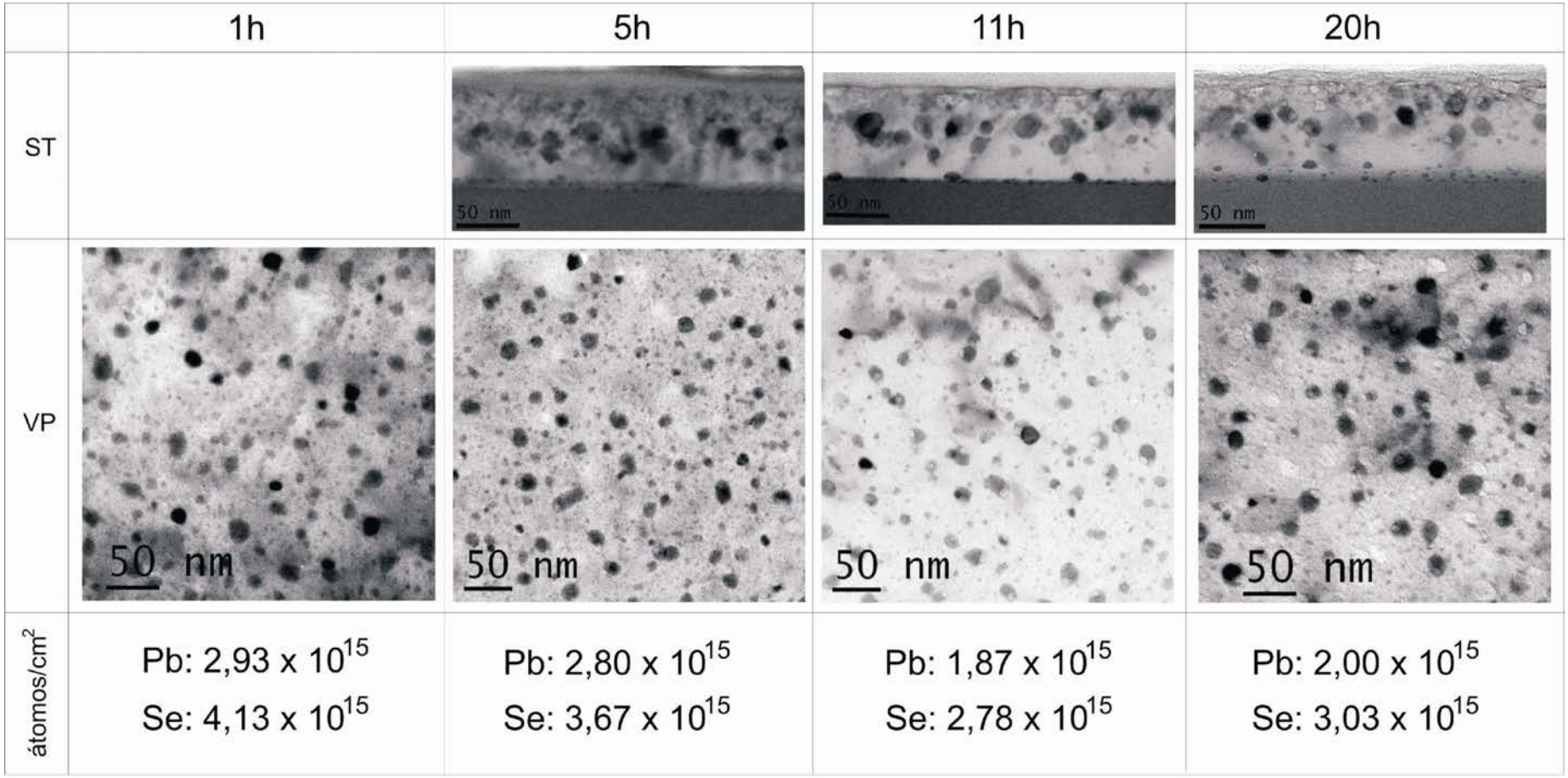


Fig. 4.39 – Imagens TEM ST e VP das amostras recozidas e dose retida em átomos/cm^2.

Todas as imagens ST apresentam uma parcela de NCs maiores, facetados, localizados aproximadamente no centro do filme de Si, e quantidade maior de NCs menores e ilhas na interface Si/SiO_2. A Fig. 4.40 (a) e (b) mostra as DTNs e a variação do raio médio para os tratamentos de 5, 11 e 20h. Os NCs foram aproximados a esferas com diâmetro D_i, as contagens foram realizadas nas imagens ST em medidas normais à superfície do substrato (paralelamente a direção Si[200]). As distribuições foram geradas com o mesmo intervalo de contagens e normalizadas para área unitária. A forma das DTNs é praticamente a mesma, com grande quantidade de núcleos menores e cauda alongada em direção aos NCs maiores. Para o tratamento de 5h, observa-se um pequeno aumento nas contagens dos NCs menores. As variações do raio médio são pequenas, praticamente inexistentes entre 10h e 20h. Não foram observados NCs com raio R_i > 15 nm.

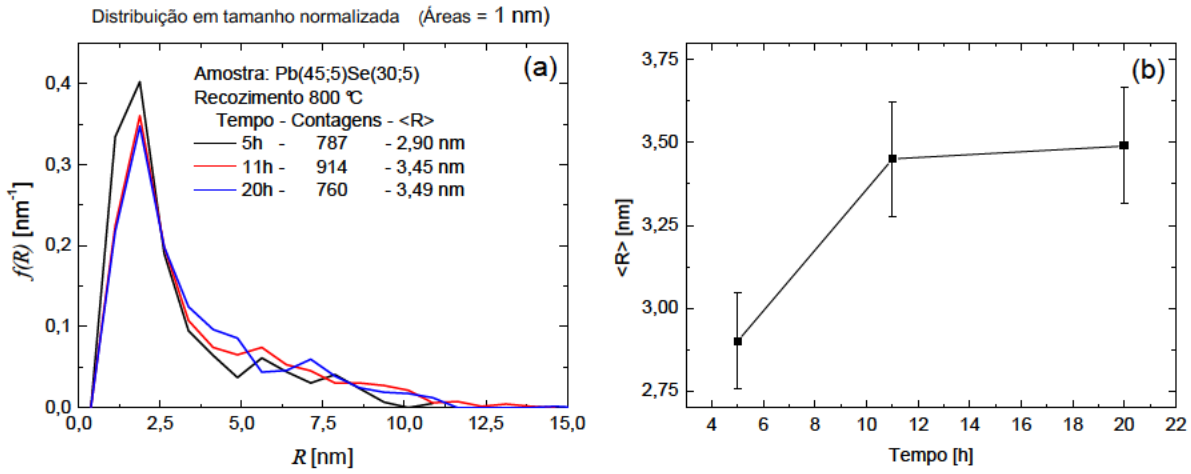


Fig. 4.40 – (a) Distribuição em tamanho de NCs, áreas normalizadas para 1 u. A. (b) Variação do raio médio no tempo em T_{REC} = 800 ℃.

A densidade de NCs no filme de Si do SOI é um dos parâmetros importantes para a medida da resposta elétrica no material. A extração de portadores pode ser identificada pela medição da variação de corrente elétrica na amostra em função da incidência de luz. Substratos SOI com alta densidade de NCs apresentarão maiores variações de corrente elétrica, pois possuirão maior quantidade de centros com geração de portadores. Para determinar a densidade de NCs através de imagens TEM é necessário realizar as contagens em uma amostra ST e saber qual a espessura das zonas de contagens. Na maioria dos casos o problema consiste em determinar qual é a espessura da amostra, mas nas amostras PbSe/SOI a

espessura do filme de Si é conhecida e o principal problema foi realizar as contagens nas imagens VP. O processo de preparação da amostra consiste em formar uma cunha com extremidade fina o suficiente para a transmissão dos elétrons com pouco espalhamento inelástico e ausência de difrações duplas. Ocorre que a taxa de remoção por feixe de íons no Si é maior que no SiO_2, a espessura da cunha geralmente é maior que 70 nm e sempre possui óxido na parte superior. Logo, nas amostras VP, o feixe de elétrons espalha no SiO_2 para então alcançar o Si, o que prejudica a resolução da imagem. De outro modo, nas amostras ST, não há SiO_2 sobre o Si, as diferentes taxas de remoção entre Si e SiO_2 não afetam a geometria da cunha na região de interesse, o filme de Si com espessura 70 nm possui desbaste homogêneo, sendo fino o suficiente para uma boa condição do feixe transmitido. A pior qualidade das imagens ST é pouco significativa para núcleos maiores que 5,0 nm. Porém, as DTNs revelaram maiores contagens em tamanhos menores que 5,0 nm e para uma maior estatística são necessárias imagem em espessuras maiores. Ou seja, a densidade de NCs seria pouco realista se obtida através de contagens em amostras VP.

É possível determinar a densidade de NCs nas amostras SOI em função da DTNs de amostras ST supondo as seguintes hipóteses:

- Todos os NCs são de PbSe.
- Os NCs são estequiométricos.
- Todos os átomos de Pb e/ou Se na amostra estão contidos nos NCs.

Assumindo que essas hipóteses sejam verdadeiras, em um dado filme de Si de superfície S, a dose, Φ_{NC}, correspondente aos N_{at} átomos de Pb ou Se retidos no filme pode ser obtida pela seguinte expressão:

$$\phi_{NC} = \frac{N_{at}}{S}. \tag{4.1}$$

Se todos os átomos de Pb ou Se implantados formam NCs de PbSe estequiométrico o volume total de NCs na amostra é

$$V_{TNC} = \frac{N_{at}}{\rho_{at}}, \tag{4.2}$$

onde ρ_{at} é a densidade de apenas Pb ou apenas Se por célula unitária de PbSe, tal que

$$\rho_{at} = \frac{n^{\circ}\ atm/cel}{V_{cel}} = \frac{4\ atm}{0{,}23012\ nm^3} \cong 17{,}38\ atm/nm^3 \tag{4.3}$$

O volume total de NCs pode ser obtido através da função do somatório do volume dos NCs ou pela função probabilidade da DTNs (Fig. 4.40 (a)), $f(R_i)$, conforme a Eq. (4.4)

$$V_{TNC} = \mathrm{N}\frac{4\pi}{3}\sum_{i=1}^{n} R_i^3 f(R_i)\Delta R_i \Rightarrow V_{TNC} = \mathrm{N}\frac{4\pi}{3}\int_{R_1}^{R_n} R_i^3 f(R_i) dR_i \tag{4.4}$$

onde N é o número de NCs na região de contagens da amostra. Realizando as devidas substituições e operações matemáticas é obtida a densidade de NCs, ρ_{NCs}, de PbSe (Eq. 4.5) em função de Φ_{NC} e da DTNs, que são valores conhecidos das medidas RBS (Fig. 4.39) e das contagens nas amostras ST (Fig. 4.40 (a)) respectivamente.

$$\rho_{\mathrm{NCs}} = \frac{N}{S} \Rightarrow \rho_{\mathrm{NCs}} = \frac{\phi_{NC}}{F_{ES}}, \tag{4.5}$$

onde

$$F_{ES} = \rho_{\mathrm{at}}\frac{4\pi}{3}Q \quad \Rightarrow \quad Q = \int_{R_1}^{R_n} R_i^3 f(R_i) dR_i \tag{4.6}$$

Os valores de ρ_{NCs} para as doses retidas Φ_{Pb} e Φ_{Se} são diferentes porque a retenção dos átomos é diferente (Tab. 4.7), contudo é razoável supor que todo Pb contido na amostra esteja na forma de PbSe. No próximo item será demonstrado que a grande maioria dos NCs são de PbSe e a baixa solubilidade e reatividade do Pb em relação ao Si corrobora esta hipótese.

Tab. 4.7 – Densidade de NCs em função dos diferentes tempos de recozimento em T_{REC} = 800 ℃.

Tempo [h]	Q[nm^{3}.NCs^{-1}]	F_{ES} [átomos.NCs^{-1}]	Φ_{NC} [átomos.cm^{-2}]	ρ_{NCs} [NCs.cm^{-2}]
5	70	5096	Pb: 2,8 x 10^{15}	5,5 x 10^{11}
			Se: 3,67 x 10^{15}	7,2 x 10^{11}
11	137	9974	Pb: 1,87 x 10^{15}	1,9 x 10^{11}
			Se: 2,78 x 10^{15}	2,8 x 10^{11}
20	115	8372	Pb: 2,0 x 10^{15}	2,4 x 10^{11}
			Se: 3,03 x 10^{15}	3,6 x 10^{11}

Conforme a Tab. 4.7, a densidade de NCs é maior no tratamento de 5h, os demais valores (11h e 20h) não podem ser comparados devido à sucessão de erros inerentes ao método de determinação da densidade. Pode-se afirmar que ρ_{NCs} nesses tratamentos é muito próximo, em concordância com a pequena variação no raio médio entre esses tempos (Fig. 4.40 (b)).

Quanto aos aspectos microestruturais, os NCs maiores possuem forma facetada e orientações específicas em relação à matriz de Si, indício de interfaces coerentes ou semi-coerentes. Esse comportamento é observado pelas franjas de moiré com mesmo espaçamento e orientação na Fig. 4.41 (a). Porém, os diferentes contrastes de difração nos NCs da Fig. 4.41 (b) sugerem a existência de mais que uma orientação preferencial em relação à matriz. Outra característica evidente é a presença de discordâncias nas interfaces dos NCs, muitas destas discordâncias possuem NCs em ambas as extremidades (Fig. 4.41 (c) e (d)). Além disso, observam-se nanocavidades ou vazios junto aos NCs (Fig. 4.41 (d)).

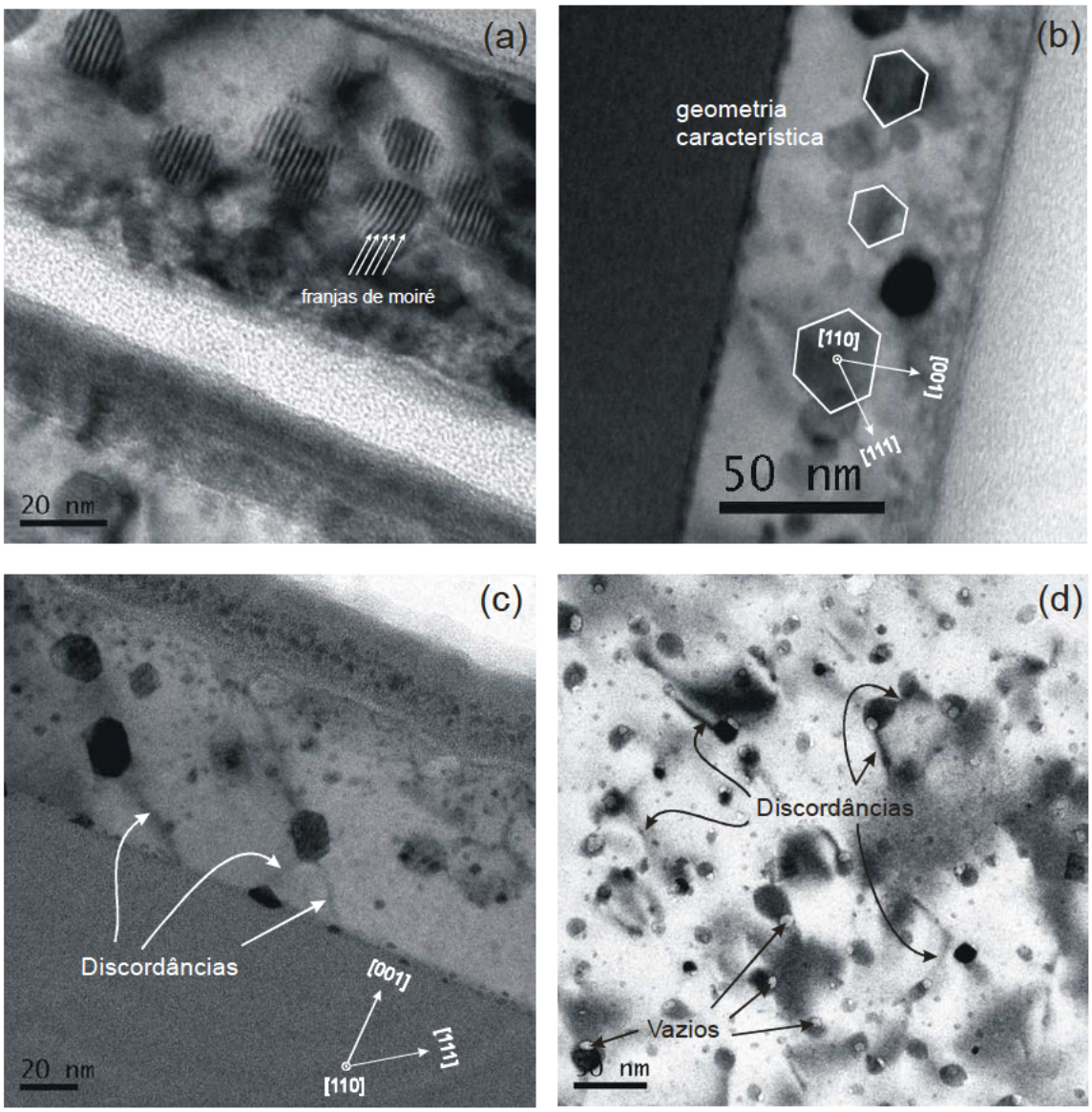


Fig. 4.41 – Imagens TEM representativas das amostras em T_{REC} = 800 ℃. (a) Franjas de moiré indicam que os NCs são orientados em relação a matriz de Si. (b) Geometria facetada característica dos NCs. (c) Presença de discordâncias entre NCs e ilhas. (d) Imagem TEM VP, presença de discordâncias e vazios associados aos NCs.

A mudança da ordem de implantação (primeiro Se ou primeiro Pb) alterou o rendimento de canalização e a quantidade retida. Em relação à amostra Se(30;5)Pb(45;5), a amostra Pb(45;5)Se(30;5) demonstrou melhor rendimento de canalização no Si, principal diferença observada nas medidas RBS/C (Fig. 4.42 (b)).

Os valores das áreas das curvas, perdas, dose retida, fração molar e rendimento de canalização estão sistematizados na Tab. 4.8 a partir dos valores das áreas das curvas da Fig. 4.42.

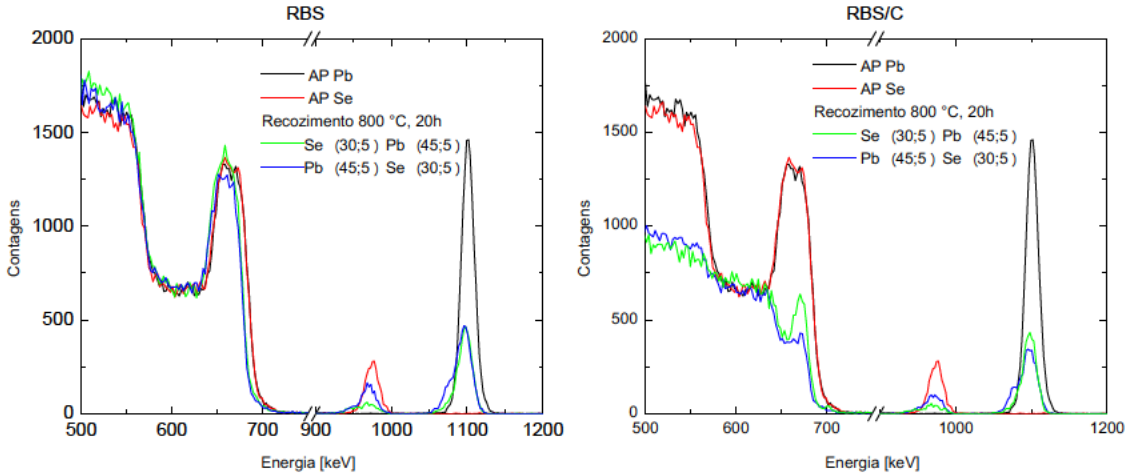


Fig. 4.42 – (a) Medidas RBS e (b) RBS/C das amostras implantadas em SOI com baixa fluência submetidas aos tratamentos isotérmicos de 20h 800 °C. Variação da ordem de implantação.

Quando implantado primeiro o Se, ocorrem maiores perdas totais de Pb e Se, vale lembrar que nesta amostra a quantidade inicial de Se é menor devido a perdas durante a implantação. O rendimento de canalização nas amostras implantadas primeiro com Pb é superior e pouco maior para o Pb, a diferença entre as canalizações no Pb e Se é maior nas amostras implantadas primeiro com Se.

Tab. 4.8 – Comparação entre as amostras implantadas em diferentes ordens recozidas durante 20h a 800 ℃.

Parâmetro		Implantações em SOI a 400 ℃			
		Pb(45;5)Se(30;5)		Se(30;5)Pb(45;5)	
		Pb	Se	Pb	Se
Como Implantada	Área RBS [u. A.]	28373	5179	30193	4349
T_{REC} = 800 ℃, 20h	Área RBS [u. A.]	13300	4067	11139	1988
	Área RBS/C [u. A.]	10275	2926	10228	1676
	Perda total [%]	58	30	66	66
	Perda no recozimento [%]	52	21	63	54
	Φ_{ret} [atm.cm^{-2}]/10^{15}	2,1	3,5	1,7	1,7
	X_{atm}	0,36	0,64	0,49	0,51
	$A_{RBS/C}/A_{RBS}$	0,77	0,72	0,92	0,84

Os recozimentos de 20 h são os mais representativos de uma configuração de equilíbrio do sistema, pois neste caso houve maior tempo para as transformações cinéticas. As imagens mostram que os NCs são facetados, independentemente da

ordem de implantação. Contudo, existe uma maior quantidade de NCs nas amostras implantadas primeiro com Pb (Fig. 4.43).

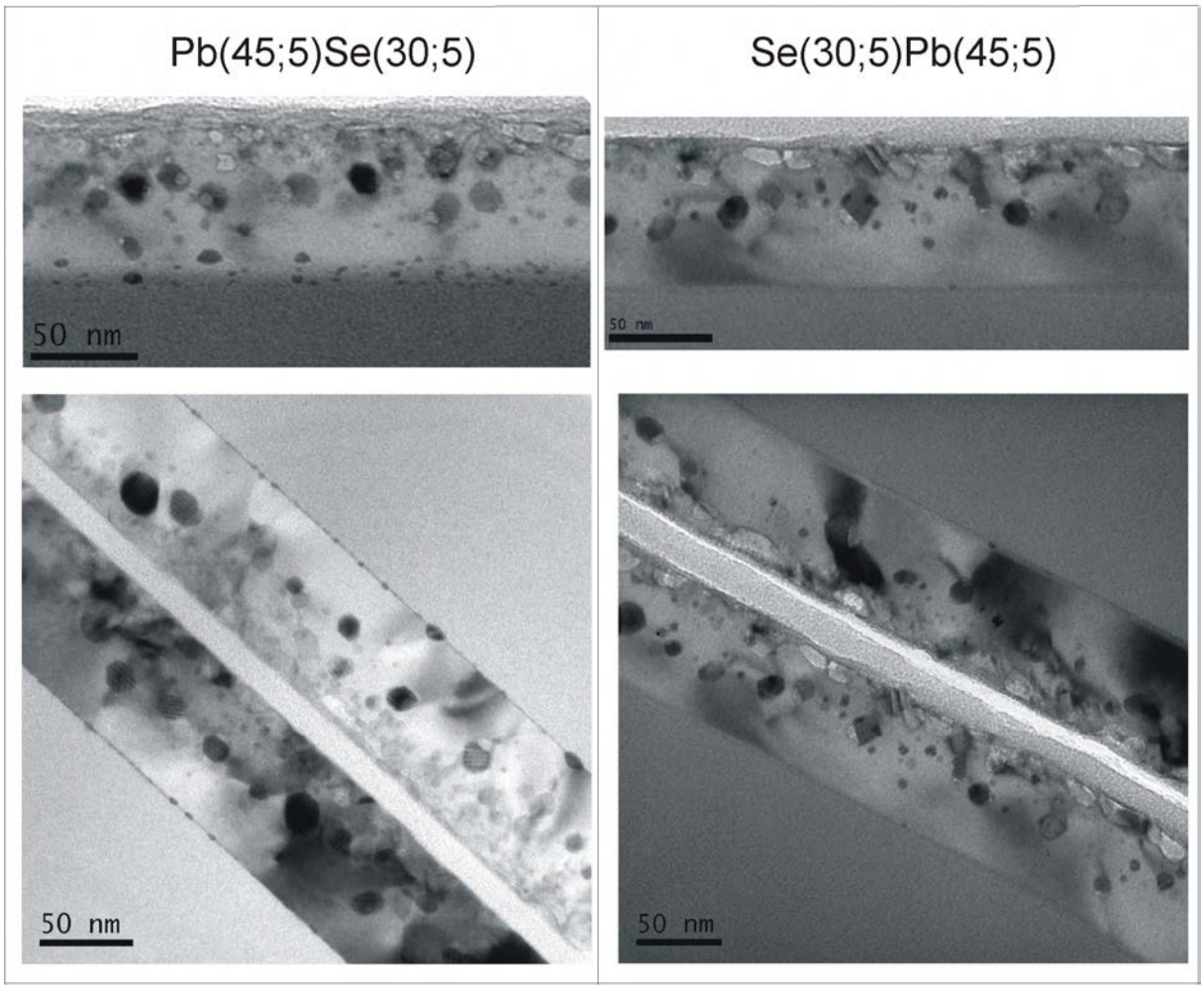


Fig. 4.43 – Microscopias das amostras recozidas por 20 h a 800 ℃.

A amostra implantada inicialmente com Se possui maior quantidade de defeitos na superfície, tratam-se de vazios que atribuem rugosidade à superfície. As medidas RBS/C corroboram estas características pelas diferentes contagens no sinal do Si (4.42 (b)).

Além de uma menor densidade de NCs a amostra implantada inicialmente com Se não apresenta formação de ilhas na interface Si/SiO_2 (Fig. 4.43 e 4.44).

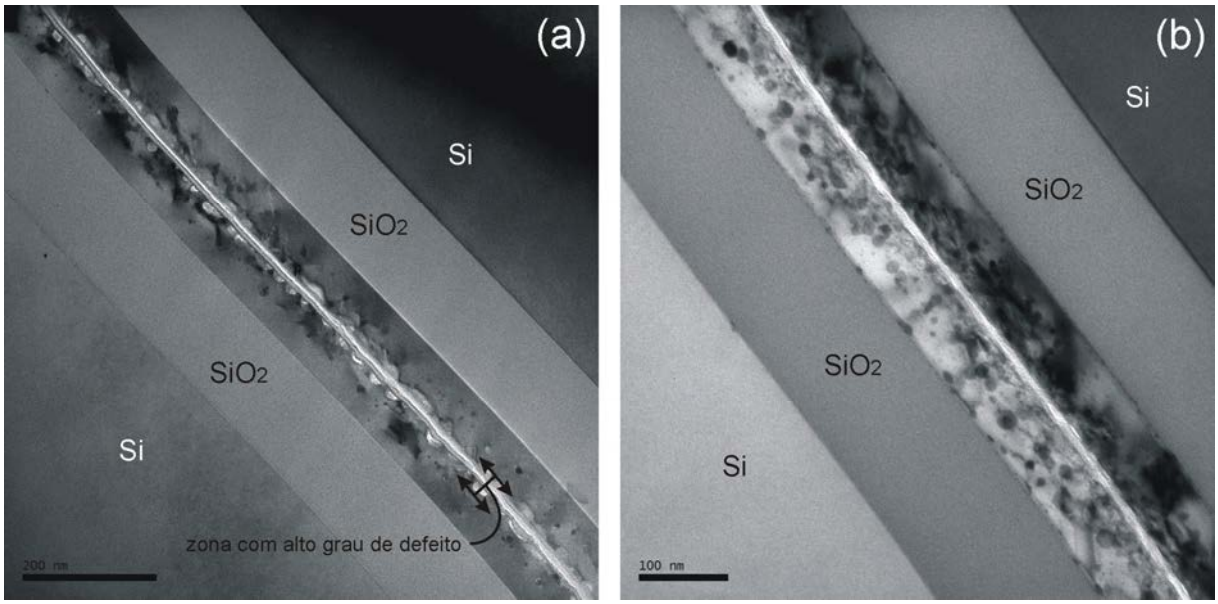


Fig. 4.44 – Imagens em menor aumento. (a) Amostra Se(30;5)Pb(45;5), (b) Pb(45;5)Se(45;5).

Além da presença de NCs facetados existem outras características comuns. Ambas as amostras apresentam regiões com NCs menores, com tamanhos semelhantes e uniformemente distribuídos (Fig. 4.45), aparentemente estes NCs estão contidos em regiões sem defeitos. Já os NCs maiores quase sempre estão associados às discordâncias e deformações na matriz de Si (Fig. 4.46).

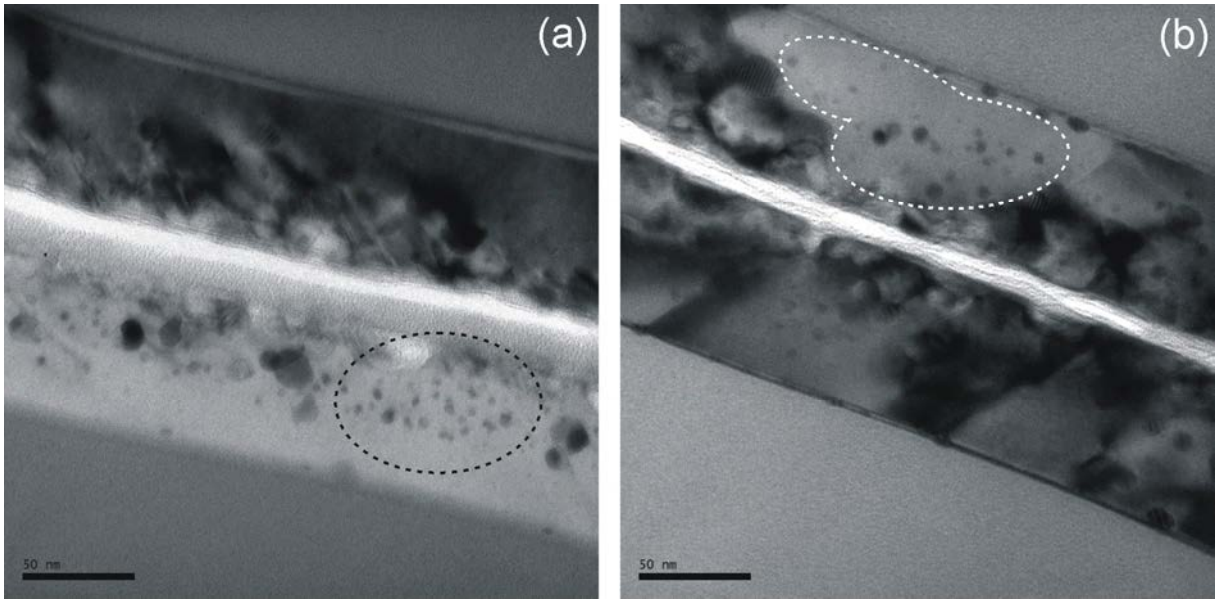


Fig. 4.45 – Regiões com núcleos menores mais uniformemente distribuídos. (a) Se(30;5)Pb(45;5), (b) Pb(45;5)Se(45;5).

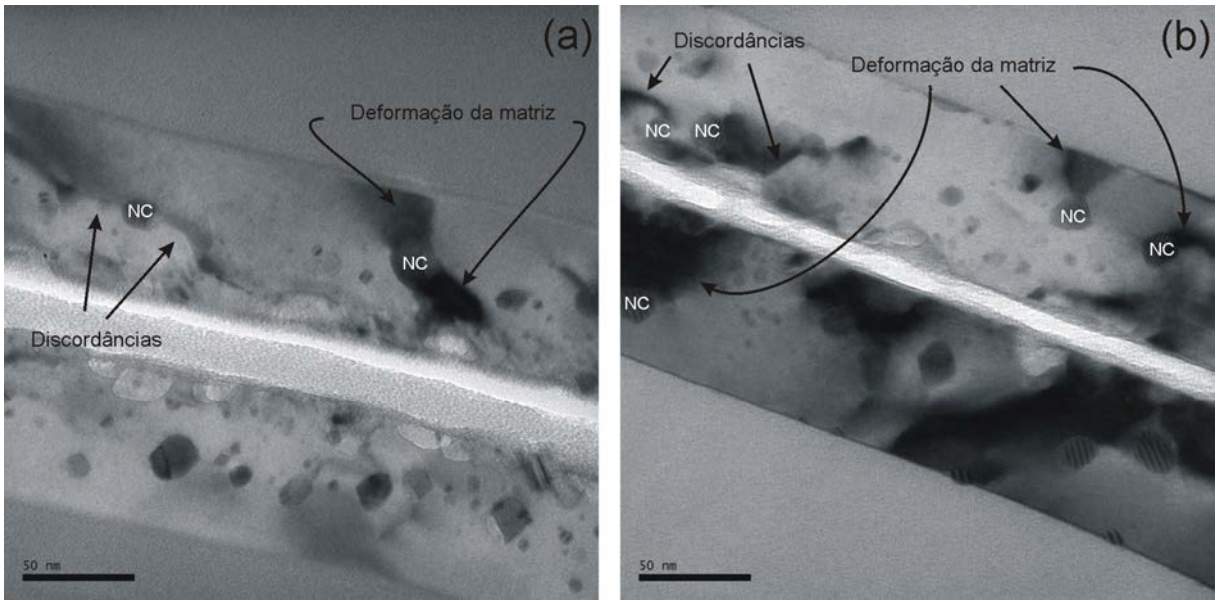


Fig. 4.46 – Presença de discordâncias e campos de tensão em associação aos NCs maiores. (a) Se(30;5)Pb(45;5), (b) Pb(45;5)Se(45;5).

Na Fig. 4.47 constam imagens TEM de amostras ST que apresentam discordâncias ente NCs e ilhas, tais estruturas são características do material em estudo. As discordâncias também são observadas nas imagens de amostras VP, como contrastes escuros, devidos às deformações ao longo destes defeitos estendidos (Fig. 4.48). No próximo capítulo será observado que estes defeitos são caminhos de alta difusividade para o Pb.

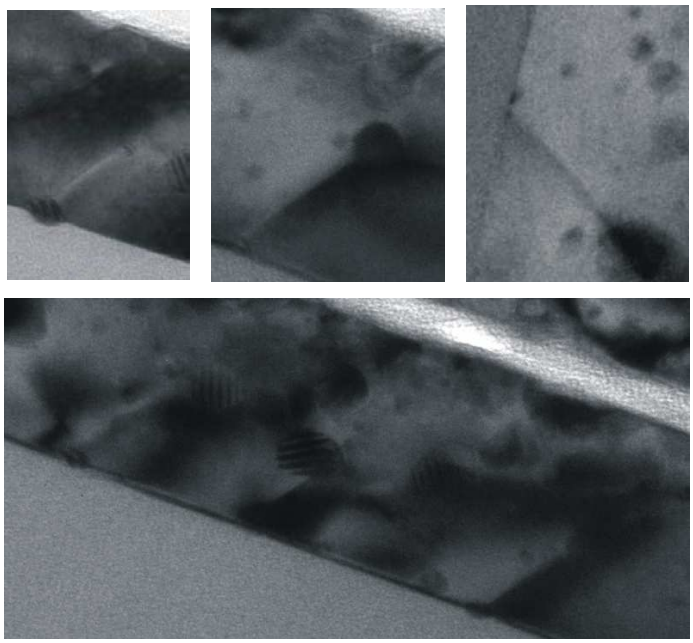


Fig. 4.47 – Discordâncias entre ilhas e NCs em imagens TEM de amostras ST Pb(45;5)Se(30;5).

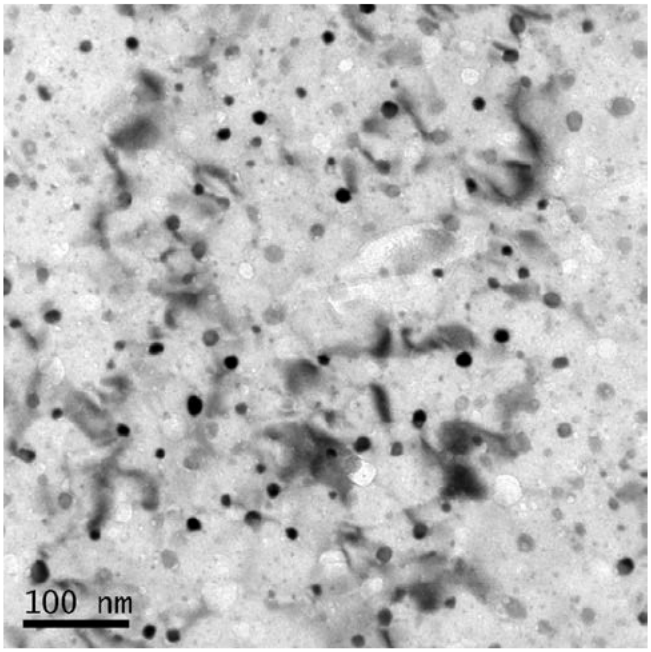


Fig. 4.48 – Discordâncias em imagens TEM VP Pb(45;5)Se(30;5) após recozimento em T_{REC} = 800 ℃ durante 11h.

.

As DTNs das amostras recozidas durante 20h apresentam a mesma forma característica, com maior quantidade de núcleos pequenos e cauda alongada (Fig. 4.49). O raio médio da amostra Pb(45;5)Se(45;5) é pouco maior que o da amostra implantada em ordem inversa, que possui menor densidade de NCs, ρ_{NCs} = 1,81 x 10^{11} NCs/cm^2 (Tab. 4.9) em comparação com ρ_{NCs} = 2,4 x 10^{11} NCs/cm^2 na amostra implantada inicialmente com Pb (Tab. 4.7).

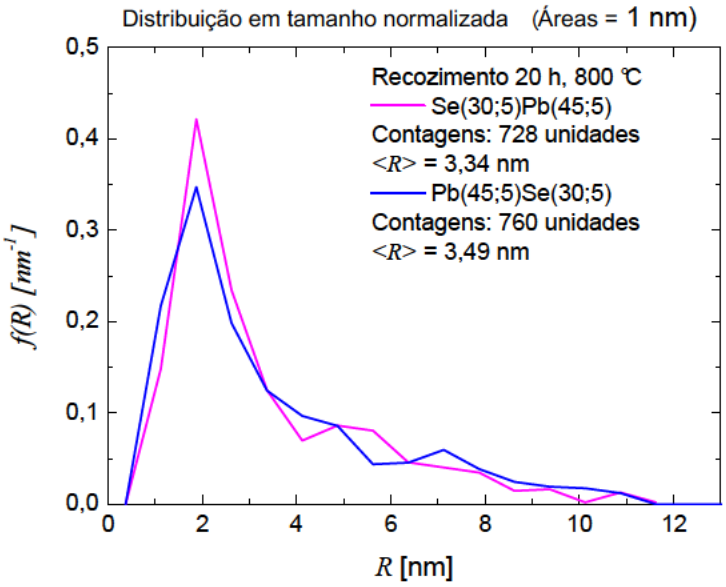


Fig. 4.49 – DTN das amostras recozidas durante 20h a 800 ℃ e implantadas em diferentes ordens.

Tab. 4.9 – Densidade de NCs na amostra implantada inicialmente com Se e recozida em T_{REC} = 800 ℃. Amostra Se(30;5)Pb(45;5).

Tempo [h]	Q[nm^3.NCs^{-1}]	F_{ES} [átomos.NCs^{-1}]	Φ_{NC} [átomos.cm^{-2}]	ρ_{NCs} [NCs.cm^{-2}]
20	129	9391	Pb: 1,7 x 10^{15}	1,81 x 10^{11}
			Se: 1,7 x 10^{15}	1,81 x 10^{11}

Com base nos resultados apresentados são observadas as seguintes características micro-estruturais nas amostras recozidas em T_{REC} = 800 ℃:

- Recozimento de defeitos durante a implantação, observado pelas diferentes áreas do sinal de Si na Fig. 4.45 (b).
- Canalização de parcela dos átomos implantados independente do tempo de recozimento (Fig. 4.36).
- Maiores perdas de Pb em todos os recozimentos, em conseqüência, maior quantidade de Se retido nas amostras (Fig. 4.37 e 4.38).
- Poucas alterações nos tempos de recozimento superiores a 11h. O que pode ser visto pela não variação das áreas das curvas de Pb e Se (Fig. 4.36), ausência de perdas de Se e Pb e constância da relação estequiométrica (Fig. 4.37) e poucas alterações na microestrutura após 5h (Fig. 4.39), pequena variação de <R> (Fig. 4.40) e densidade de NCs (Tab. 4.7).
- As DTNs possuem forma semelhante em todos os tratamentos térmicos e nas diferentes ordens de implantação dos íons Pb e Se (Fig. 4.40 (a) e 4.49).
- Formação de NCs com forma facetada e orientações preferenciais em relação à matriz de Si (Fig. 4.41 (a) e (b)).
- Presença de discordâncias e deformação na matriz entre os NCs de maior tamanho, Fig. 4.41(c) e (d), Fig 4.46, Fig. 4.47 e 4.48.
- Presença de vazios ou nanocavidades junto aos NCs de maior tamanho nos tratamentos acima de 5h (Fig. 4.39 e 4.41);
- Formação de ilhas na interface Si/SiO_2, com exceção da amostra implantada inicialmente com Se (Fig. 4.43).
- Defeitos (cavidades) na superfície do filme de Si, principalmente na amostra implantada inicialmente com Se (Fig. 4.44 (a)).
- Regiões com núcleos menores e uniformemente distribuídos, aparentemente em zonas sem defeitos estendidos (Fig. 4.45).
- Menor quantidade de átomos de Pb e Se e menor densidade de NCs nas amostras implantadas inicialmente com Se (Tab. 4.8 e 4.9).

4.4 Caracterização estrutural

Nas seções anteriores foram apresentados resultados relacionados à difusão dos átomos implantados (medidas das áreas das curvas RBS), aspectos micro-estruturais da matriz (grau de canalização nas medidas RBS/C, defeitos e DTNs). Contudo, não foi apresentada uma análise concisa sobre a estrutura cristalina, natureza e orientações dos NCs em relação à matriz de Si. É necessário comprovar se a rota de síntese utilizada produz realmente NCs de PbSe, e ainda, identificar qual a estrutura cristalina está presente.

As micrografias TEM apresentadas na seção anterior mostram NCs orientados em relação à matriz cristalina de Si, isso é identificado principalmente por franjas de moiré e padrões de difração. Precipitados com orientações preferenciais ocorrem em situações onde a energia livre é minimizada não apenas pela diminuição da área de superfície total do sistema, mas também pela formação de interfaces específicas onde a energia é diminuída pela combinação dos planos cristalinos da matriz e da partícula. Quando o parâmetro de desajuste δ entre os planos cristalinos numa interface é pequeno, ocorre preferencialmente a formação de interfaces coerentes ou semi-coerentes. Isto acarreta a diminuição da energia livre e o aumento da estabilidade do NC frente aos fenômenos de dissolução ou crescimento.

Nesse contexto, tendo em vista a caracterização composicional, estrutural e microestrutural do sistema PbSe/SOI, serão apresentados os resultados que respondem as três seguintes questões:

1. Os NCs são realmente de PbSe?
2. Qual a estrutura cristalina dos NCs?
3. Qual a forma dos NCs e quais suas orientações em relação à matriz de Si?

Para responder estas perguntas serão aplicadas técnicas associadas à microscopia eletrônica de transmissão (EDS, SAD e HRTEM).

Medidas EDS com feixe de elétrons focalizado são convenientes para verificar quais elementos estão presentes nos NCs. As medidas EDS obtidas com feixe focalizado nos NCs demonstram maior contagem nas energias de emissão de RX característico do Pb e Se (Fig. 4.50). No entanto, quando o feixe é focalizado na

matriz de Si ocorre um aumento significativo da emissão de RX característico do Si. Estes resultados demonstram que os NCs são compostos principalmente por Pb e Se.

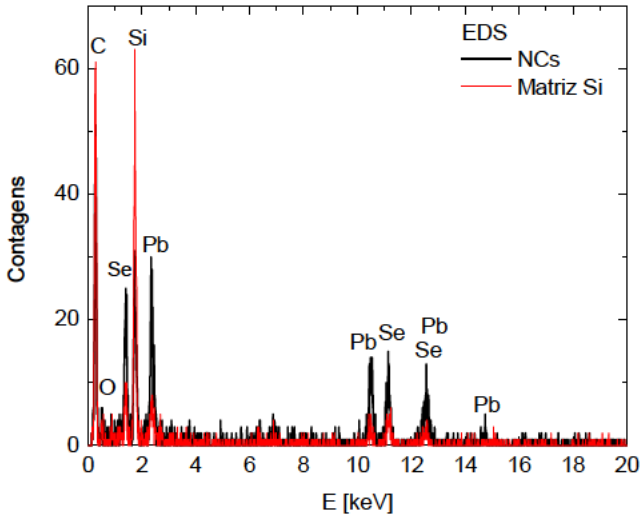


Fig. 4.50 – Medida EDS da amostra ST Pb(45;5)Se(30;5) recozida a 800 ℃ durante 11h. Medição em um NCs e na matriz de Si.

As medidas via EDS permitem indicar quais os elementos estão presentes nos NCs, mas não permitem determinar sua quantidade absoluta. De outro modo, a comprovação da estrutura cristalina dos NCs pode ser entendida como uma comprovação da presença de PbSe, pois as posições de Bragg interpretadas no padrão de Difração em Área Selecionada (SAD) ou nos padrões FFT apenas são possíveis para determinado fator de estrutura, característico do composto PbSe. Mas, com base nestes resultados, não é possível afirmar qual a fração de átomos retidos na amostra constituem partículas de PbSe, e nem que todo NCs também o sejam.

A Fig. 4.51 mostra uma imagem TEM VP com a área de amostragem delimitada pela abertura virtual, originada pela inserção de uma abertura SAD de 20 μm (ver seção 3). A imagem é da amostra Pb(45;5)Se(45;5) 800 ℃ 5h. A densidade de NCs foi estimada em ρ_{NCs} = 5,5 x 10^{11} NCs/cm^2. Para a área da figura (≈5 x 10^{-9} cm^2), existem aproximadamente 2765 NCs contribuindo para a difração (ver detalhe na imagem).

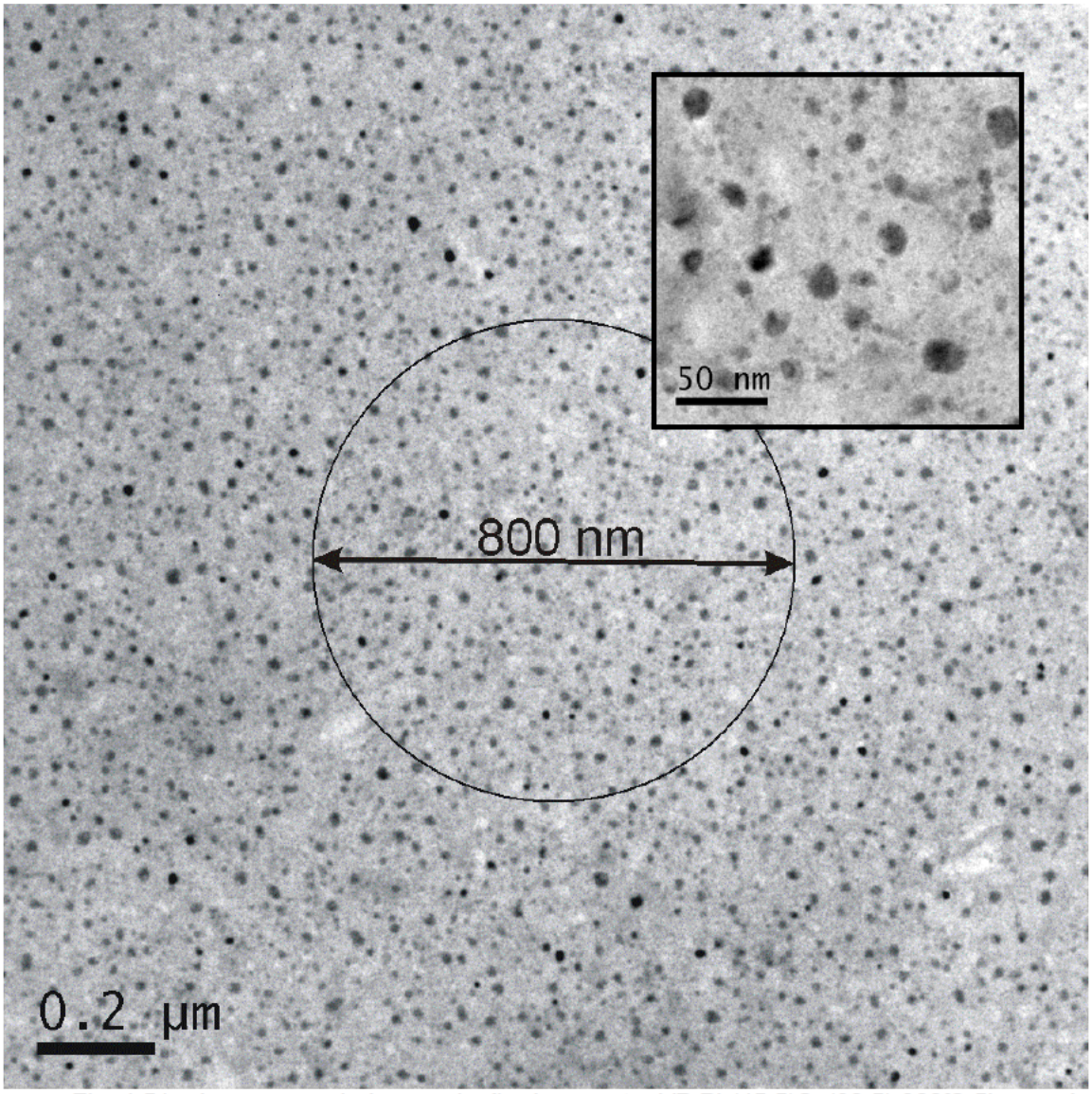


Fig. 4.51 – Imagem em baixa resolução da amostra VP Pb(45;5)Se(30;5) 800℃ 5h com área de amostragem virtual correspondente à abertura SAD de 20 µm. No detalhe, imagem da mesma amostra em maior magnificação, demonstração da alta densidade superficial de NCs.

O padrão de difração SAD da amostra VP Pb(45;5)Se(30;5) recozida a 800 ℃ por 11h é apresentado na Fig. 4.52 (a) (abertura SAD de 20 µm), neste caso ρ_{NCs} = 1,9 x 10^{11} NCs/cm^2 e aproximadamente 950 NCs contribuem para a difração. A amostra foi posicionada fora de qualquer eixo de zona cristalino do Si, logo o cristal de Si apresenta pouca intensidade difratada. As difrações dos NCs são observadas pelos pontos menores formando círculos, o que é um indicativo de certa diversidade de orientações dos NCs.

Na Fig. 4.52 (b) o padrão de difração simulado para a fase cúbica do PbSe é superposto ao padrão de difração da Fig. 4.52 (a). A maioria dos pontos

experimentais coincidente com os simulados. As exceções são dois sinais entre os planos PbSe(002) e PbSe(022) e a linha mais externa.

O ponto mais interno não resolvido corresponde à difração dos planos Si(200). Estes planos não são permitidos no cálculo do fator de estrutura do Si Fdm-3S (estrutura do diamante). Contudo, em amostras muito finas não existem planos suficientes contribuindo para consumar a interferência destrutiva. Assim, o sinal de difração dos planos da família {200} aparecerá, sendo sempre menos intenso que os sinais dos planos das famílias {111} e {220}, que não são proibidos.

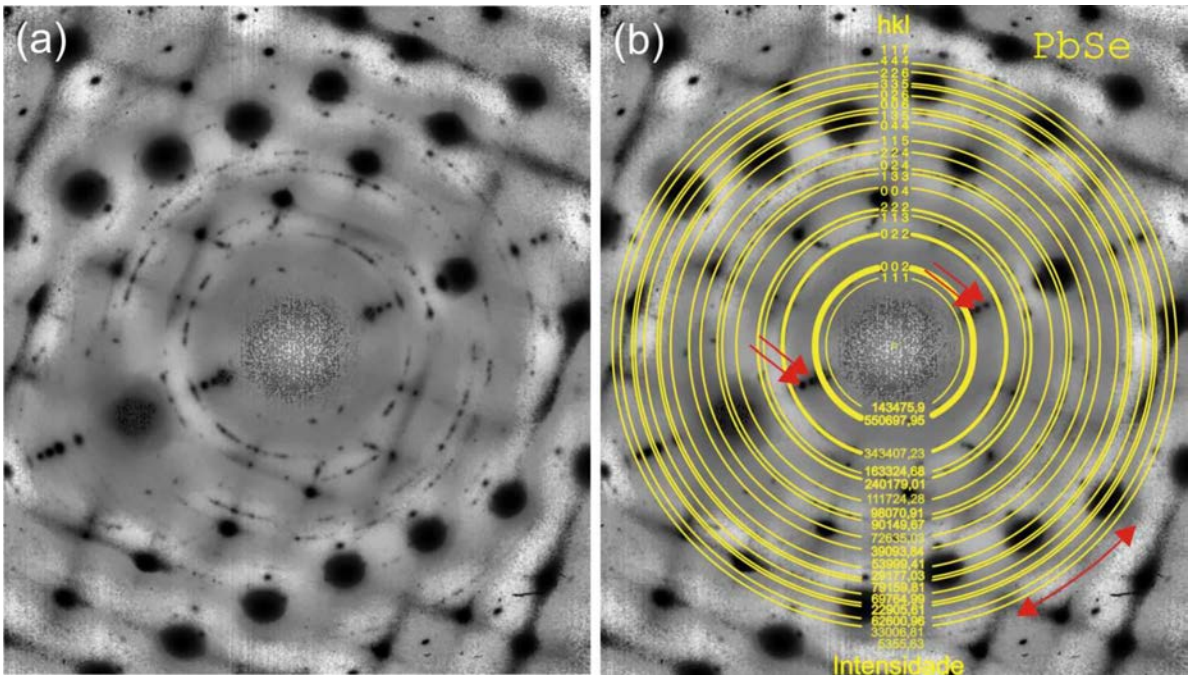


Fig. 4.52 – (a) Imagem SAD, CL = 800 mm, da amostra VP Pb(45;5)Se(30;5) recozida a 800 ℃ durante 11h. Amostra em orientação aleatória. Imagem equalizada localmente (b) Simulação do padrão de difração em anéis do PbSe cúbico com planos e intensidades. As setas indicam uma linha e dois pontos não resolvidos.

Os pontos mais externos e a última linha na Fig. 4.52 (b) foram resolvidos com a sobreposição do padrão de difração simulado do Pb cúbico (Fig. 4.53). As linhas de difração do Pb também foram identificadas nas imagens SAD das amostras Pb(45;5)Se(45;5) recozidas a 800 ℃ durant e 5h. Disso conclui-se que existe alguma quantidade de Pb que não formou PbSe, mesmo havendo excesso de Se nas amostras.

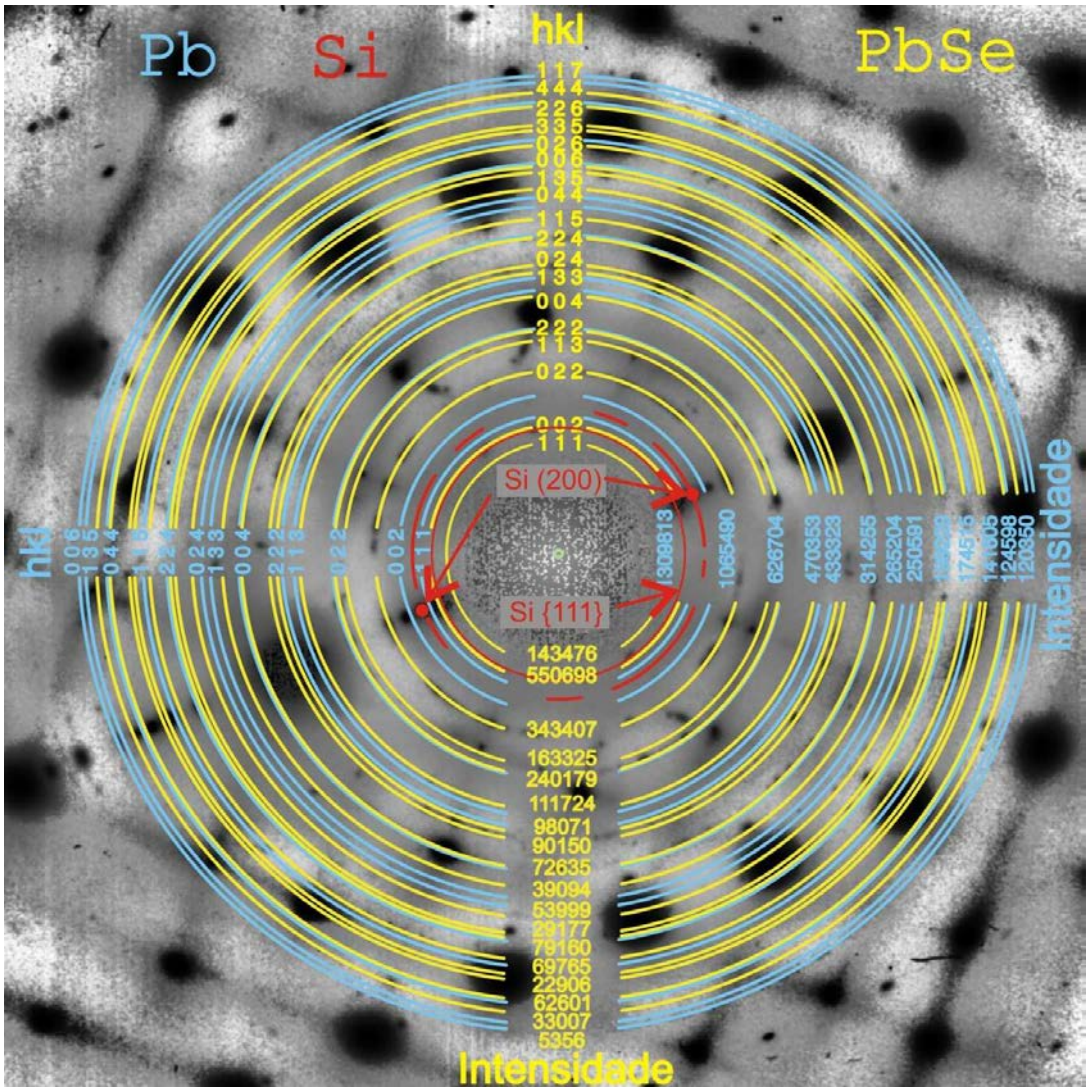


Fig. 4.53 – Superposição dos padrões de difração simulados do PbSe cúbico, Pb e Si à Imagem SAD, CL = 800 mm, da amostra VP Pb(45;5)Se(30;5) recozida a 800 ℃ durante 11h. Amostra em orientação aleatória. Imagem equalizada localmente.

Observando mais atentamente as Figuras 4.52 e 4.53 é possível notar que os sinais das difrações dos NCs não são distribuídos homogeneamente ao longo do anel, os sinais são mais intensos em secções ou pontos específicos, os quais apresentam simetrias, indicativo da orientação preferencial dos NCs em relação à matriz de Si. Logo, sabendo que diferentes planos em um cristal possuem diferentes arranjos das posições atômicas, e, que existem orientações preferenciais NC-matriz onde a energia de interface é minimizada, pode-se concluir que os NCs de PbSe possuem orientações preferenciais na matriz do Si.

Na Fig. 4.54 (a) consta uma imagem de difração SAD obtida com a amostra orientada no eixo de zona Si[100]. As reflexões mais intensas representam as difrações no filme de Si do SOI, entre estes sinais há uma série de reflexões menos

intensas que formam um padrão ordenado. Os resultados que seguem mostram que tais padrões devem-se ao espalhamento de elétrons nos planos de NCs com orientações específicas na matriz.

O padrão de difração correspondente a estrutura cristalina do Si é mais intenso e pode tornar menos perceptível os padrões de difração do PbSe (devido a maior quantidade de Si do que PbSe no material). Embora existam diferenças de contraste visíveis, foi realizado um procedimento de equalização local na imagem de difração SAD da amostra orientada. Tal procedimento também foi aplicado nas imagens SAD nas Figuras 4.52 e 4.53. A equalização local[†] permite alterar os tons de cinza da imagem pela aplicação de uma função de transformação local, onde a intensidade, brilho e contraste (muitas vezes não perceptíveis) são alterados para observações mais minuciosas [28].

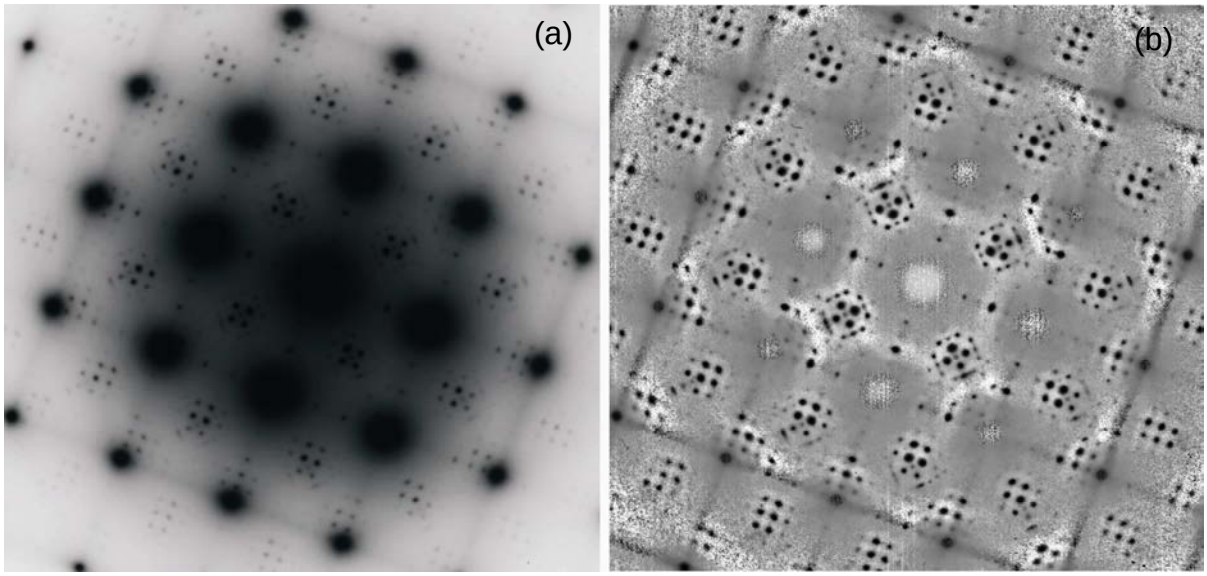


Fig. 4.54 – (a) Imagem SAD, CL = 800 mm e (b) mesma imagem localmente equalizada. Amostra Pb(45;5)Se(30;5) 800°5h.

[†] A equalização local [32] destaca detalhes em pequenas regiões em detrimento da imagem em grandes regiões, pois um mesmo nível de cinza na imagem global pode assumir diferentes tons dependendo da localização, custo pago pelo aumento de detalhes na imagem. Isso pode ser observado ao comparar as Figuras 4.54 (a) e 4.54 (b). Na primeira figura, as regiões com maior incidência de elétrons sempre apresentam contrastes escuros, já na imagem equalizada o mesmo não é verdade, as zonas centrais apresentam contraste menos escuros, mesmo significando regiões com alta incidência de elétrons. É importante mencionar que o procedimento de equalização não acrescenta novos pontos de difração, apenas altera os tons de cinza dos já existentes na imagem, permitindo melhor visualização. A aplicação deste método é valida quando não se considera a intensidade dos sinais, mas apenas suas posições.

O padrão de difração da Fig. 4.54 foi observado nas demais amostras e revela a nucleação de NCs com diferentes orientações. Contudo, um padrão de difração obtido em apenas um eixo de zona não permite determinar todas as orientações de um sistema aparentemente tão complexo como o PbSe/Si. Logo, juntamente ao padrão SAD, foram utilizados os padrões FFT das imagens HRTEM, que são obtidos de imagens no eixo de zona Si[110]. Para auxiliar a visualização das múltiplas orientações no espaço real é utilizado o octaedro truncado da Fig. 4.55. A sobreposição dos octaedros, que representam a estrutura cristalina do Si e PbSe, permite visualizar quais os planos estão em mesma orientação em diferentes direções, facilitando a observação da correlação das diversas variantes de difração com os respectivos planos cristalinos. Essa metodologia ficará evidente nas próximas figuras. No octaedro truncado os planos das famílias {111} apresentam superfícies maiores com seis (6) arestas, os planos {200} são superfícies de área média com quatro (4) arestas maiores e quatro arestas menores e os planos {220} são planos retangulares com superfícies menores e quatro (4) arestas [‡].

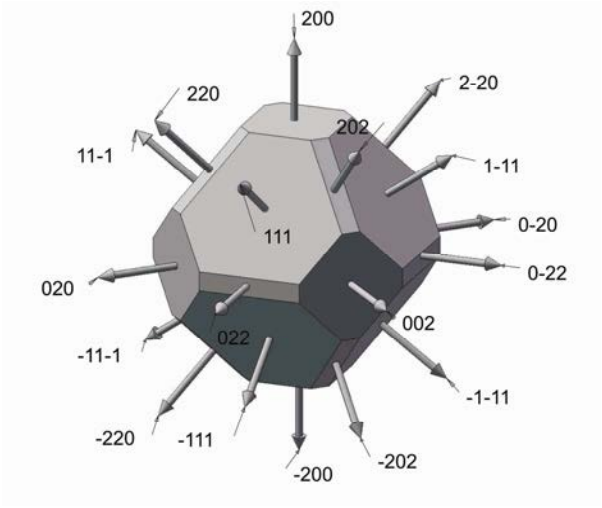


Fig. 4.55 – Planos principais de um cristal cúbico no octaedro truncado. Os vetores identificam a orientação dos planos.

[‡] As energias de interfaces sólido/vácuo em materiais cristalinos cúbicos de apenas um elemento geralmente são inversamente proporcionais ao grau de empacotamento atômico dos planos que as formam (maior empacotamento, menos ligações rompidas na superfície), logo $\gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{200\}} < \gamma_{\{220\}}$. Disso deriva que as energias de interface das diferentes famílias de planos não são as mesmas e uma situação de menor energia seria obtida maximizando as áreas com planos da família {111}. A representação geométrica octaedro truncado da Fig. 4.55 e das demais figuras corresponde a uma geometria onde $\gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{200\}} < \gamma_{\{220\}}$, visto que na figura $A_{\{111\}} > A_{\{200\}} > A_{\{220\}}$, onde $A_{\{hkl\}}$ é a área da família de planos $\{hkl\}$ no octaedro. Porém, no contexto deste trabalho, o octaedro truncado é utilizado meramente para visualização dos planos atômicos dos NCs, não tendo relação direta com a geometria dos NCs, além disso, a relação de áreas na figura é meramente ilustrativa, pois os NCs não formam interface com o vácuo e sim com o Si, onde a relação entre as energias de interface PbSe/Si em diferentes orientações pode ser mais complexa.

Na Fig. 4.56 (a) o padrão de difração simulado do PbSe[100] e Si[100] (i. e. plano da página PbSe(100) e Si(100)) é sobreposto a imagem SAD da Fig. 4.54 (b), uma coleção de reflexões é resolvida nesta sobreposição, indicando a presença de NCs orientados nas mesmas famílias de planos do Si. Esta orientação é simbolizada como PbSe<100>//Si<100> (lê-se família de direções de planos PbSe{100} paralela a família de direção dos planos Si{100}), ou PbSe{200}//Si{200} (lê-se família de planos PbSe{200} paralela a família de planos Si{200}) e caracteriza-se por apresentar todos os planos de mesmo índice do PbSe e Si com mesma orientação relativa, como ilustrado no octaedro truncado da Fig. 4.56 (b), o octaedro representa os planos de um NC de PbSe, onde as setas externas (separadas do octaedro) correspondem às direções dos planos do Si.

Devido ao pequeno comprimento de onda do elétron quando acelerado a 200 keV, as difrações observadas nas imagens SAD são devidas a pequenos ângulos de Bragg (θ_B < 1°), logo os planos que contribuem para a difraç ão na imagem são quase paralelos ao feixe incidente, sendo facilmente identificados nos octaedros truncados (observe os índices de Miller dos pontos de reflexão na Fig. 4.56 (a) e compare com os planos que contribuem para a difração na Fig. 4.55).

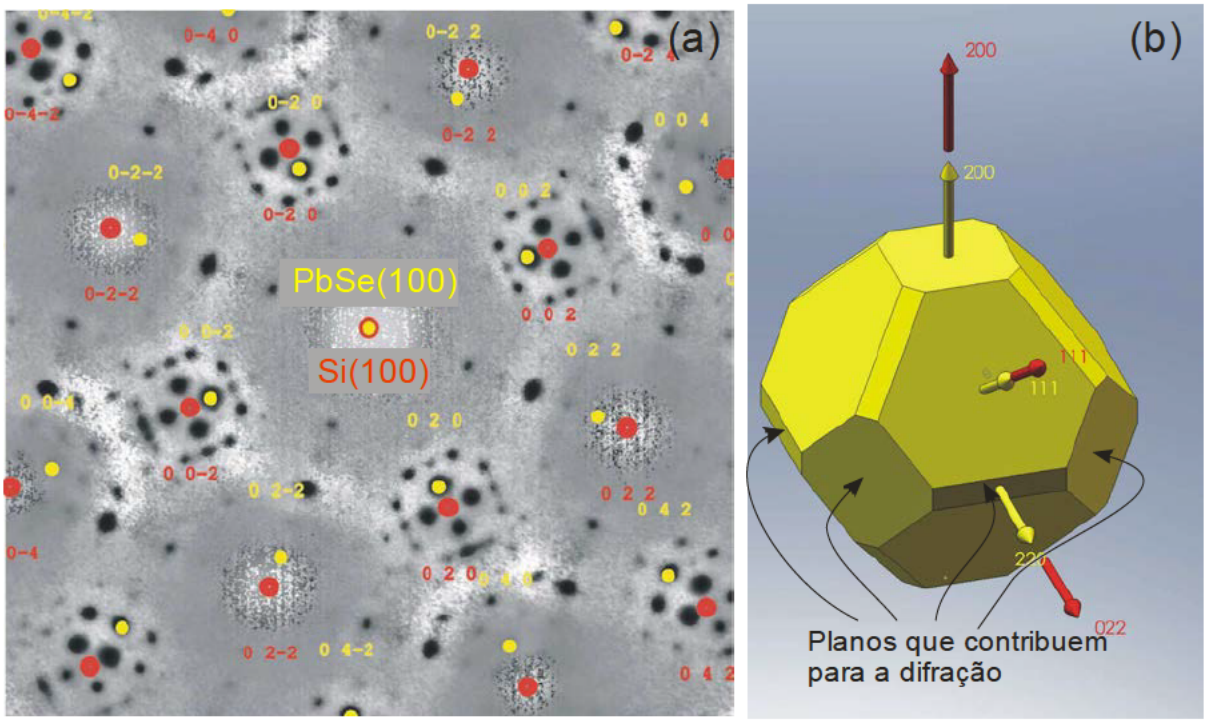


Fig. 4.56 – Orientação co-planar PbSe {200} // Si {200}. (a) Ampliação da Imagem SAD da Fig. 5.53 (b) nas zonas próximas a região submetida ao feixe incidente, sobreposição dos padrões de difração simulados do Si [100] e PbSe [100]. (b) Construção geométrica (octaedro truncado) representando os planos principais do PbSe, suas direções em relação aos planos do Si e planos que contribuem para a difração SAD da amostra Pb(45;5)Se(30;5) 800°5h.

As orientações dos NCs de PbSe foram observadas em diversas imagens HRTEM. Trata-se de microscopias de amostras VP (eixo de zona Si[100]) e ST (eixo de zona Si[110]). Na Fig. 4.57 (a) consta um octaedro com a direção dos planos no substrato de Si. Na Fig. 4.57 (b) os planos Si(002) são paralelos aos planos PbSe (200).

Os padrões FFT comprovam que a estrutura do PbSe é obtida (Fig. 4.57 (c)), pois a distância $2*g_{200}$ = 6,256 nm^{-1} corresponde aproximadamente ao espaçamento dos planos PbSe(200) no espaço recíproco.

Um NC orientado segundo o padrão de difração simulado na Fig. 4.56 não apresenta sinal de difração dos planos {111}, logo não poderão existir contrastes de fase com periodicidade d_{111} na imagem HRTEM de um NC na orientação PbSe[200] em relação ao feixe de elétrons.

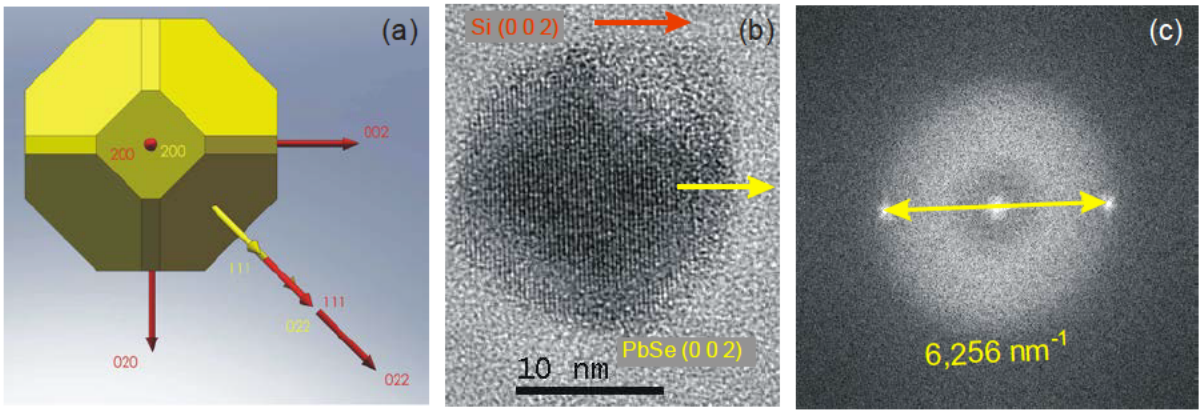


Fig. 4.57 – (a) Vista superior do octaedro truncado com direções dos planos *hkl* do Si e PbSe. (b) Imagem HRTEM de um NC de PbSe obtida de uma amostras VP e direções dos planos no Si e NC. (c) FFT da imagem (b) com distância entre os planos PbSe(002) do NC no espaço recíproco.

A Fig. 4.58 (b) mostra a imagem HRTEM obtida de uma amostra ST, a orientação relativa dos planos do PbSe e Si é representada em (a) e a FFT em (c), onde observam-se as orientações PbSe<200>//Si<200>.

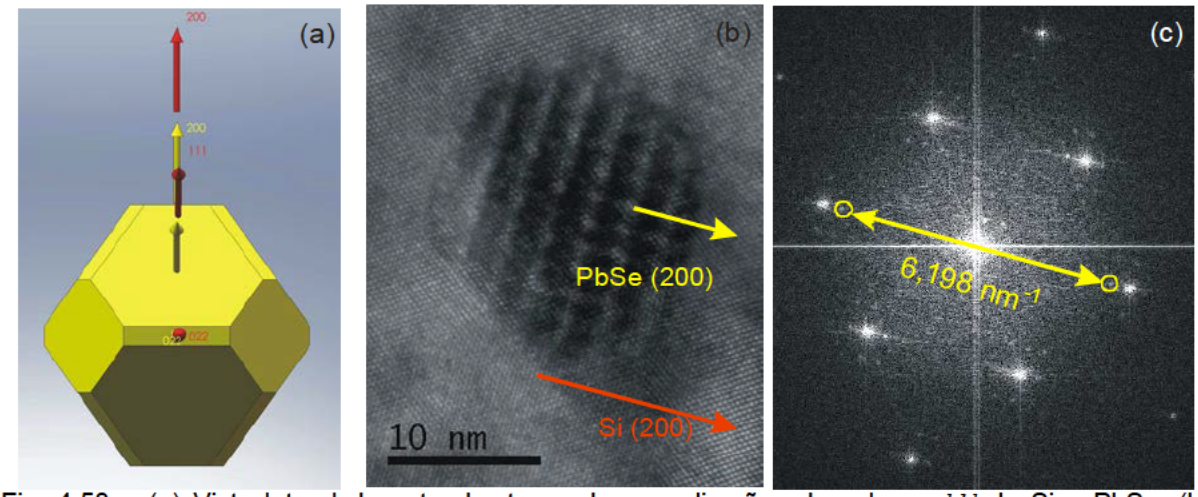


Fig. 4.58 – (a) Vista lateral do octaedro truncado com direções dos planos *hkl* do Si e PbSe. (b) Imagem HRTEM de um NC de PbSe obtida de uma amostras ST e direções dos planos no Si e NC. (c) FFT da imagem (b) com distância entre os planos PbSe(200) no espaço recíproco.

Outra orientação dos NCs em relação à matriz foi observada: PbSe<110>//Si<100>. Neste caso o NC possui somente um plano da família PbSe{220} paralelo à um plano da família Si{200} e outro plano da família PbSe{200} paralelo à um plano da família Si{220}. Do ponto de vista da difração a situação é mais complexa, pois existem quatro variantes de reflexão associadas a essa orientação. Duas destas variantes não correspondem a um eixo de zona cristalográfico do PbSe. Na Fig. 4.59 constam as simulações superpostas à imagem SAD para as quatro variantes da orientação PbSe<110>//Si<100>, onde um conjunto considerável de reflexões é resolvido. Para provar que as sobreposições das simulações são variantes de uma mesma família de orientações entre NCs e Si é conveniente analisar a Fig. 4.59 em comparação com a Fig. 4.60, que mostra a sobreposição dos planos do NC aos planos da estrutura cristalina do Si.

É necessário explicar porque as quatro variantes de difração (que surgem devido a quatro orientações do NC em relação ao feixe de elétrons) são entendidas como modos de apenas uma orientação do NC em relação ao Si. A simetria do Si cúbico admite rotações de 90° em torno da família de planos {200}, e, do ponto de vista estrutural, uma matriz de Si monocristalino não apresenta diferenças se girada 90°. Portanto, não existem diferenças quanto à nucleação dos NCs girados 90° em relação às direções cristalográficas Si<200>, a energia total de superfície para uma mesma geometria de NC deverá ser a mesma, pois o desajuste é o mesmo. Em outras palavras, se um NC de PbSe nuclear 90° girado em torno de alguma direção

Si<200>, tiver mesma geometria e volume de um NC não girado, possuirá mesma energia livre de Gibbs.

As três primeiras linhas da Fig. 4.60 representam rotações de 90° do NC em torno das três direções cristalográficas da família Si<200> (Si[200], Si[020] e Si[002]) o octaedro do Si possui posição fixa e representa os planos principais do filme de Si do SOI. As colunas da figura apresentam duas vistas de observação dos planos em cada caso de rotação, como se o substrato fosse observado nas direções Si[220] e Si[200], sendo esta última a direção do feixe de elétrons para geração dos padrões SAD, isto é a última coluna (vista [200] do Si) indica os planos que contribuem com reflexões na imagem SAD da Fig. 4.59. O padrão SAD do Si não muda porque seu eixo de zona é o mesmo em cada imagem, do mesmo modo a orientação dos planos respectivos aos octaedros do Si da Fig. 4.60 é a mesma. O padrão SAD da Fig. 4.59 (a) pode ser correlacionado a linha 0° na Fig. 4.60 . Na segunda linha dessa figura é apresentada uma situação onde o NC é girado 90° em torno da direção Si[200] (caso (b) da Fig. 4.59). Os NCs girados em 0° e 90° em torno da direção Si[200] resultam em duas variantes de reflexões originadas de difrações com NCs no eixo de zona cristalográfico PbSe[220]. Porém, se o NC é girado 90° em torno das direções Si[020] e Si[002] (casos 90°(020) e 90°(00 2) nas figuras) o feixe de elétrons incide nas respectivas direções PbSe[-1 1 √2] e PbSe[-1 1 -√2] do NC, o plano PbSe[110] que era eixo de zona antes da rotação passa a contribuir para a difração. As direções PbSe[-1 1 √2] e PbSe[-1 1 -√2] não denotam eixos de zona cristalográficos, os padrões de difração dos NCs nessa orientação aparecem nas Fig. 4.50 (c) e (d). É possível mostrar que os ângulos entre os planos PbSe{111} e Si{200} é sempre o mesmo, aproximadamente 9,73°, isso vale tanto para as imagens SAD como para as construções com octaedros. O ângulo de 9,73° também é obtido pelo produto vetorial [-111]•[-11√2] e [-11-1]•[-11-√2].

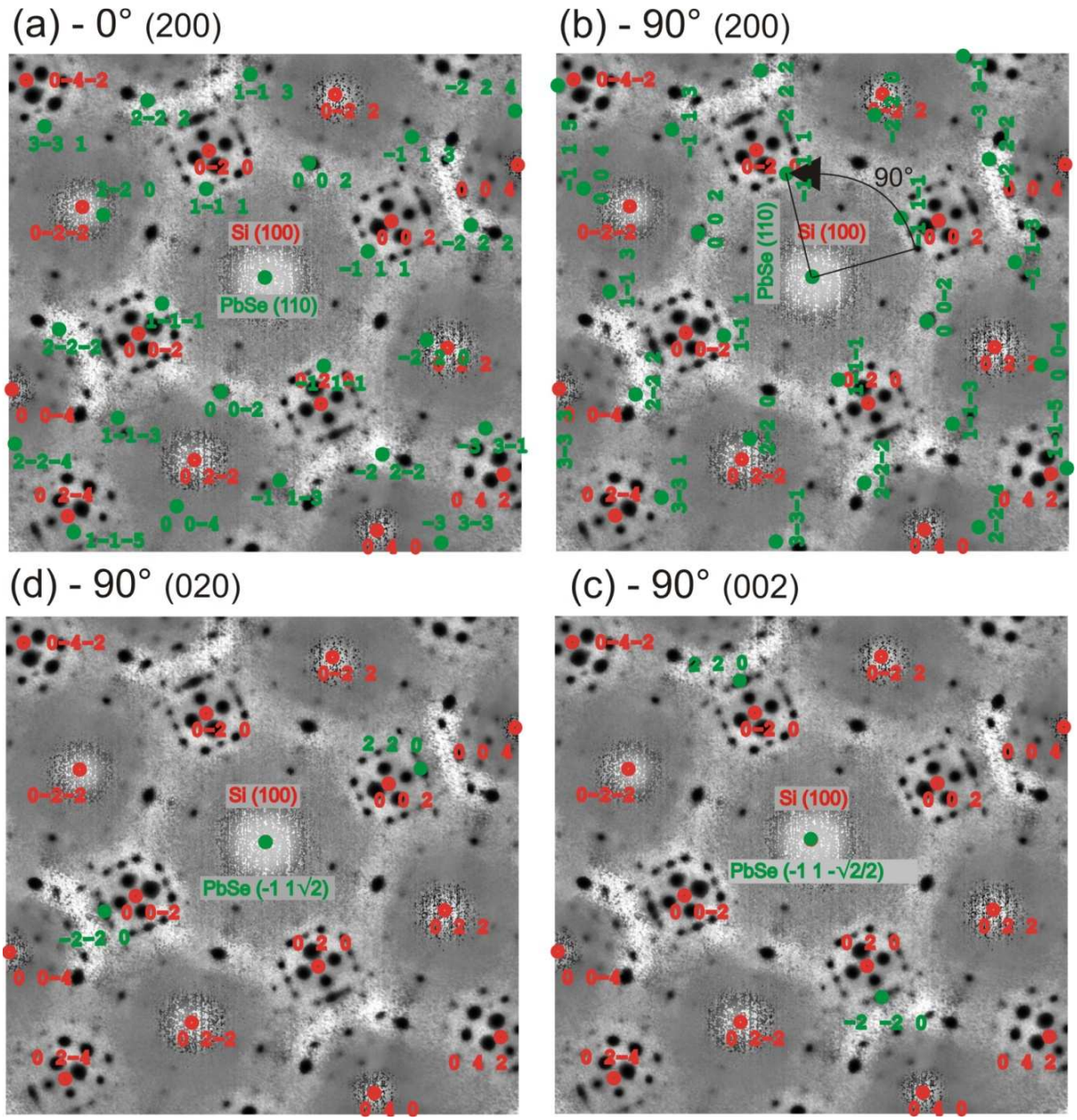


Fig. 4.59 – Imagem SAD e simulações nas orientações PbSe <110> // Si <100>. (a) Simulação supondo NCs não girados em relação à direção Si[200], 0° (200). (b) NCs girados 90° em torno da direção Si[200], 90° (200). (c) NCs girados 90° em torno da direção Si[020], 90°(020), feixe incidente na direção **não** cristalográfica PbSe[-1 √2/2 √2/2]. (d) NCs girados 90° em torno da direção Si[00 2], 90°(002), feixe incidente na direção **não** cristalográfica PbSe[-√2/2 1 -√2/2]. Amostra Pb(45;5)Se(30;5) 800°5h.

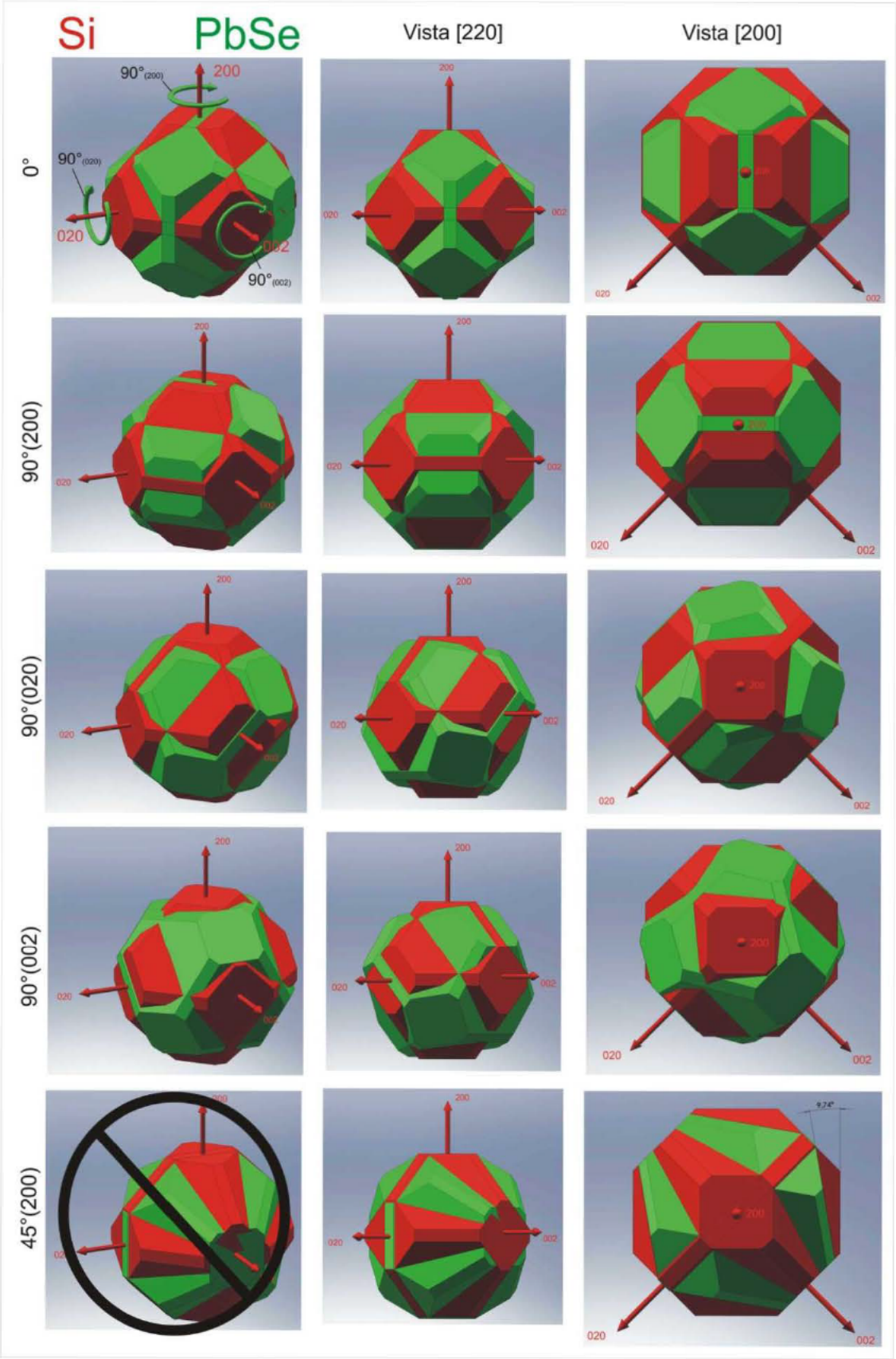


Fig. 4.60 – Construções geométricas com octaedros truncados nas orientações PbSe {110} // Si {100} considerando a simetria do Si (100). As colunas mostram diferentes orientações do NC em relação à matriz de Si, estas orientações são obtidas por rotações de 90° do NC nas direções Si<200>. As colunas apresentam diferentes vistas das construções em cada variante de orientação. Orientação improvável 45°(200) devido ao grau de desajuste en tre NC e Si.

Um modo simples de visualizar as relações de simetria nas difrações de NCs na orientação PbSe<220>//Si<200> é supor um feixe de elétrons incidindo nas diferentes direções Si[200], Si[020] e Si[002] nas construções com octaedros, segundo estes resultados o padrão de difração deveria ser exatamente o mesmo se a quantidade de NCs nas diferentes orientações for aleatório. Termodinamicamente isso é provável, mas deve-se observar que a geometria do filme de SOI não é igual nas três orientações Si<200>.

A última linha da Fig. 4.60 mostra um caso de orientação PbSe<220>//Si<200> obtido pela rotação de 45° do NC em torno da direção Si(200), esta orientação foi descartada por dois motivos: o padrão SAD deveria mostrar reflexões dos planos PbSe{111} em aproximadamente 9,73° deslocadas das reflexões nos planos Si{220}, o que não é observado. Além disso, tal orientação repercute em uma alta energia de superfície devido a presença de muitos planos PbSe(220)//Si(200) e PbSe(200)//Si(220), com $\delta \approx$ -0,20 e 0,60 respectivamente e apenas um plano PbSe(200)//Si(200) com $\delta \approx$ 0,13. NCs nesta orientação teriam a forma de discos, onde a superfície do plano de menor desajuste seria muito maior que a superfície dos demais planos, isto não é observado nas imagens VP e ST.

A orientação PbSe<110>//Si<100> também foi observada em imagens HRTEM. Na Fig. 4.61 é apresentado o caso de 0° (primeira linha da Fig. 4.60, vista [220]), o padrão obtido da imagem FFT equivale ao padrão SAD na direção Si[110], o que pode ser visto pela sobreposição da simulação. A presença dos planos PbSe{111} atesta a orientação de 0°, pois a orientação 90°(200) da Fig. 4.60 não contribui com difrações destes planos. Observando novamente a Fig. 4.60, é interessante notar que as orientações 90° (020) e (002) não apresentam difração de nenhum plano principal dos NCs na vista [220], logo não formariam repetições de planos na imagem HRTEM com amostra orientada nos eixos de zona Si<110>. O ângulo entre os planos PbSe(1-1-1) e Si(-1-11) na Fig. 4.61 (b) é o mesmo observado nas construções com octaedros, aproximadamente 19,9°.

O NC da Fig. 4.61 (a) possui interfaces com alto desalinhamento em relação ao Si(0-22) e Si(200), os planos PbSe(002) e Si(0-22) possuem $\delta \approx$ 0,60 e os planos PbSe(220) e Si(200) $\delta \approx$ -0,20, nota-se que as interfaces PbSe(002)/Si(022) possuem menor área devido ao maior desajuste e a interface PbSe(220)/Si(200) apresenta curvatura típica de interfaces incoerentes. Além disso, toda a zona de interface possui um contraste mais claro, resultante da maior transmissão de

elétrons. A presença de vazios é descartada, pois existem colunas de átomos na região, conforme ilustrado no detalhe. Estruturas semelhantes ao NC da Fig. 4.61 (a) foram observadas em amostras ST Pb(45;5)Se(30;5) 800℃ 20h e ST Se(45;5)Pb(30;5) 800℃ 20h e estão de acordo com o padrão de difração da imagem SAD.

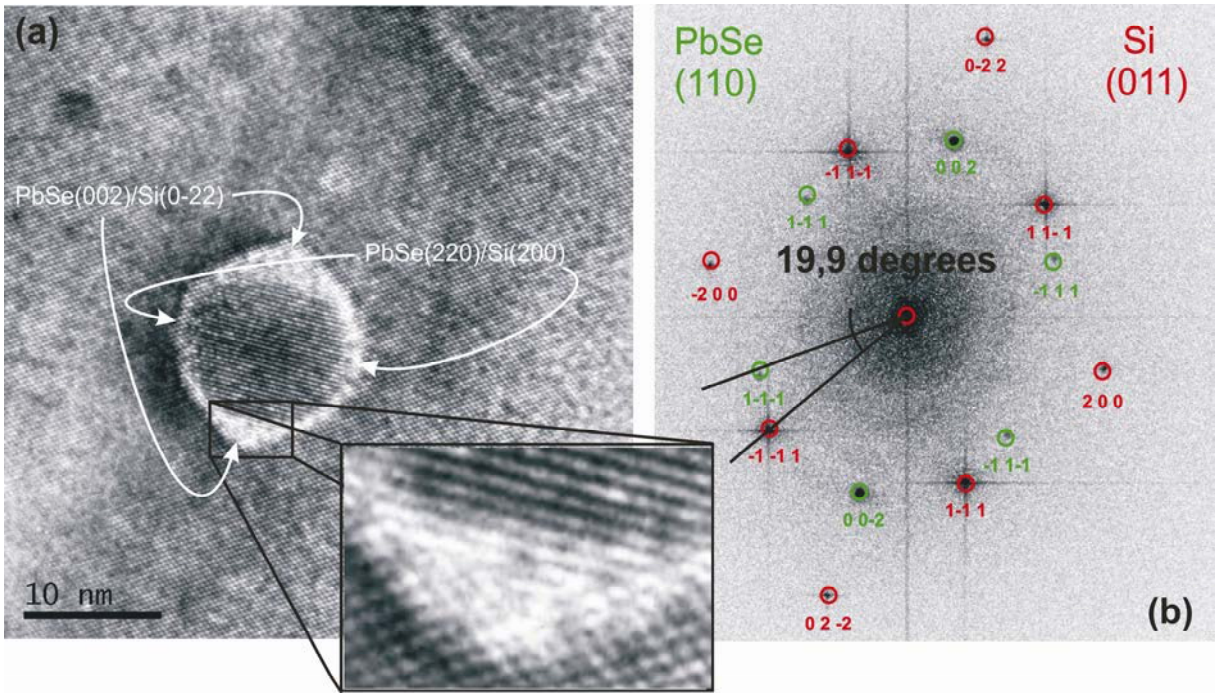


Fig. 4.61 – (a) Imagem HRTEM de uma região com um NC. (b) Transformada de Fourier da imagem (a). Amostra **ST** Pb(45;5)Se(30;5) 800 ℃ 11h.

Imagens HRTEM obtidas de amostras VP também revelaram NCs com orientações condizentes ao padrão SAD da Fig. 4.59. Um exemplo é apresentado na Fig. 4.62 (a), onde os planos PbSe(002) e Si(002) formam ângulo de 45°. O padrão de difração simulado do PbSe[110] é sobreposto à imagem FFT, que apresenta o sinal do contraste de fase referente aos planos da família {111} do NC. As difrações dos planos {111} não são possíveis de serem observadas em orientações PbSe <200>//Si<200> quando a amostra é direcionada nos eixos de zona Si<200>, logo o padrão revelado pela FFT é condizente com a orientação PbSe <110>//Si<100>.

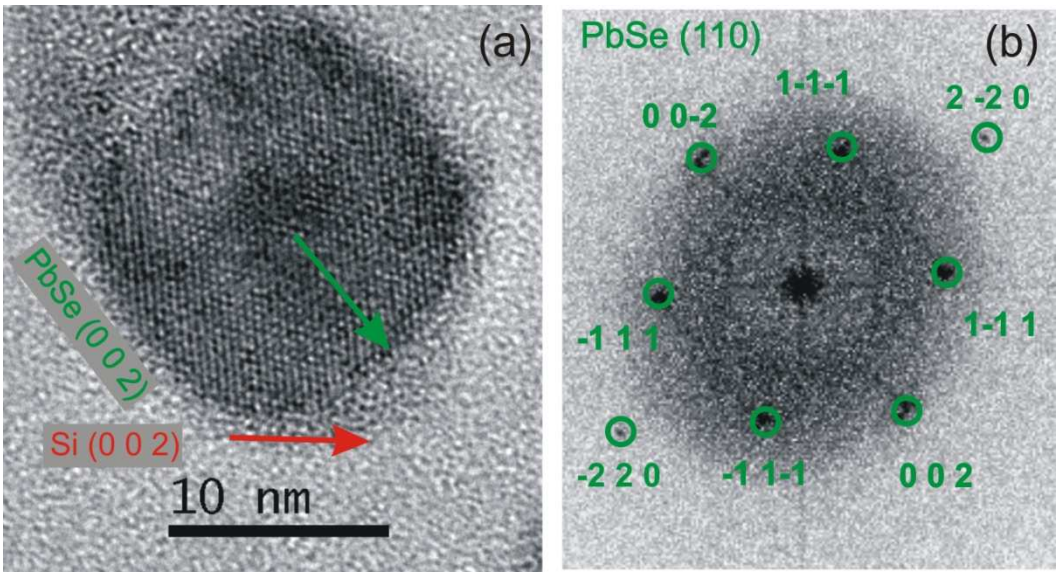


Fig. 4.62 – (a) Imagem HRTEM de um NC. (b) Transformada de Fourier da imagem (a). Amostra **VP** Pb(45;5)Se(30;5) 800 ℃ 11h.

A terceira orientação observada no padrão SAD é a PbSe<111>//Si<200> (Fig. 4.63, 4.64 e 4.65). As condições de simetria do Si cúbico determinam nucleações de NCs com quatro diferentes variantes desta orientação, de modo semelhante ao caso PbSe<110>//Si<100>. A orientação PbSe<111>//Si<100> resulta em planos PbSe {220} com ângulos de 15° em relação aos planos Si {200} e planos PbSe {220} alinhados com o Si {220}.

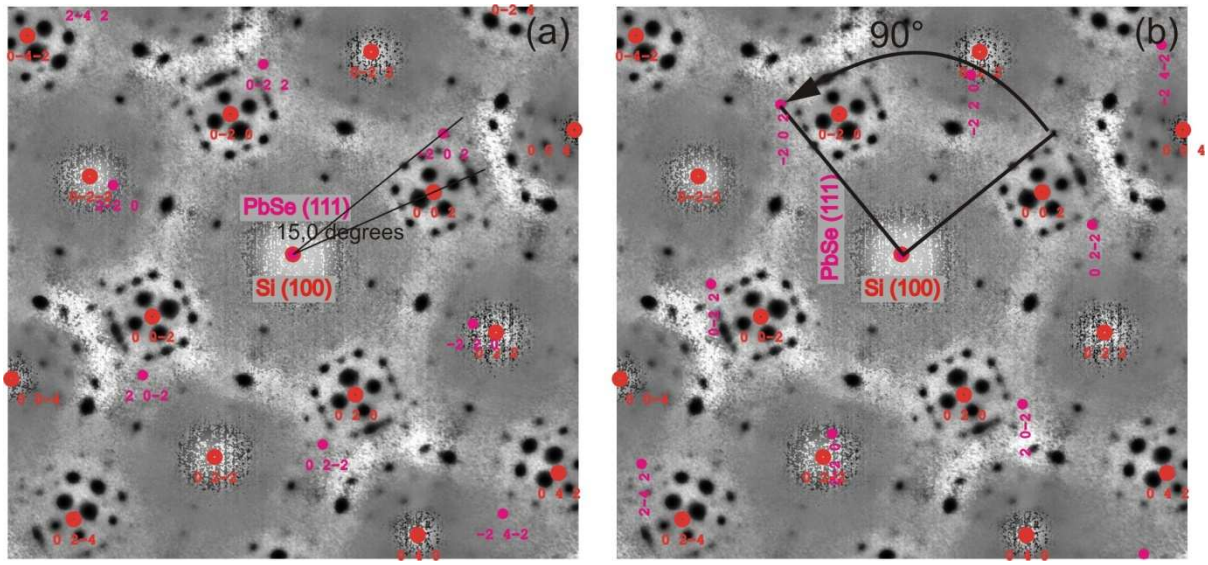


Fig. 4.63 – (a) Superposição do padrão de difração simulado para o eixo de zona PbSe (111) na imagem SAD, ângulo de aproximadamente 15° entre os planos PbSe (-202) e Si (002). (b) Configuração com rotação do NC em torno do vetor PbSe (111) em 90°.

A rotação de 45° do vetor PbSe [-220] em torno do vetor PbSe [111] resulta na direção não cristalográfica PbSe[-3+√3 3+√3 -2√3], paralela ao Si[002]. Uma rotação de 90° do NC em torno de Si[020] coloca PbSe[-3+ √3 3+√3 -2√3] na mesma direção do feixe incidente, a simulação dessa variante é superposta na imagem SAD da Fig. 4.65 (a) resolvendo mais duas reflexões. O mesmo procedimento é aplicado para a rotação de 90° em torno da direção Si[020], resultando no padrão simulado sobreposto a imagem SAD na Fig. 4.65(b).

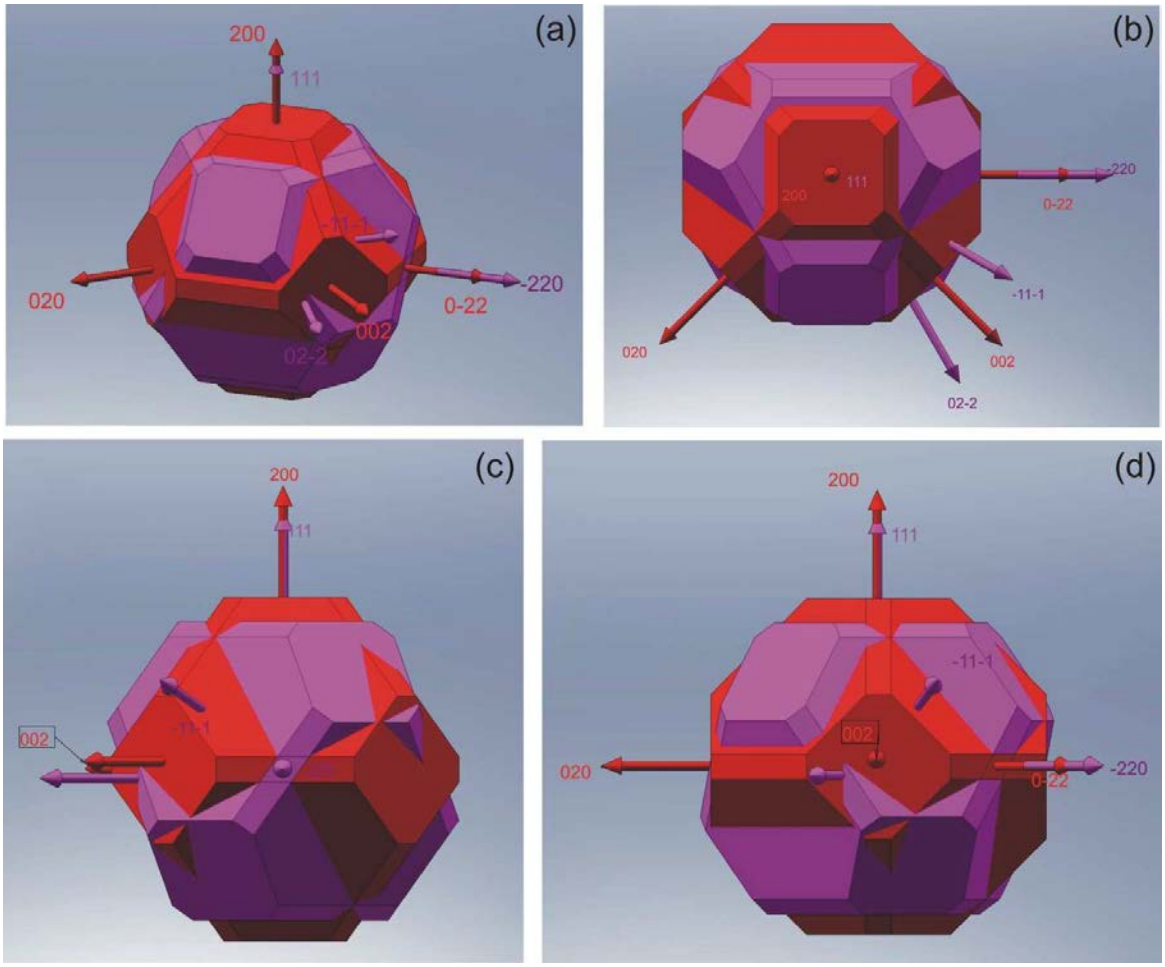


Fig. 4.64 – (a) Construções geométricas com octaedros. (a) Orientação PbSe{111} // Si{200}, vista dimétrica. (b) Vista normal ao plano Si (200). (c) Vista normal ao plano Si (220). (d) vista normal ao plano Si (002), plano paralelo ao PbSe[-3+√3 3+√3 -2√3] sem rotação.

O padrão de difração simulado para o eixo de zona PbSe[-3+√3 3+√3 -2√3] é condizente com a representação em octaedros da Fig. 4.64 (d), pois apresenta pontos de difração apenas nos planos PbSe{111}, que sem operação de rotação é o eixo de zona dos NCs.

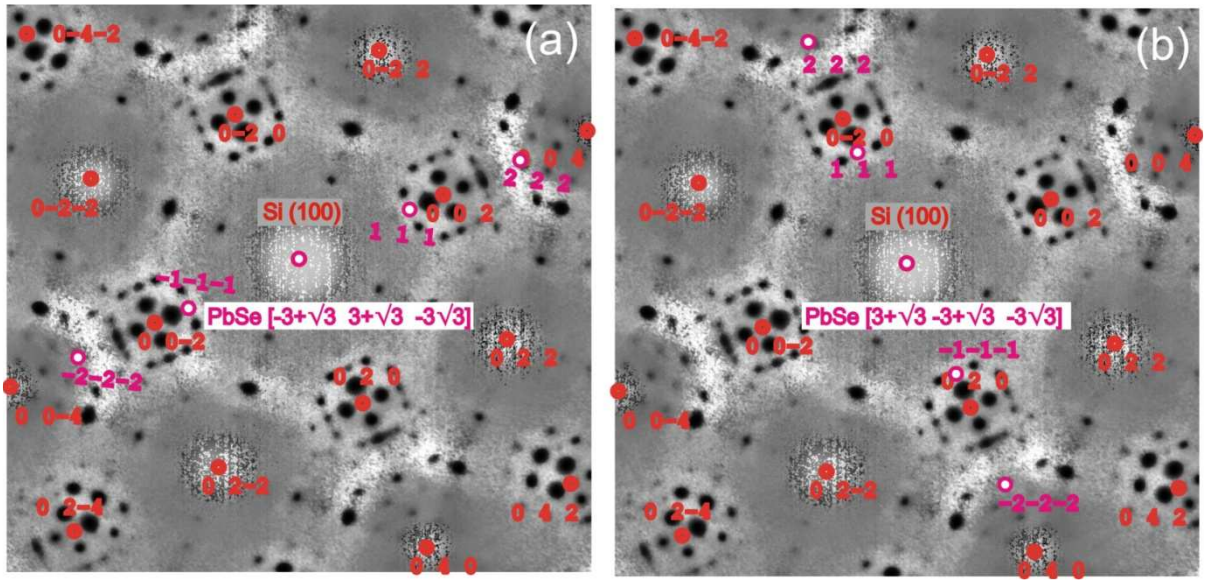


Fig. 4.65 – (a) Superposição do padrão de difração simulado para a direção não cristalográfica PbSe (-78867 21132 57735) na imagem SAD. (b) Rotação do padrão de difração simulado PbSe (-78867 21132 57735) em 90°e superposição na imagem SAD.

A difração SAD em eixo de zona aleatório do Si revelou a presença de pontos e linhas de difração do Pb (Fig. 4.53). Mais raramente foram encontrados NCs de Pb, identificados pela análise FFT (Fig. 4.66 (b) e (c)). As transformadas de Fourier, mostraram apenas uma orientação a Pb <100>//Si<100>. Esta orientação é a mais provável, pois a diferença de parâmetro de rede entre o Pb (0,49493 nm) e Si (0,5431018) é aproximadamente 8,87%, resultando em um desalinhamento relativamente baixo ($\delta_{Pb/Si}$ ≈ -0,09). A difração simulada do Pb é superposta a imagem SAD na Fig. 5.65 (a), onde constata-se que é difícil separar o sinal da difração dupla do PbSe{200}, como será visto adiante.

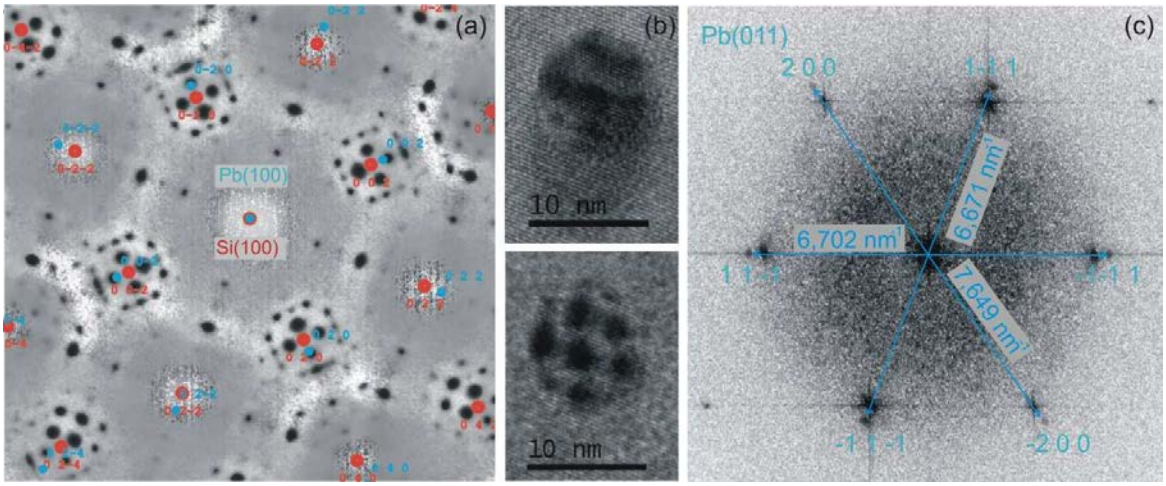


Fig. 4.66 – (a) Superposição do padrão de difração simulado para o eixo de zona Pb (111) na imagem SAD. (b) Imagens HRTEM de NCs de Pb. (c) FFT dos NCs de Pb e medidas das distâncias no espaço recíproco.

Na Fig. 4.67 (b) é apresentada a soma dos padrões de difração das diversas orientações de NCs em relação à matriz, onde os pontos com círculos brancos caracterizam reflexões de NCs orientados fora de um eixo de zona cristalográfico em relação ao feixe de elétrons. Muitos pontos de difração não são resolvidos pela superposição dos padrões de difração simulados, esses pontos são resultado do fenômeno de difração dupla. A difração dupla ocorre quando o feixe de elétrons difratado no filme de Si difrata novamente nos NCs de PbSe, ou ao contrário, quando o feixe difratado nos NCs é re-difratado em planos do Si. As variantes resultantes da difração dupla são facilmente resolvidas com uma simples operação vetorial no plano de difração da imagem SAD, a operação consiste em somar o vetor difração g_{hkl} do Si que contribuiu para a difração dupla, conforme ilustrado na Fig. 4.68. Deste modo, a grande maioria das orientações de NCs no filme de Si do SOI são mapeadas. Um detalhe importante na Fig. 4.68 é que apenas foram somados os vetores g_{022}, g_{0-22}, g_{0-2-2} e g_{02-2} do Si e que o sinal do Pb não pode ser separado da difração dupla do PbSe{200}, que é a mais intensa na imagem SAD.

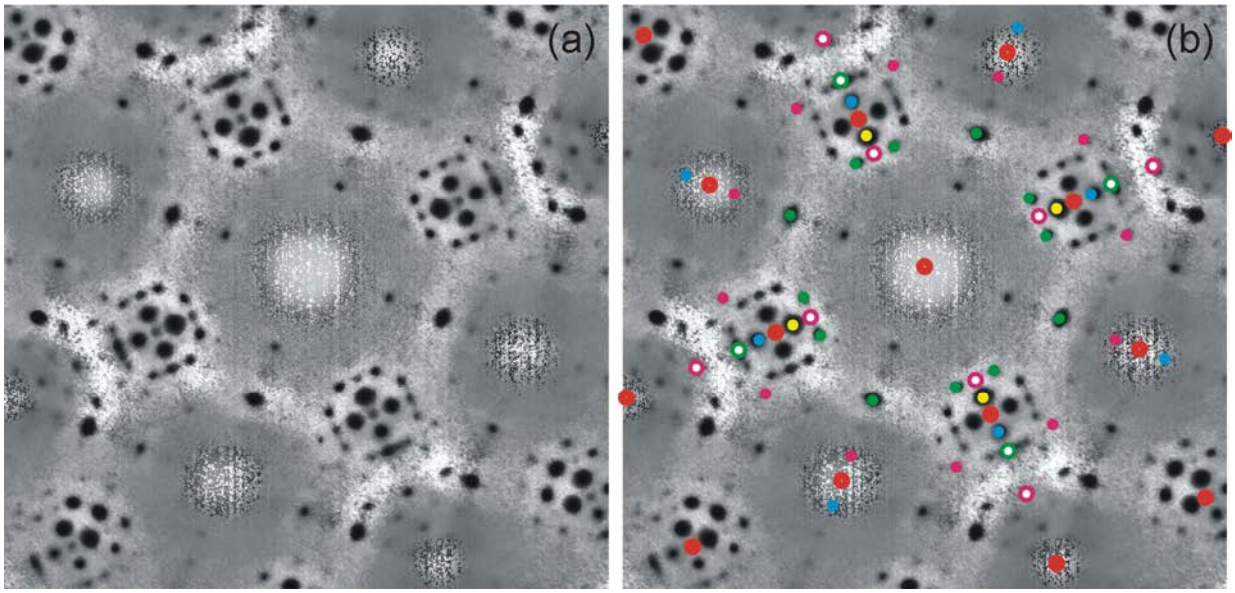


Fig. 4.67 – (a) Imagem SAD. (b) Superposição das simulações dos padrões de difração do Si e PbSe para todas orientações possíveis de NCs na matriz de Si.

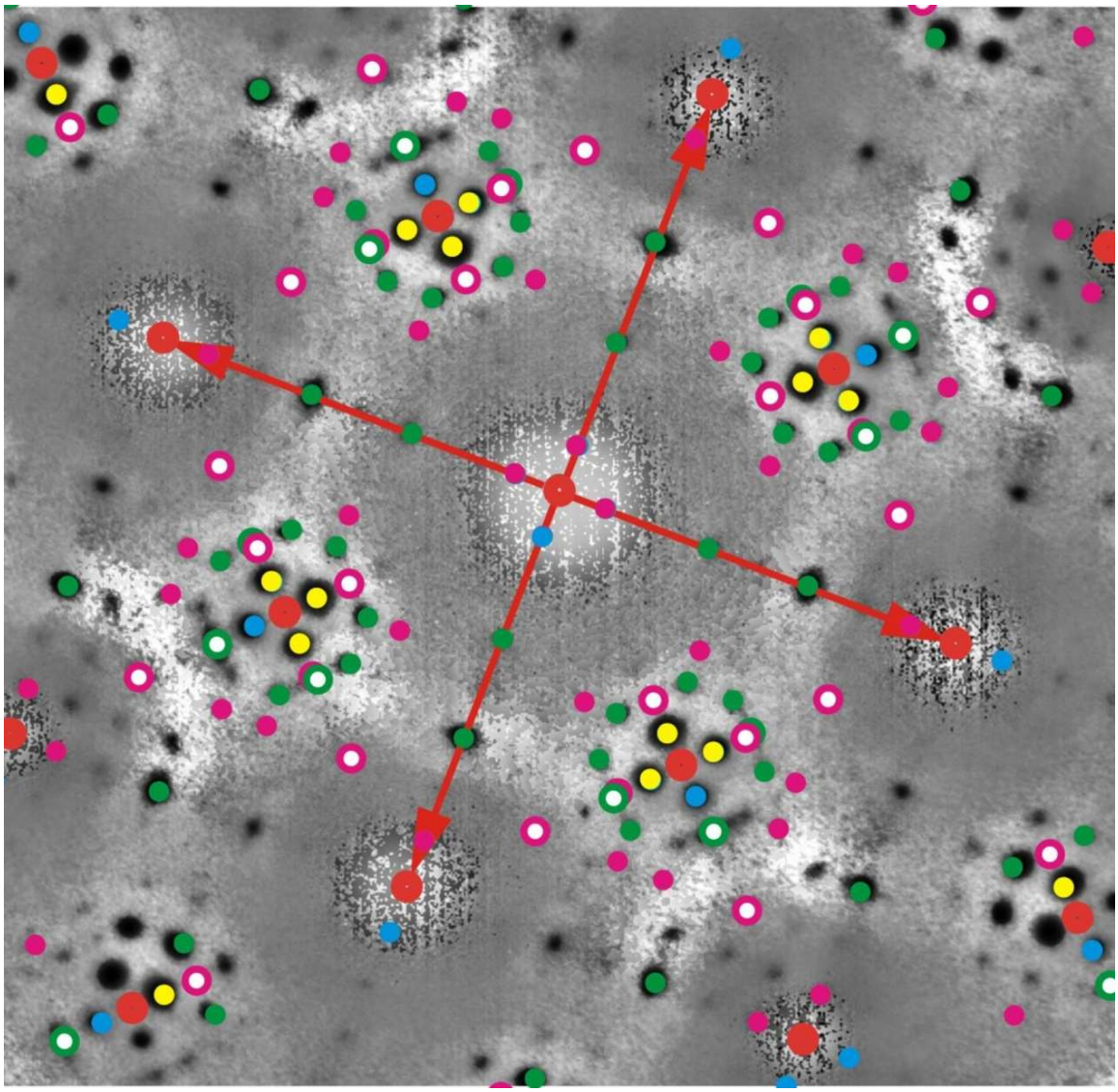


Fig. 4.68 – Somas vetoriais do padrão de difração simulado aos vetores g(022), g(0-22), g(0-2-2) e g(02-2) do Si. Determinação das variantes devidas às difrações duplas nos NCs de PbSe.

As orientações dos NCs são independentes dos tempos de recozimento realizados, pois estão presentes tanto na amostra recozida a 800 ℃ durante 1h, como nos recozimentos de 11h (Fig. 4.69). Além disso, observa-se que a intensidade da difração no eixo de zona PbSe{200} é consideravelmente maior em todos os casos.

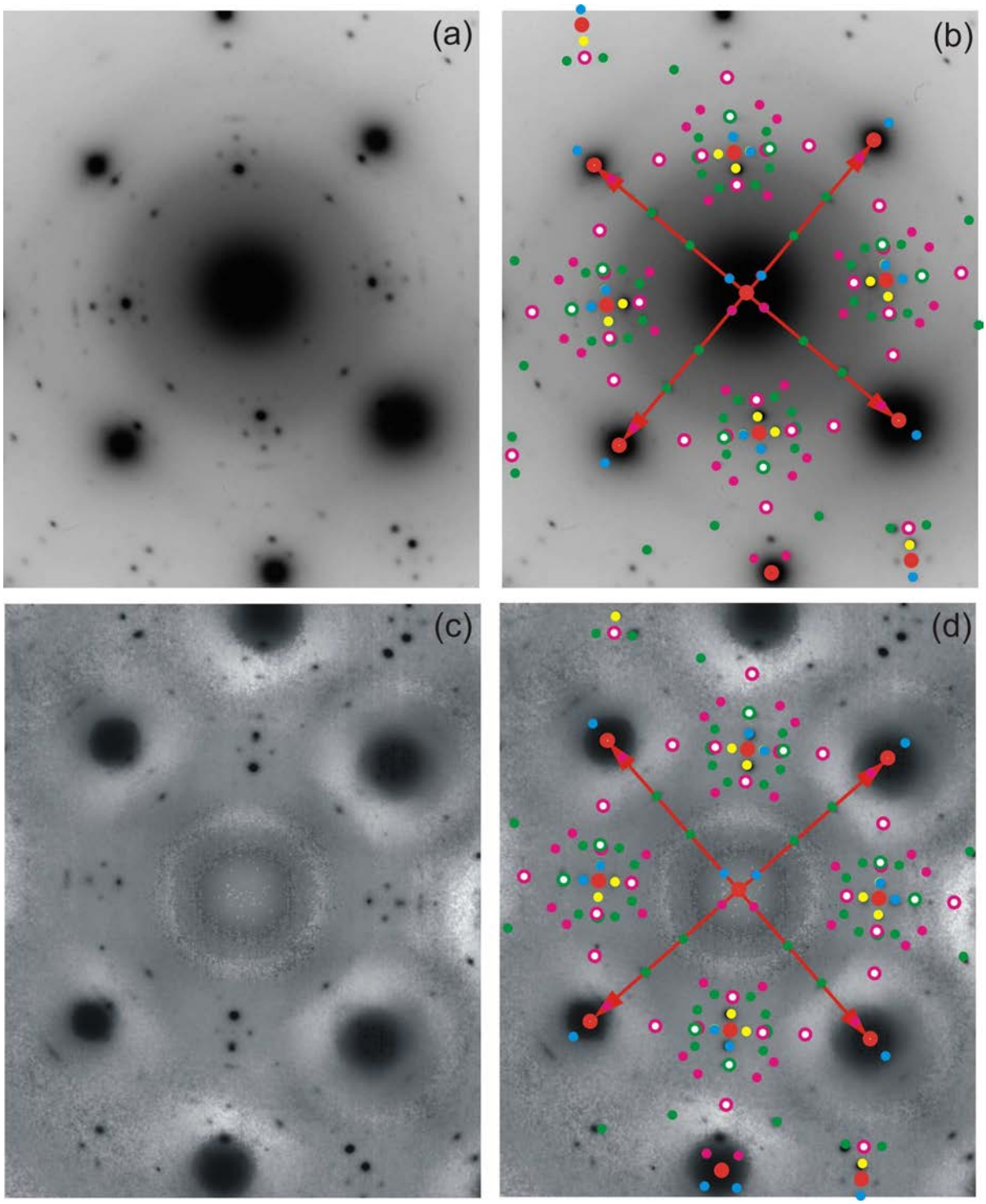


Fig. 4.69 – Em (b) e (d) sobreposição dos padrões de difração as imagens SAD das respectivas amostras (a) Pb(45;5)Se(45;5) 800℃ 1h (imagem orig inal) e (c) Pb(45;5)Se(45;5) 800℃ 11h (imagem equalizada localmente).

As orientações de um NC podem repercutir em distorções elásticas na matriz com conseqüente aumento da energia de deformação no sistema. As contribuições da energia de superfície e energia de deformação são fundamentais na configuração de menor energia, principalmente quanto ao quesito orientação do NC e tipo de

interface. Através dos valores de δ (Eq. (2.3)) é possível estimar o tipo de interface: coerente, incoerente ou semi-coerente.

Na Tab. 4.1 são apresentados os valores de δ para as famílias de planos do PbSe e Si paralelas nas orientações observadas nas imagens SAD. Os NCs na orientação PbSe<200>//Si<200> possuem as mesmas famílias de planos alinhadas, logo os valores de δ são os mesmos para qualquer eixo de zona cristalográfico, este é um caso isotrópico. A orientação PbSe<220>//Si<200> possui orientações com diferentes valores e sinais de δ. O mesmo ocorre com a família de orientações PbSe<111>// Si<200>, neste caso δ é muito menor na orientação PbSe<200>// Si<111>.

Tab. 4.1 – Valores de desalinhamento, δ, entre famílias de planos do Si e PbSe com mesma direção. Desalinhamentos observados nas diferentes orientações de NCs de PbSe.

		Si		
{hkl}		{200}	{220}	{111}
PbSe	d_{hkl}	2,717	1,92	3,135
{200}	3,065	0,128082	0,596354	-0,022329
{220}	2,167	-0,202429	0,128646	-0,308772
{111}	3,538	0,302172	0,842708	0,128549

Orientação PbSe(200)//Si(200)
Orientação PbSe(220)//Si(200)
Orientação PbSe(111)//Si(200)

É interessante notar que sempre existem planos que pertencem a família de orientações PbSe<220>//Si<220>, sendo que os demais casos de paralelismos são exclusivos. Além disso, as orientações PbSe{220}//Si{111} e PbSe{111}//Si{220} são pouco prováveis no padrão de difração devido ao grande desajuste desta orientação. Para o caso PbSe<200>//Si<200> todos planos PbSe{220} são paralelos aos planos Si{220} (quatro direções), o mesmo não ocorre para as demais orientações de NCs. Com base nas montagens das Figuras 4.60 e 4.64, observa-se apenas uma direção onde PbSe<220>//Si<220> ocorre.

4.5 Resumo dos resultados

Em resumo, as amostras como implantadas em Ti = 400 ℃ com apenas Pb e Se apresentam perdas durante implantação que dependem da energia e fluência. Existem indícios da formação de NCs de Pb nesse processo, o que é concluído pela redução da área das curvas RBS/C, baixa solubilidade no Si e temperatura de implantação. Porém, quando estas amostras são submetidas aos tratamentos RTA e recozimentos isotérmicos não apresentam perdas significativas, resultado da estabilização do Pb em forma de precipitados e provável ordenamento químico e/ou estrutural do Se. De outro modo, as amostras implantadas em temperatura ambiente não apresentam perdas significativas no processo de implantação, mas durante os tratamentos térmicos retém 20% de Pb e 80 % de Se.

As amostras como implantadas com Pb e Se apresentam maiores perdas do íon previamente implantado, o que desvia a relação estequiométrica ora para excesso de Se (Pb inicialmente implantado), ora para excesso de Pb (Se inicialmente implantado), as micrografias do SOI implantado em alta fluência revelam a presença de NCs nas amostras como implantadas. Os tratamentos RTA demonstram um comportamento similar para todos os casos experimentados (implantações no Si, SOI alta fluência, SOI baixa fluência, inicialmente implantadas com Pb ou inicialmente implantadas com Se). Os resultados dos tratamentos RTA apresentam perdas consideráveis das impurezas em T_{RTA} = 1000 ℃, onde também é observado maior recozimento de defeitos no Si e novamente maiores perdas de Pb do que de Se. As imagens TEM mostram uma evolução gradativa na formação de NCs na seqüencia de tratamentos T_{RTA} = 500, 750 e 1000 ℃ para as amostras implantadas no Si, sendo que em T_{RTA} = 1000 ℃ observa-se a formação de uma DTN característica, com grande quantidade de NCs de menor diâmetro e cauda alongada. A micrografia de alta resolução da amostra implantada em SOI com altas fluências, associada ao padrão FFT e simulação do padrão SAD do PbSe prova que existe formação de PbSe em T_{RTA} = 750 ℃.

Com base nesses resultados e na taxa de recozimento de defeitos no Si foi determinada a temperatura T_{REC} = 800 ℃. Os recozimentos foram realizados apenas nas amostras SOI implantadas com baixa fluência e demonstram a difusão e evaporação do Pb no tempo de 1h de tratamento. As DTNs nos diversos tempos de recozimento possuem forma característica com pequena variação do raio médio no

tempo, sendo que após 11h não são observadas mudanças composicionais e estruturais significativas. As micrografias demonstram a formação de NCs maiores no centro do filme de Si e dispersões de precipitados menores, muitas das vezes isolados em regiões aparentemente menos defeituosas. As amostras implantadas inicialmente com Pb apresentam ilhas na interface Si/SiO_2, o que não é observado nas amostras implantadas inicialmente com Se. Também é observada a presença de defeitos estendidos e deformações associadas aos NCs.

O padrão SAD em orientação aleatória prova que a maioria dos NCs são de PbSe e que existe uma multiplicidade de orientações dos NCs em relação ao Si. Também se observa uma pequena fração do conteúdo de Pb que não reagiu e formou NCs de Pb puro. As imagens SAD em posição de eixo de zona Si[100] demonstram que na verdade a maioria dos NCs de PbSe possuem orientações específicas em relação ao Si. A utilização de modelagem FFT nas imagens HRTEM, associada ao emprego de software de desenho paramétrico, permitiram determinar a quase totalidade das orientações dos NCs em relação à matriz. Além disso, foi possível mostrar as variantes e difrações duplas na imagem SAD. As orientações dos NCs indicam uma situação de equilíbrio termodinâmico observada em todos os tratamentos térmicos, sendo que a orientação co-planar PbSe<200>//Si<200> é predominante. Por fim, cada orientação possui desalinhamento característico, sendo constatada apenas uma posição de paralelismo comum em todas as orientações de NCs (nas famílias PbSe {220} // Si {220}) e inexistência de paralelismos entre os planos {111} e {220} devido ao alto desajuste desta interface.

A principal característica dos materiais nanoestruturados é a alta relação entre área de superfície e volume. Neste caso as transformações estruturais são afetadas principalmente pela minimização da energia de interface, que pode ocorrer pela diminuição da área de superfície ou pela mudança de orientação entre os planos do NC e da matriz. No caso em estudo existem orientações preferenciais que minimizam a energia livre do sistema, mas os diferentes valores de δ para cada orientação repercutem em diferentes energias de deformação no NC e na matriz.

O comportamento elástico do sistema PbSe/SOI é complexo. É necessário acrescentar que o coeficiente de dilatação térmica linear do PbSe é sete vezes maior que o do Si. E mais, os módulos de Young do PbSe nas direções dos planos principais são sempre menores em relação ao Si, chegando a ser mais que 5 vezes menor para as direções <111> (Anexo A1). O coeficiente elástico é anisotrópico em

ambos os materiais e as diferentes orientações repercutem em diferentes tensões internas e deformações para cada orientação. Isso pode afetar a energia elástica principalmente nos momentos onde há variação da temperatura do substrato (ao colocar e retirar do forno).

A formação de discordâncias é uma das formas cinéticamente mais prováveis de aliviar as tensões elásticas em uma interface coerente ou semi-coerente. Contudo, discordâncias aumentam a energia de superfície, pois diminuem o número de ligações químicas na interface. O componente de energia de superfície química também influencia nas formações microestruturais e depende das energias de ligação entre as espécies envolvidas.

No próximo capítulo os resultados apresentados são investigados perante o processo de implantação e as etapas de nucleação e crescimento nos tratamentos térmicos. Os conceitos da cinética como a migração de vacâncias, difusão e reação de formação do PbSe são argumentados em consonância com aspectos termodinâmicos como solubilidade, reatividade e energia de ligação no delineamento de prováveis mecanismos para a nucleação e difusão do Pb e Se no material implantado. Será argumentado que tais processos são afetados pela estrutura das interfaces NC/Si, campos de tensão e defeitos no material. A análise dos resultados torna aceitável presumir que as perdas observadas nas medidas RBS são conseqüência da própria reação de formação do PbSe no Si.

Capítulo 5

Discussão dos resultados

Os resultados serão discutidos separadamente para as amostras como implantadas e amostras tratadas termicamente. A análise do material após os tratamentos RTA e recozimentos isotérmicos serve de base para o estudo das fases de nucleação e crescimento. A reação de formação do PbSe é discutida com base em conceitos termodinâmicos e cinéticos, procurando-se elucidar como se formam a microestrutura dos sistemas estudados.

5.1 O processo de implantação em alta temperatura

Os resultados apresentados nas Figs. 4.1 e 4.2 mostram que existem perdas durante a implantação, mesmo para o caso de apenas um elemento. As perdas são maiores em altas doses, chegando a 35% para o Se no SOI e 30% para o Pb no Si.

O processo de implantação geralmente causa uma erosão ou pulverização da superfície da amostra (i.e. remoção de átomos da superfície) devido à cascata de colisões. Simulações utilizando o programa SRIM [25] indicam uma erosão de aproximadamente 3,5 átomos de Si para cada íon de Pb implantado a 45 keV. Para 140 keV o coeficiente de erosão é 4,5 átomos/íon. Nos substratos SOI, implantações de Pb em doses maiores causam a erosão de aproximadamente 3,5 nm de Si. Para as implantações de Se esta remoção é um pouco menor. As simulações do perfil implantado, apresentadas na Fig. 3.3, mostram que os átomos de Pb ou Se se localizam a profundidades maiores que 5 nm. Logo, pode-se concluir que o processo de erosão de superfície não afeta significativamente as perdas do material implantado.

A principal causa das perdas durante a implantação pode então ser atribuída ao processo de difusão auxiliada por irradiação (Irradiation-Enhanced Diffusion) [20]. Os deslocamentos dos átomos da matriz durante a cascata de colisões geralmente resultam numa grande quantidade de defeitos pontuais (vacâncias, átomos

intersticiais e pares vacância-intersticial). No caso de implantações a quente (T_i=400 ^oC), a mobilidade atômica é suficientemente alta para provocar uma rápida recombinação dos defeitos pontuais evitando a acumulação dos danos e, portanto, a amorfização da matriz. No entanto, devido às colisões atômicas, a concentração de defeitos tende a ser muito maior do que o esperado em regime de equilíbrio termodinâmico. Como a difusividade é proporcional à quantidade de defeitos no cristal, a implantação causa o aumento da difusão dos íons implantados e conseqüentemente às perdas por evaporação na superfície.

O caso das amostras implantadas em temperatura ambiente é distinto. A amorfização do Si desatrela a difusão da concentração de vacâncias e não são observadas perdas durante o processo de implantação, tanto que tais amostras são utilizadas como padrão de dose implantada.

O aumento da difusão durante implantação em T_i = 400 ℃ pode ser estimado com base na Eq. (5.1) [20], que determina a difusividade em cristais cúbicos de face centrada.

$$D = \frac{\Gamma d^2}{6}. \tag{5.1}$$

Nesta expressão Γ é a freqüência de saltos e d o parâmetro de rede do Si, por exemplo. Γ é dada pela seguinte equação

$$\Gamma = f_v C_v \Gamma_v \tag{5.2}$$

onde C_v é a concentração de vacâncias, Γ_v é a freqüência de saltos de vacâncias, proporcional a $\exp - E_m^v / k_B T_i$, onde E_m^v é a energia de migração de vacâncias, T_i = $673\ \mathrm{K}$ a temperatura de implantação e f_v é um fator de correlação (aproximadamente unitário).

Os parâmetros que mais influenciam na difusividade durante a implantação são C_v e T_i. Sob irradiação, o valor de E_m^v também tende a diminuir, acarretando um aumento da mobilidade atômica. Mas, em primeira ordem, o aumento da difusividade se deve principalmente ao aumento de C_v, decorrente da soma da concentração de equilíbrio a temperatura T_i - C_v^{Si} - mais a quantidade de vacâncias produzidas

durante a implantação, C_v^{imp}. A 400 ℃ (673 K) pode-se estimar $C_v^{Si} \approx 2{,}86 \times 10^4$ cm^{-3} [33]. Comparativamente, do ponto de vista puramente balístico, cada íon de Pb implantado no Si a 40 keV gera quase 1000 vacâncias (para o Se a 30 keV são aproximadamente 750 vacâncias/íon). No caso do Pb, uma dose de 1×10^{16} íons.cm^{-2}, distribuída em uma espessura de 70 nm (espessura do filme de Si do SOI), corresponde a $C_v^{imp} = 1{,}4 \times 10^{24}$ cm^{-3}. Este valor é bem maior que a própria concentração atômica do Si ($C_{Si} \approx 5{,}0 \times 10^{22}$ atm.cm^{-3}) mas deve-se ao fato de que as simulações baseadas no programa TRIM não consideram os efeitos de recombinação de defeitos. A concentração real de vacâncias é obviamente bem menor, mas pode-se intuir que certamente se trata de um valor muito superior ao de equilíbrio termodinâmico C_v^{Si}. Logo, o aumento na concentração de vacâncias associado à queda da energia de migração pelo fornecimento de energia cinética podem justificar plenamente as perdas de Pb ou Se observadas durante as implantações.

As medidas RBS/C das amostras como implantadas no Si revelam dois aspectos interessantes (Fig. 4.3):

1. As áreas menores do espectro canalizado indicam que parte do Pb implantado está localizados em posições coerentes com a estrutura cristalina do Si. Isto significa que os átomos de Pb podem estar localizados em sítios substitucionais ou em NCs de Pb epitaxiais com a estrutura do Si.

2. Maior porcentagem canalizada do Pb nos espectros obtidos da amostra implantada em ordem crescente de energia. Isto significa que as colisões auxiliam no reposicionamento dos átomos de Pb em posições da rede ou na formação de NCs epitaxiais e/ou na reconstrução de defeitos no Si.

Os espectros RBS/C das amostras de Si implantadas com Se mostraram uma menor fração canalizada, como pode ser observado na Fig. 4.4. A zona do espectro correspondente à camada implantada no Si é semelhante à observada no espectro da amostra implantada com Pb em ordem decrescente de energia.

Em resumo, todos os espectros canalizados apresentam quedas nas contagens da curva do Si, demonstrando que a matriz mantém sua estrutura cristalina. Isso também ocorre nas zonas de superfície correspondentes à camada implantada, porém com menor grau de canalização, atestando a existência de defeitos. A zona defeituosa, mais próxima da superfície é reconstruída por irradiação nas implantações em ordem crescente de energia, parte do Pb ali contido difunde

para fora da amostra diminuindo ainda mais o espalhamento dos íons He^+ no experimento RBS/C.

As maiores porcentagens canalizadas das áreas correspondentes ao retroespalhamento no Pb demonstram o posicionamento coerente destes átomos no substrato de Si. A baixa solubilidade do Pb no Si, o tempo e a temperatura de implantação tornam provável que parcela do Pb forme núcleos ou aglomerados. Durante o resfriamento da amostra o Pb cristaliza, formando NCs orientados mais susceptíveis à canalização. Durante a implantação os núcleos de Pb estão na fase líquida, mas são mais estáveis a difusão que o Pb substitucional e são retidos na matriz de Si.

Obviamente, nas amostras co-implantadas com Pb e Se, durante as implantações do segundo íon, ocorrem os mesmos fenômenos observados na implantação de apenas um íon. Tanto os átomos implantados como os pré-implantados sofrem difusão auxiliada por irradiação. Porém, no caso da implantação do segundo elemento deve-se considerar que o elemento pré-implantado sofre duas vezes este efeito. As perdas de Pb após implantação de Se no SOI chegam a ≈40% (Tab. 4.3), o que altera a relação estequiométrica do sistema. Em conseqüência, os átomos previamente implantados sempre possuem menor fração molar (Tab. 4.4). Em comparação com as amostras implantadas no Si, as maiores perdas no SOI devem-se ao R_p mais próximo da superfície e ausência de platô de concentrações.

A corrente de implantação também influencia a retenção de átomos durante a implantação. Deve ser esclarecido que as maiores perdas pelo aumento da corrente de implantação (amostra Se(30;5)Pb(45;5), Fig. 4.5) não são devidas ao aumento da temperatura do substrato. A temperatura de implantação foi sempre mantida em 400 ℃. O aquecimento causado pelas maiores correntes de implantação foi compensado por um menor fornecimento de energia para aquecimento da câmara. O tempo de implantação do Se em menor corrente é quase quatro vezes maior do que a amostra implantada com maior corrente. A amostra implantada com corrente mais alta apresentou 15% a mais de perdas de Se que a de menor corrente. Para o experimento realizado na amostra SOI implantada com apenas Se, a corrente de implantação influenciou mais nas perdas que o tempo de implantação em T_i = 400 ℃. Maiores discussões sobre a influência da corrente necessitariam de experimentos específicos. Aqui fica registrada a ocorrência deste fenômeno, pois tal

informação pode ser importante para implantações em diferentes temperaturas e correntes.

Durante a implantação do segundo elemento (Se) há formação de NCs (PbSe). A micrografia apresentada na Fig. 4.6 atesta a formação de núcleos cristalinos durante o processo de implantação. Além disso, a imagem apresenta regiões claras em torno de alguns NCs, a origem destas zonas mais claras pode estar relacionada tanto a contraste de difração como de fase, sugerindo alguma modificação na estrutura e/ou composição da matriz.

O estudo da reação de formação do PbSe durante implantação iônica merece um trabalho a parte, o comportamento pode ser totalmente distinto quando mudada a ordem de implantação, principalmente na suposição da formação de núcleos de Pb durante a implantação. Em T_i = 400 ℃ o Pb esta na fase líquida e a reação de formação do PbSe forma uma fase sólida. No Si supersaturado de Se, que aparentemente não forma núcleos, o comportamento seria completamente distinto se a reação de formação do PbSe for mais rápida que a taxa de nucleação do Pb.

5.2 Síntese de NCs de PbSe em Si

Numa primeira aproximação, a discussão sobre a síntese de nanocristais de PbSe em substratos de Si será feita distinguindo o tipo de substrato (SOI ou Si). O substrato como implantado é composto por átomos de Pb e Se dispersos na matriz ou de NCs, que podem ser tanto de Pb como PbSe e grande quantidade de defeitos (vacâncias, intersticiais, substitucionais e defeitos estendidos). Contudo, o Si mantém sua estrutura mono-cristalina, o que é comprovado pelas medidas de canalização. O material como implantado é metaestável. Após os tratamentos térmicos notam-se mudanças composicionais e estruturais, como difusão e evaporação dos elementos implantados e formação de grande quantidade de NCs de PbSe. Uma parcela destes NCs tem orientação aleatória, conforme ilustrado no padrão SAD da Fig. 4.52, mas a maioria possui orientações epitaxiais específicas (Fig. 4.68).

Nesta seção o comportamento termodinâmico e cinético do sistema PbSe/Si é qualitativamente discutido. O cenário demonstrado pelos resultados das medidas de RBS e RBS/C pode se resumido como:

- Ausência de perdas nas amostras implantadas com apenas Pb ou apenas Se (T_i = 400 ℃). Isso vale para os tratamentos RTA e rec ozimentos isotérmicos, inclusive para tratamentos em T_{RTA} = 1000 ℃ em diferentes substratos e doses implantadas (Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 (a)).
- Perdas significativas de Se e Pb (Se = 20% e Pb = 80%) no tratamento térmico de amostras SOI implantadas em temperatura ambiente (Fig. 4.9 (b) e Tab. 4.5).
- Nas amostras SOI implantadas com apenas Se (T_i = 400 ℃), a quantidade retida é cinco ordens de grandeza maior que o limite de solubilidade do Se no Si. Não há indicação de formação de NCs, identifica-se apenas a estrutura cristalina do Si (Fig. 4.10 e 4.11).
- Nos tratamentos RTA das amostras co-implantadas com Pb e Se, perdas significativas ocorrem para T_{RTA} = 1000 ℃. Isso vale para todas as condições de implantação (substrato Si e SOI, alta e baixa fluência, diferente ordem de implantação: primeiro Pb ou primeiro Se). As perdas são menores para as amostras implantadas primeiro com Pb no SOI, no caso de baixas fluências. As perdas são maiores para as amostras implantadas primeiro com Se no SOI, também para o caso de baixa fluência (Figuras 4.14 (a), 4.21 (a), 4.28 (a), 4.32 (a) e 4.34).
- Nos tratamentos isotérmicos, a retenção de átomos implantados é estabilizada após 10 h de tratamentos térmicos. Grande parte do Pb se perde na primeira hora de recozimento (Fig. 4.36).
- Todas as medidas RBS apresentam maiores perdas de Pb do que Se após tratamentos térmicos.
- A estrutura cristalina do Si é mantida em todos os casos de implantação, mas com muitos defeitos nas amostras como implantadas (Figuras 4.12 (b), 4.19 (b), 4.26 (b), 4.30 (b) e 4.35 (b).
- Há recozimento de defeitos no tratamento a T_{RTA} = 1000 ℃. O recozimento é mais gradual nas amostras implantadas primeiro com Se. Há recozimento de

defeitos em 1h nos tratamentos isotérmicos a T_{REC} = 800 ℃ (Figuras 4.12 (b), 4.19 (b), 4.26 (b), 4.30 (b) e 4.35 (b)).

- Parcela de átomos de Pb e Se encontram-se em sítios coerentes com os da rede do Si, independentemente da temperatura dos tratamentos térmicos. Esse efeito é menos evidente dos tratamentos RTA de amostras implantadas inicialmente com Se, e mais evidente nos tratamentos isotérmicos a partir de uma hora de recozimento (Figuras 4.13, 4.20, 4.27, 4.31, 4.36).

As observações via TEM demonstram as seguintes características gerais:

- Presença de NCs nas amostras como implantadas (Fig. 4.6), porém em pouca quantidade.
- Aumento da quantidade de NCs e progressivo recozimento de defeitos nas seqüências de tratamentos com temperaturas T_{RTA} = 500, 750 e 1000 ℃. Para T_{RTA} = 1000℃ há presença de grande quantidade de NCs e considerável recozimento de defeitos (Fig. 4.16).
- Presença de discordâncias, geralmente iniciando ou terminando nos NCs ou nas interfaces dos filmes (Fig. 4.18 (a), 4.41 (c), 4.41 (d), 4.46, 4.47 e 4.48).
- Há maior densidade de NCs nos casos de tratamentos isotérmicos de 1 e 5h (Fig. 4.39)
- Observa-se nanocavidades associadas aos NCs a partir de 1h de recozimento isotérmico (Fig. 4.39 e 4.41 (d)).
- Ocorre formação de ilhas na interface Si/SiO_2 do SOI, apenas para as amostras implantadas inicialmente com Pb (Fig. 4.39, 4.43 e 4.44).
- Observam-se danos na matriz de Si em torno dos NCs (Fig. 4.18 (b), 4.46).
- As DTN apresentam uma grande quantidade de NCs menores (Fig. 4.17, 4.40 (a) e 4.49).
- Há pouca variação do raio médio dos NCs com o tempo (Fig. 4.40 (b)).
- A maioria dos NCs são de PbSe e possuem orientações específicas em relação à matriz de Si (Fig. 4.25, 4.41 (a), 4.50 até 4.69).

Antes de aprofundar as discussões sobre a síntese dos NCs de PbSe parece interessante realizar as seguintes indagações: i) porque o sistema como-implantado é um material afastado do equilíbrio termodinâmico? ii) porque as perdas de Pb são quatro vezes maiores do que as perdas de Se nos materiais implantados com apenas um elemento e a temperatura ambiente? iii) porque as implantações com apenas um elemento não apresentam perdas durante os tratamentos térmicos? iv) porque as implantações sequenciais sempre exibem perdas, sendo as do Pb maiores que as do Se? Para responder a essas questões parece necessário identificar primeiro quais são as diferenças entre os sistemas Pb-Si, Se-Si, Pb-Se e Pb-Se-Si.

5.2.1 Os sistemas binários Pb-Si, Se-Si e Pb-Se

O Si forma compostos com a maioria dos elementos da tabela periódica. As exceções são alguns elementos dos grupos 11, 12, 13, 14, 15 (que são elementos com pouca diferença de valência em relação ao Si – ver Fig. 5.1). Os compostos com Si possuem alto ponto de fusão, demonstrando a formação de ligações químicas de alta energia. Para o Pb, sistemas binários com elementos de natureza tipicamente metálica e semi-metálica apresentam baixa ou muito baixa solubilidade do Pb até 600 ℃ (e.g. Cr, Nb, Mo, W). Além disso, o Pb apresenta alta solubilidade nas misturas com Zn, Cd, In, Hg, Tl, Sn e Bi e forma misturas com pontos eutéticos de baixa temperatura e líquidos homogêneos em temperaturas moderadas. Nesses casos o Pb é considerado um solvente metálico. O Pb elementar é metálico com estrutura CFC, mas forma ligações direcionais com metais muito eletropositivos, o que não é o caso do Si e Se. Os diagramas com base no número de Mendeleev[§] [34] demonstram que tanto o Si como o Se possuem afastamento de miscibilidade em misturas com o Pb no estado líquido. Isto é observado nos diagramas de fase Pb-Si, Pb-Al, Pb-Ge, Pb-Se e metais de transição externa (ver Anexo A3). A mistura Pb-Si possui um diagrama de fase com grande afastamento de solubilidade em

[§] O número de Mendeleev, M, parte dos elementos menos eletronegativos He 1, Ne 2, … e termina com os mais eletronegativos… N 100, O 101, F 102 até o H 103. O significado químico deste número pode ser entendido pela sua relação com a tabela periódica. A utilização de mapas correlacionando os elementos pelo parâmetro M_A/M_B permite avaliar o comportamento de diversos sistemas binários.

qualquer composição, já a mistura Pb-Se apresenta a formação de apenas um composto, o PbSe, que é altamente estável devido a sua alta temperatura de fusão, T_f=1079 ^oC. A natureza das ligações químicas do PbSe podem ser consideradas como um híbrido covalente-iônico. Chama atenção o fato do PbSe ser semicondutor, mas possuir estrutura cristalina típica de sais iônicos (estrutura do NaCl, ver Anexo A2). A Fig. 5.1 apresenta diagramas mapeando a formação de compostos binários do Si, Pb e Se.

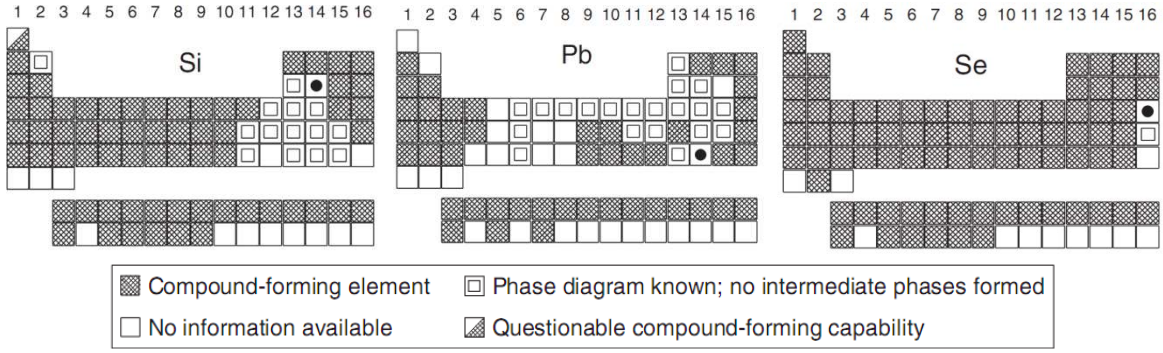


Fig. 5.1 – Diagrama de ligas e compostos binários formados com o Si, Pb e Se. Ref. [34].

Por outro lado, quase todos elementos da tabela periódica (excluindo o Te) formam compostos com o Se, indicando a alta reatividade química deste elemento. Seu caráter inter-metálico se deve ao alto número de coordenação e à natureza iônico-covalente de suas estruturas. Logo, a possibilidade de ordenamento químico do Se no Si não pode ser descartada no processo de síntese dos NCs. Muitos sistemas formados com o Se e Si apresentam dois afastamentos de miscibilidade no estado líquido, um em cada lado de um composto intermediário. Nestes sistemas, três diferentes fases líquidas podem ser identificadas, duas fases terminais que incluem como limite a composição dos elementos puros (Se e Pb por exemplo), bem como uma fase intermediária. Esse comportamento é explicado pela mudança no tipo de ligação em função da composição: ligação covalente para o elemento molecular em um lado do diagrama, metálico no outro lado e iônico-covalente na situação intermediária [34].

Portanto, parece razoável considerar que as perdas e os processos de síntese de NCs possam ser discutidos em termos das reatividades químicas e das propriedades específicas de cada sistema elemento-matriz.

O sistema Pb-Si

O diagrama de fases do sistema Pb-Si está reproduzido na Fig. 5.2. O sistema se caracteriza pela formação de misturas com duas fases líquidas e miscibilidade praticamente nula na fase sólida.

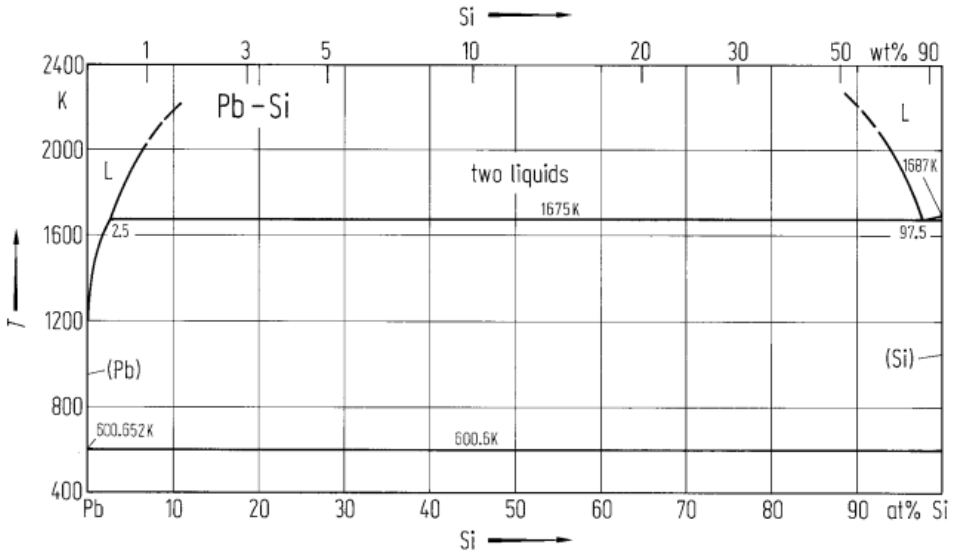


Fig. 5.2 – Diagrama de fase Pb-Si. Ref. [35].

Os resultados das medidas RBS das amostras de Si e SOI implantadas apenas com Pb (T_i = 400 ℃) indicam que praticamente não existem perdas após tratamentos RTA e recozimentos a T_{REC} = 800 ℃ (Fig. 4.7 (a) 4.8 (a)). De outro modo, nas implantações em temperatura ambiente no SOI ocorrem perdas de até 80% de Pb. Para baixas temperaturas de implantação (T_i<400 ^oC), onde ocorre amorfização do Si, as perdas podem ser interpretadas como decorrentes do processo de recristalização epitaxial da matriz, que ocorre de forma rápida para temperaturas T>450 ^oC. Por ser praticamente insolúvel no Si cristalino, os átomos de Pb segregam para a fase amorfa e, numa linguagem simples, a frente de recristalização pode “empurrar” os átomos de Pb para a superfície. Este fenômeno já foi documentado para vários elementos e estudado em detalhes pelo grupo de Porto Alegre para o caso do Fe em Si [36].

Para implantações em temperaturas que evitam a amorfização, não se detectam perdas. Considerando que os átomos de Pb são praticamente insolúveis na matriz de Si, espera-se que ocorram segregações e formação de partículas de Pb

metálico (provavelmente na fase líquida durante a implantação). Tais segregações irão ocorrer preferencialmente em defeitos de rede, pois são sítios preferenciais de nucleação heterogênea. Para uma fluência implantada de 5 x 10^{15} íons/cm^2, com átomos de Pb distribuídos numa faixa de aproximadamente 70 nm, a concentração de Pb atinge ≈7,1 x 10^{20} atom/cm^3, valor que corresponde a uma fração atômica X_{Pb} ≈ 0,014 ou a 1,4%, que é uma concentração elevada. Assim, considerando a baixa solubilidade do Pb no Si, a retenção de Pb se dá na forma de precipitados.

Podemos concluir que, para o sistema Pb-Si, as grandes perdas de Pb observadas nas implantações em amostras mantidas a temperatura ambiente decorrem do processo de recristalização. A retenção observada em amostras implantadas a T_i=400 ^oC ocorre pela formação de precipitados. A formação de NCs de Pb em matriz de Si, através da implantação de Pb, já foi estudada anteriormente (refs [37, 38]). Estes estudos mostram que o Pb tende a formar precipitados que apresentam uma forma facetada, com interfaces coerentes com a rede do Si e de tamanho maior em contornos de grãos. A formação de NCs de Pb orientados epitaxialmente no Si explica porque as medidas de RBS/C apresentam um abaixamento no sinal do Pb na situação de feixe alinhado com o eixo cristalino [001] do Si.

O sistema Se-Si

Os resultados obtidos das medidas RBS e imagens TEM mostram que existe maior retenção de Se do que Pb em todos os tratamentos térmicos. As amostras implantadas em temperatura ambiente apresentaram perdas de apenas 20% de Se pela ação da frente de recristalização, ao contrário do Pb, com perdas de até 80%.

Estes fatores sugerem um comportamento muito distinto entre o Se e o Pb no Si. O diagrama de fases do sistema Se-Si está reproduzido na Fig. 5.3(a). Este diagrama sugere que o Se é praticamente insolúvel no Si, mas tende a formar compostos de SeSi e Se_2Si. Contudo, estudos mais detalhados [30] mostram que, para Se implantado, existe certa solubilidade como ilustrada na Fig. 5.3(b).

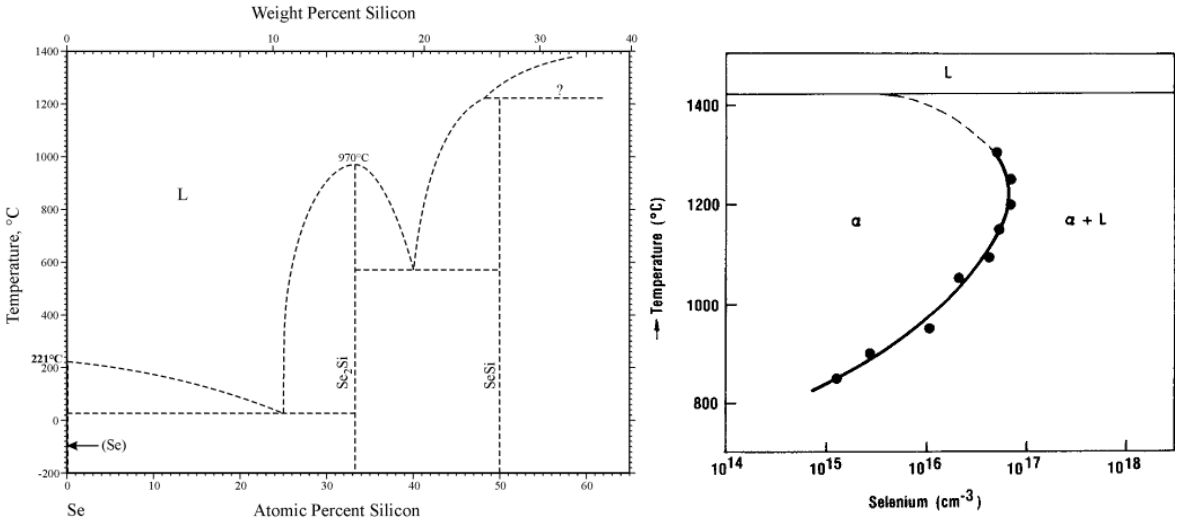


Fig. 5.3 – (a) Diagrama de fase Se-Si [40]. (b) Solubilidade do Se e linha *solidus* na extremidade do Si no sistema Si-Se [30].

A solubilidade máxima é de ≈1.5 x 10^{-4} at.%, que é muito inferior à concentração implantada. Isto significa que o Se implantado tende a segregar formando precipitados ou se aglomerando (na forma de complexos) em defeitos e/ou interfaces. Neste trabalho foi observado que o Se é retido (como comprovado por RBS e EDS), e não se observa por TEM fase precipitada. De todos os resultados experimentais, análises TEM de alta resolução e SAD, não foram observados padrões correspondentes às estruturas compostas de Si-Se, apenas a estrutura cristalina do Si. Portanto, cabe questionar onde e como se encontra o Se retido. A resposta dessa pergunta não é simples. Parece não haver consenso quanto ao diagrama de fases Se-Si. Por exemplo, o Anexo A5 mostra que existem dois diagramas de fase diferentes, também são documentados diferentes valores de entalpia de formação dos compostos [39].

Em estudos de sistemas binários sintetizados via fusão, o sistema Se-Si é muitas vezes entendido como um polímero inorgânico, pois pode formar estruturas amorfas com ordenamento em distâncias médias, tal ordenamento é atribuído à formação de cadeias entre vértices e arestas de estruturas tetraédricas $Si(Se_4)_{1/2}$ [46, 47, 48], as cadeias seriam formadas por ligações de van der Walls entre os átomos de Si e Se. Na Ref. [49] é reforçada a possibilidade de uma reação reversível $Si_2Se_3 \leftrightarrow SiSe_2 + SeSi$, o que concorda com o diagrama de fase Se-Si de [40] (ponto eutético na composição X_{Se} = 0,4). Na Ref. [50] há a interpretação do diagrama de fases apresentado em [40], afirmado que a estrutura de sistemas Se-Si

amorfos pode ser ainda mais complexa, com composições que variam de $SiSe_2$ até Si_2Se_3 e o $SiSe_2$ seria formado por cadeias lineares de tetraedros $SiSe_4$, conclusão obtida em comparação com o espectro Raman do $SiBr_4$. Por fim, a Ref. [51] apresenta simulações de dinâmica molecular, onde a estrutura do $SiSe_2$ amorfa é composta por ligações cruzadas de vértices e emparelhamentos de arestas de unidades $SiSe_4$. O comportamento do sistema Se-Si sofre notória influência do ordenamento estrutural em longas distâncias, em detrimento do ordenamento químico.

Cabe afirmar que o comportamento de uma mistura Se-Si produzida por implantação iônica é totalmente distinto ao de uma mistura fundida. A implantação a quente permite alocar átomos de Se na estrutura cristalina do Si, processo muito distinto do resfriamento de uma mistura fundida. Na Ref. [52] a difusividade do Se implantado em baixas doses e alta energia (5×10^{10} íons/cm^2, 800 keV) foi determinada por recozimentos em fluxo de nitrogênio nas temperaturas de 600 e 700 ℃, o valor obtido foi de 2×10^{-13} cm^2/s, os autores classificaram o Se como um difusor rápido no Si. Na Ref. [30] a solubilidade (Fig. 5.3) e difusividade ($2{,}47\exp(-2{,}84\ eV/kT)$) do Se em Si nas faixas de 850-1300 ℃ e 800-1250 ℃ foram determinadas por recozimentos em atmosfera de Se. Os autores afirmam que a difusividade apontada na Ref. [53] (muito maior que $4{,}9 \times 10^{-15}$ cm^2/s calculada para 700 ℃ [30]) deve-se ao processo de implantação iônica, onde uma larga fração de Se assume posições intersticiais e há aumento da desordem resultante da implantação. Contudo, a solubilidade do Se no Si é baixa.

O comportamento do Se implantado em matrizes cristalinas de Si pode ser ainda mais complexo. Cálculos *ab initio* [53] demonstram que o S, Se e Te podem formar dímeros no Si. Tais dímeros são caracterizados por átomos adjacentes alocados substitucionalmente (Fig. 5.4 (a)). Nestas estruturas não existe ligação química entre os átomos de Se, apenas ligações Se-Si de maior energia que as ligações Se-Se. Ou seja, os dímeros ordenam-se aos pares em função de requisitos estruturais do Si e químicos. Nos dímeros Se_2, os átomos de Se formam ligações com três átomos de Si, que são deslocados nas direções <111>. Segundo os autores, a formação destas estruturas representa uma situação de menor energia que a de um átomo de Se isolado, onde ocorre maior deformação da estrutura do Si. No mesmo contexto, maiores concentrações de Se repercutem na formação de complexos Se_3, Se_4, Se_5 e Se_6 [54, 53, 31]. O caso Se_6 caracteriza um centro neutro

altamente estável, que exige maiores energias para formação (2,0 eV), não foram reportados complexos com mais de 6 átomos de Se. A Fig. 5.4 (b) mostra a configuração de um complexo Se_6 em forma de anel.

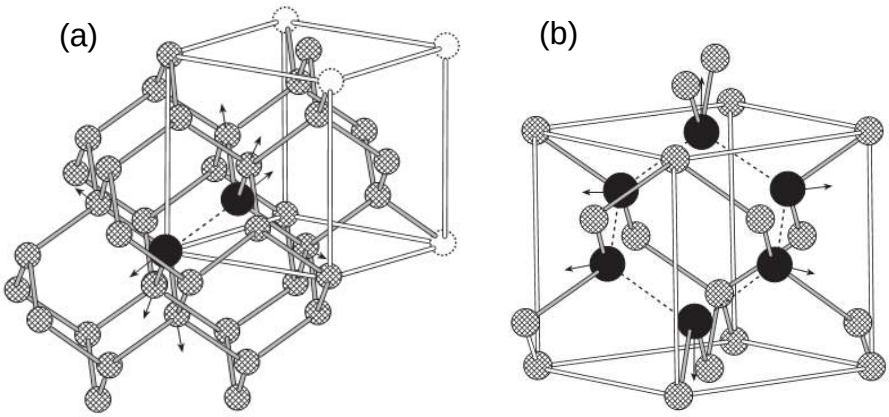


Fig. 5.4 – Átomos de Se substitucionais no Si_{cr} em forma de (a) dímero Se_2 e (b) complexo Se_6. As setas denotam o sentido do deslocamento dos átomos. Ref. [53].

Com base nos resultados deste estudo podemos concluir que é altamente provável que parcela do Se esteja incorporado na matriz de Si formando pequenos complexos ou aglomerados.

O sistema Pb-Se

O sistema Pb-Se puro não foi estudado neste trabalho. O que foi estudado é a síntese de PbSe em matriz de Si. Porém, nesta seção introduzimos algumas características do PbSe para subsidiar as discussões. A Fig. 5.5 mostra o diagrama de fases do sistema Pb-Se, que apresenta a formação de apenas um composto, o PbSe, com alto ponto de fusão.

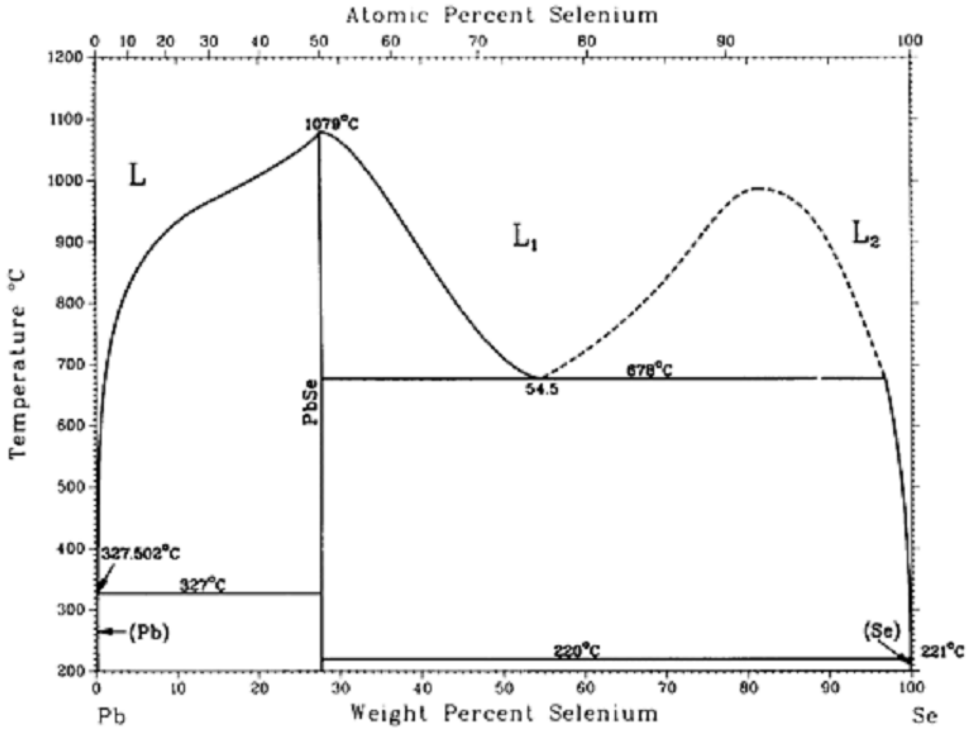


Fig. 5.5 – Diagrama de fase Pb-Se. Ref. [45].

O diagrama apresenta a formação de líquidos imiscíveis em temperaturas elevadas, devido aos diferentes tipos de ligação dos elementos em estado puro, metálico para o Pb e covalente para o Se. O composto PbSe possui alta estabilidade, denotada pelo seu alto ponto de fusão, 1079 ℃. A entalpia de formação deste composto é relativamente baixa, - 98,5 kJ/mol, reação de formação altamente exotérmica. Suas ligações são de caracter covalente-iônico [55 a 56].

5.2.2 Síntese de NCs de PbSe em Si

Os resultados deste trabalho mostram que ocorre a formação do composto PbSe na forma de nanocristais através da técnica de implantação em matriz de Si. A reação de formação do PbSe parece preponderar sobre as reações de formação de Pb puro, Se puro e outros compostos. É interessante notar que, nos recozimentos isotérmicos, os NCs de PbSe são sintetizados em temperatura inferior ao seu ponto fusão (1079 ℃), mas superior ao ponto de fusão do Se (221 ℃) e Pb (327 ℃). Na discussão a seguir, a formação dos NCs de PbSe será tratada como um processo termicamente ativado, ou seja, serão enfatizados os aspectos termodinâmicos e estruturais da formação desses nanocristais. Trata-se da forma e da dispersão em

tamanho dos precipitados, que serão discutidos em função das características de interfaces (associada à energia de superfície) e orientação do NC na matriz.

Os experimentos de recozimento com RTA mostraram que ocorre formação da fase PbSe já a 750 ^{o}C. Em 1000 ℃ os precipitados são maiores e podem s er melhor identificados, caso onde também é observado o recozimento de defeitos no Si. Este processo também implica em perda dos elementos implantados.

Como primeiro ponto de discussão será tratado o processo de nucleação em termos da estrutura das interfaces. Este estudo foi mais detalhado nas amostras recozidas em forno convencional e dois casos característicos podem ser identificados:

i. NC com interfaces coerentes, incoerentes e semi-coerentes

Um NC com interfaces coerentes e semi-coerentes está ilustrado na Fig. 5.6 e exemplifica como muitos NCs se orientam na matriz de Si. As interfaces observadas mais claramente são co-planares com planos {200} e {220} (i. e. PbSe(200)//Si(200) - mesma orientação de planos NC-matriz, caso ilustrado na Fig. 4.56).

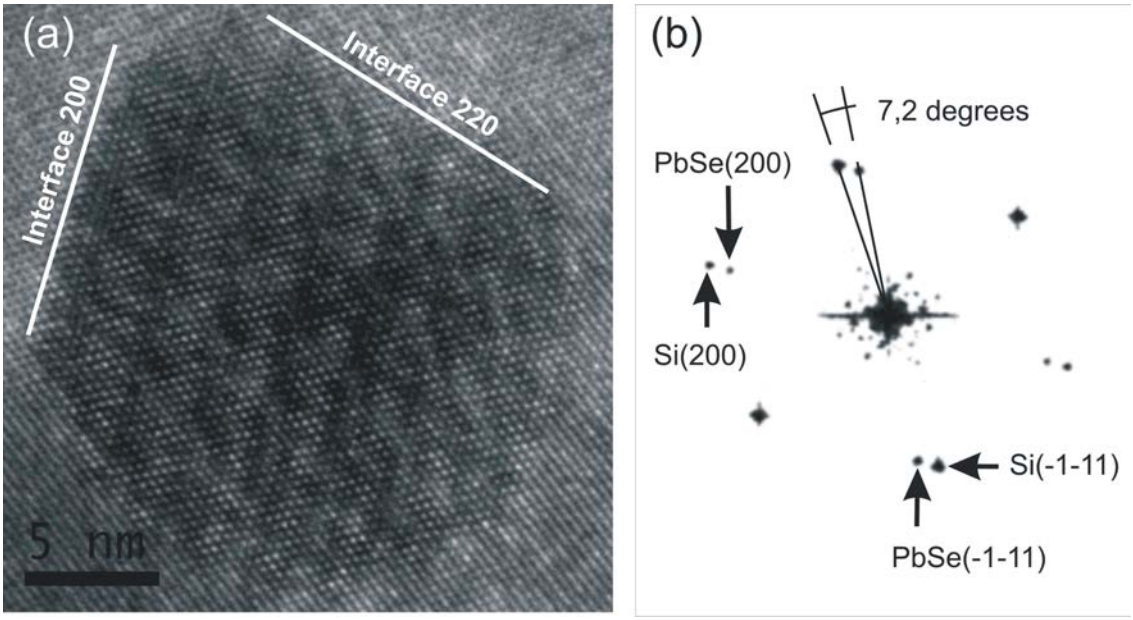


Fig. 5.6 – (a) NC de PbSe. (b) FFT editada da imagem (a), presença de cisalhamento e compressão do NC. Amostra Pb(45;5)Se(30;5) 800°5h.

A Fig. 5.7 mostra a FFT inversa da Fig. 5.6 (b). Esta análise mostra a formação de discordâncias e deformações elásticas na região de interface. Nas

interfaces tipo 220 se observa um caráter semi-coerente com formação de um conjunto de discordâncias regularmente espaçadas. O valor do desajuste de espaçamento de rede (Eq. (2.2)) entre as estruturas do Si e PbSe é $\delta \approx 0{,}128$ (Tab. 4.1). Com esse desajuste é previsto uma distância D entre discordâncias de

$$D \times \delta \cong d_{PbSe}^{hkl} \tag{5.1}$$

onde $d_{PbSe}^{200} \approx 0{,}3\,nm$, que satisfaz o valor medido de $D = 2{,}47\,nm$ (ver Fig. 5.7 (a)). A interface 200 (Fig. 5.7 (b)) se mostra coerente, ou seja, não apresenta discordâncias, apenas deformação elástica entre os planos PbSe(111) e Si(111). Levando em conta os parâmetros de rede dos planos (111) do PbSe e do Si massivos, a Eq. (5.1) indica que deveria haver discordâncias afastadas na distância $D \approx 2{,}76\,nm$. O fato de não se observar discordâncias pode indicar que o sistema está deformado plasticamente (isto também é sugerido pela defasagem angular de 7,2 ° - ver Fig. 5.6(b)).

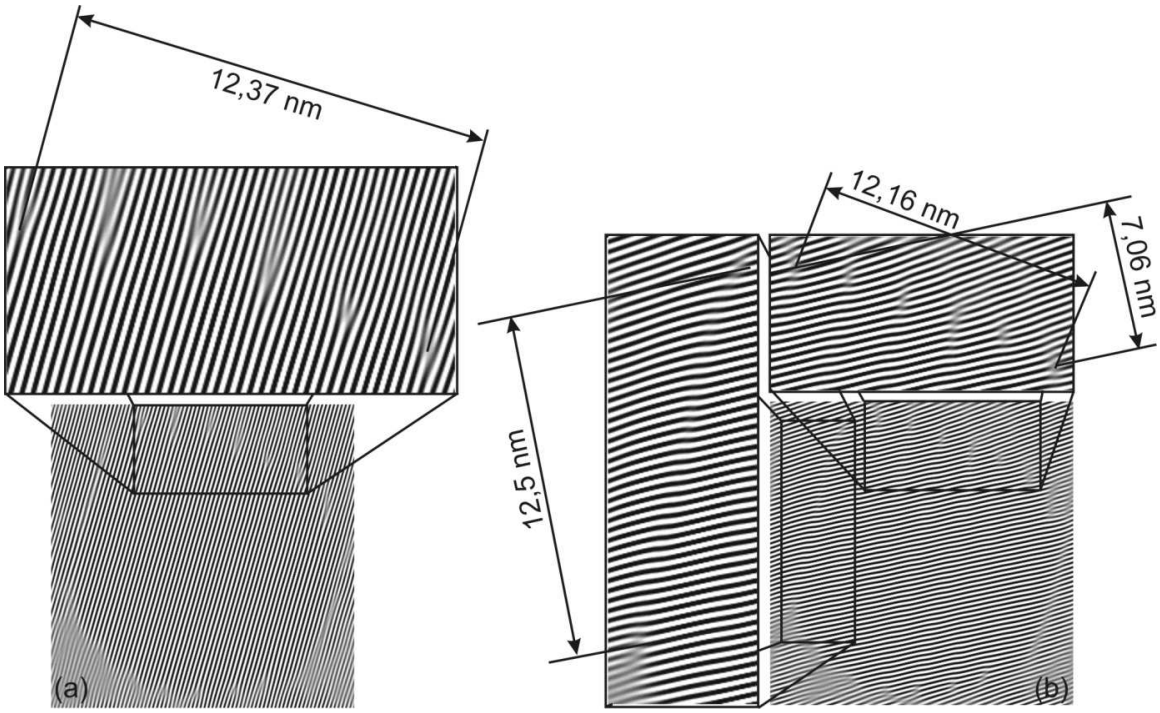


Fig. 5.7 – IFFT dos planos do NC da Fig. 5.6, (a) planos PbSe{200} e Si{200}, (b) planos PbSe{111} e Si{111}. Detalhes mostram a presença de discordâncias características de interface semi-coerente na direção Si[220] (inerface 220 na Fig. 5.6) e interface coerente na direção Si[200] (interface 200 na Fig. 5.6).

A grande diferença entre volumes atômicos do PbSe e Si (≈44%) implica no aumento da energia elástica, com deformações elásticas e plásticas tanto na matriz como na partícula de PbSe. Em caráter massivo, o PbSe possui menor rigidez elástica que o Si. O comportamento elástico do sistema em estudo é complexo, pois tanto o Si como o PbSe massivos possuem Módulo de Young anisotrópico [57, 65] (ver tabela em Anexo A1). As diferentes orientações dos NCs em relação ao Si correspondem a diferentes campos de tensão e energias de deformação elásticas tanto no NCs como na matriz (Figs. 4.18 (b), 4.46 (a) e (b)). A Tab. 4.1 resume os valores de desajuste para várias relações de orientação NC/Matriz. Nas interfaces PbSe(200)//Si(111) o valor de $\delta \approx 0{,}02$ é pequeno, podendo resultar em interfaces coerentes. Já as interfaces PbSe(111)//Si(200) o valor $\delta \approx 0{,}30$ é grande, podendo gerar interfaces incoerentes. Em muitos precipitados foi observado haver ambos os tipos de interface. Logo, a energia total de interface possui diferentes contribuições (química e elástica). A maioria dos NCs possui orientação coincidente PbSe{200}//Si{200} (Fig. 4.56), mas existem mais duas orientações de NCs (PbSe{220}//Si{200}, Fig. 4.59 e PbSe{111}//Si{200}, Figs. 4.63 e 4.65), cada uma com quatro variantes devidas à simetria cúbica do Si. Conforme a Tab. 4.1, o desajuste para a orientação PbSe{100}//Si{100} é o mesmo em todas interfaces ($\delta = 0{,}128$). Nas demais orientações observam-se valores diferentes de desajuste para cada par de planos que compõem as interfaces PbSe/Si. Em tese, valores de $\delta > 0{,}25$ causam interfaces incoerentes, com alta energia devido ao grande número de ligações rompidas. Por exemplo, no caso da orientação PbSe{111}//Si{100} são observados os casos PbSe(200)//Si(111) ➔ $\delta = -0{,}022$ que teoricamente possui interface coerente com apenas energia de superfície química, PbSe(111)//Si(200) ➔ $\delta = 0{,}302$ com interface incoerente de alta energia devido ao rompimento de ligações e PbSe(220)//Si(220) ➔ $\delta = 0{,}128$, com interface semi-coerente, isto é, energia de interface química, elástica e poucas ligações rompidas em discordâncias. Em média a energia das interfaces coerentes, semi-coerentes e incoerentes em elementos simples é respectivamente 200, 500 e 1000 mJ/m^2.

Contudo, o sistema em estudo é caracterizado pela formação de interfaces complexas, com pares Pb-Si, Pb-Se e Si-Se, onde a energia de superfície química é distinta para cada caso mais a possibilidade de formação de interfaces coerentes por deformação elástica, como apresentado na Fig. 5.7 (b). Tais fatores podem resultar em uma queda significativa da energia de interface total do sistema.

ii. NC com estrutura caroço-casca (*core-shell*)

As Figs. 5.8(a) e 5.9 exemplificam o caso de uma estrutura casca-caroço. A característica dessas configurações é apresentar uma região mais clara ao redor do caroço, identificado como um NC de PbSe. A imagem das regiões claras resulta da maior transmissão de elétrons, causada tanto por menor densidade de massa ou menor intensidade difratada. Isto indica se tratar de uma região quase amorfa, ou contendo elementos mais leves, ou se tratar de uma orientação que não satisfaz a condição de difração (ver detalhe na Fig. 5.8(a)).

As conseqüências de estruturas caroço-casca são: a) desacoplar a interface do NC de PbSe das interfaces da matriz de Si; b) permitir a formação de NC de PbSe com interfaces de mínima energia, como um NC isolado (ver Fig. 5.9(c)), e, c) não formar defeitos estendidos e nem deformação elástica no sistema.

Uma hipótese razoável é supor que as regiões de casca sejam ricas em Se, o que pode explicar onde se localiza parte do excesso de Se em relação ao Pb sempre detectado nas medidas RBS. A existência destas estruturas concorda com as observações de SAD, que mostram direções aleatórias dos NCs de PbSe em relação a matriz de Si (Fig. 4.52). Finalmente, podemos supor que a formação das estruturas caroço-casca se torna energeticamente favorável por minimizar as energias de interface (tanto quimicamente, devido as altas energias de ligação Se-Si, como elasticamente, devido a redução das deformações elásticas e plásticas) e permitir orientações de NC com maior desajuste, como observado na Fig. 5.8(b) para os planos PbSe(002)//Si(0-22).

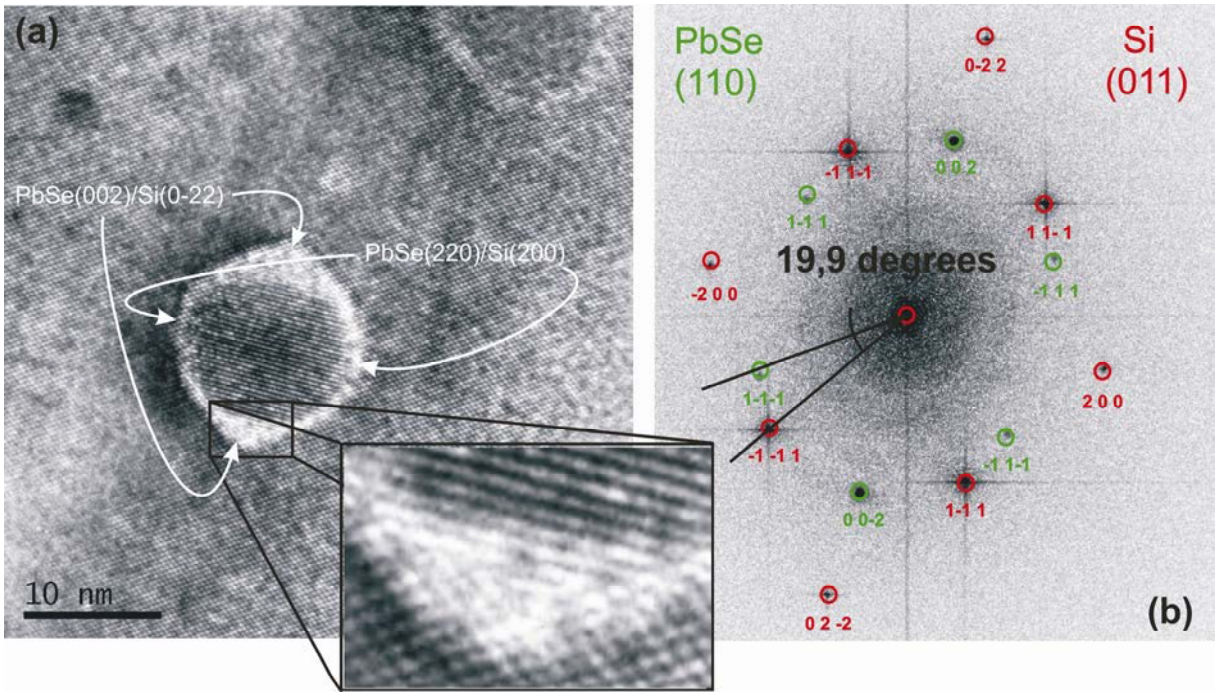


Fig. 5.8 – (a) Imagem HRTEM de uma região com um NC. (b) Transformada de Fourier da imagem (a). Amostra ST Pb(45;5)Se(30;5) 800 ℃ 11h. Repeti ção da Fig. 4.61.

As menores energias de interface da casca possibilitam a maximização das superfícies com planos PbSe{200} (que para o PbSe são os planos de menor energia), como ilustrado na Fig. 5.9 (c). A Fig. 5.9 (d) mostra o padrão obtido pela FFT da Fig. 5.9 (b), onde são identificados os planos PbSe{200}.

O valor das áreas de superfícies PbSe{200} e PbSe{111} dos NCs deve-se a um compromisso entre as energias de interface do PbSe/Si. Comumente fases cristalinas cúbicas possuem menor energia de superfície nos planos {111}, o mesmo não pode ser dito para NCs compostos como o PbSe, com estrutura típica de sais iônicos. O Pb e Se possuem diferentes eletronegatividades, logo o PbSe possui forte dependência estequiométrica, características que tornam a energia de superfície deste composto semelhante a energia de superfície de cristais iônicos [59]. Para NCs isolados, existem evidências que os planos de menor energia de superfície do PbSe são os da família PbSe{100} e depois PbSe{110} [16]. A existência de superfícies PbSe{111} nos NCs produzidos por implantação iônica no Si deve-se a minimização da energia de interface do sistema NC-matriz. As superfícies PbSe{111} são compostas apenas por átomos de Pb ou apenas por átomos de Se. Para preservar a estequiometria, o NC de PbSe deve apresentar pelo menos duas faces {111}, uma com Se e outra com Pb. Esse tipo de estrutura pode levar a

formação de dipolos [16], mas não há formação de dipolos em NCs terminados apenas com Se. Provavelmente o excesso de Se existente nas estruturas caroço-casca favoreça a terminação em apenas átomos de Se, evitando a formação de dipolos[**]. Já cascas com excesso de Se permitem geometrias de menor energia no NC, caracterizadas pela maximização das superfícies PbSe{200}, como exemplificado na Fig. 5.9 (c).

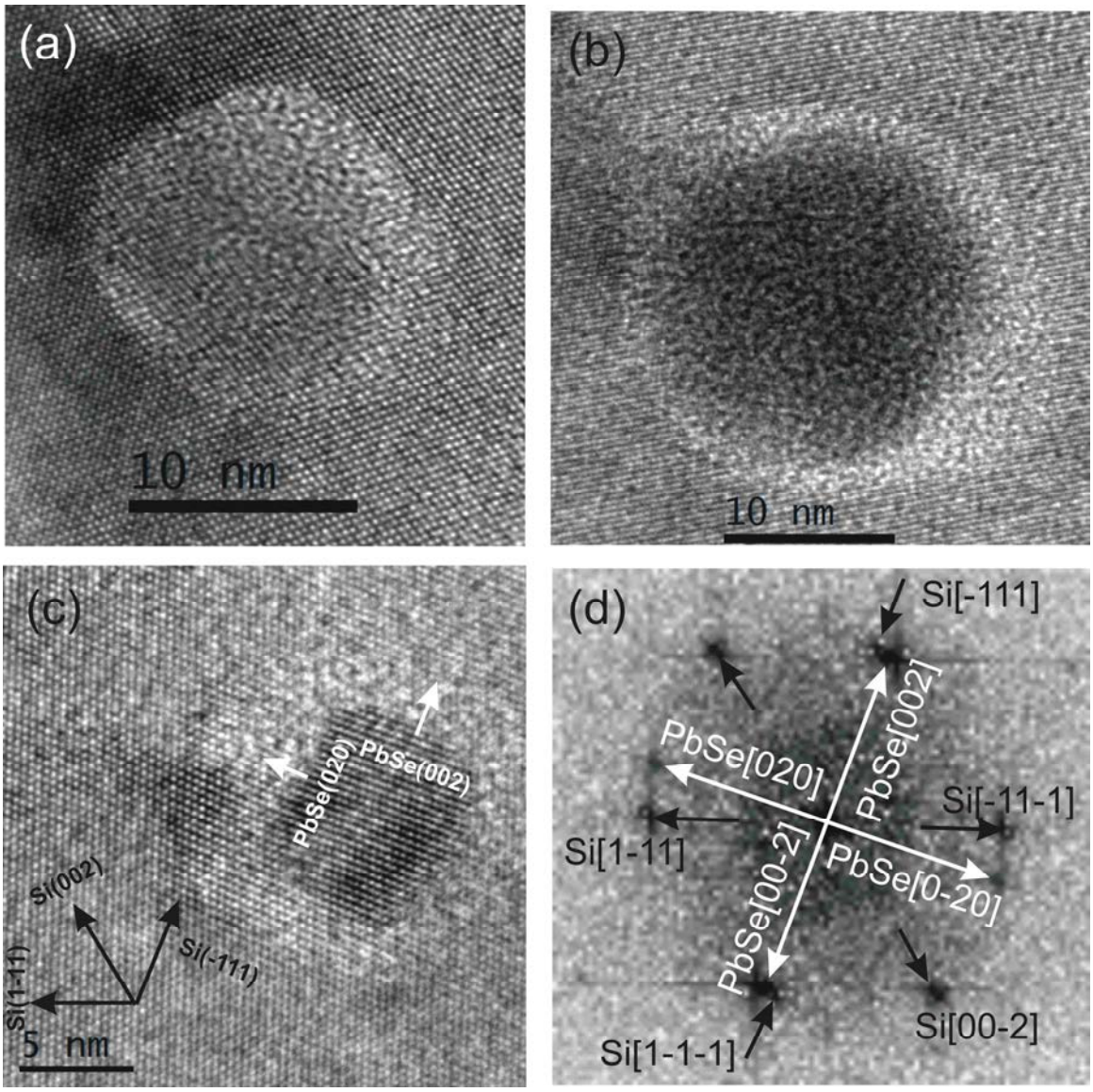


Fig. 5.9 – Em (a) e (b) Contrastes claros nas interfaces PbSe/Si indicam excesso de Se em estruturas core-shell. (c) NC com orientação PbSe(002)// Si(-111) em forma prismática com faces nos planos de menor energia PbSe{200}. (d) FFT da imagem (c).

[**] O estudo da formação de dipolos em NCs de PbSe nucleados no Si exigiria outros métodos de caracterização e por si só seria um estudo a parte e não foram realizadas investidas na tentativa de medi-los.

Em resumo, o estudo das interfaces NC/matriz, bem como a comprovação da estrutura cúbica do PbSe por padrões SAD e FFT, permitem fixar a idéia de que a formação da fase PbSe é preferencial frente as estruturas de Pb e Se puras. No caso da energia de interface, a presença de interfaces coerentes e/ou semi-coerentes diminui a barreira de energia de nucleação. No caso de estruturas caroço-casca, a energia de superfície é minimizada pelo aumento do número de ligações Si-Se, a natureza semi-cristalina destas interfaces permite o alívio das tensões elásticas e geometrias de menor energia para o NC.

Até este ponto o enfoque da discussão foi o de identificar os principais tipos de interface formados pelos precipitados de PbSe. De um ponto de vista mais geral cabe questionar quais são as vias cinéticas para a formação desses precipitados. A hipótese mais simples é supor nucleação clássica: nucleação homogênea ou heterogênea partindo de soluções sólidas. Os experimentos de implantação apenas com Pb ou apenas com Se realizados a T_i = 400 ℃ mostraram que durante a implantação já ocorre nucleação de partículas de Pb ou complexos de Se. Em ambos os casos a temperatura de implantação é superior a temperatura de fusão dos elementos puros. Assim, durante a implantação de Se nas amostras implantadas com Pb, os átomos de Se encontram uma matriz já contendo partículas de Pb. Para o caso de amostras implantadas primeiro com Se, o Pb encontra uma matriz contendo complexos de Se. O fato de haver estruturas pré-existentes permite excluir o processo de nucleação clássica de NCs de PbSe.

Portanto, é razoável supor que o mecanismo de formação de NCs de PbSe ocorre por reação de interface resultante da chegada de átomos de Se em partículas de Pb. A reação de formação do PbSe é melhor entendida para os casos onde o Pb foi primeiramente implantado e com base nos resultados dos tratamentos isotérmicos em forno convencional (seção 4.3.6). Como a temperatura de fusão do PbSe é alta (para o sistema massivo T_f = 1079 ℃), pode haver reação de formação seguida de solidificação, com mudança de uma interface líquido/sólido para sólido/sólido. Neste sentido a partícula solidifica em uma configuração de mínimo de energia, o que significa formação das interfaces identificadas acima.

A Fig. 5.10 ilustra um caso de um NC contendo partes de Pb puro e PbSe. Isso é constatado com base no padrão FFT da Fig. 5.10(b), que apresenta reflexões correspondentes a ambas as fases. Em 5.10(d) são apresentadas imagens IFFT construídas com as reflexões demarcadas, referentes aos planos PbSe{111} e

Pb{111}. As imagens IFFT são superpostas à imagem TEM da Fig. 5.10(a), resultando na Fig. 5.10(c). Esta figura revela a localização das fases de PbSe e Pb no NC. A estrutura é representativa do processo de reação de formação do PbSe no material em estudo.

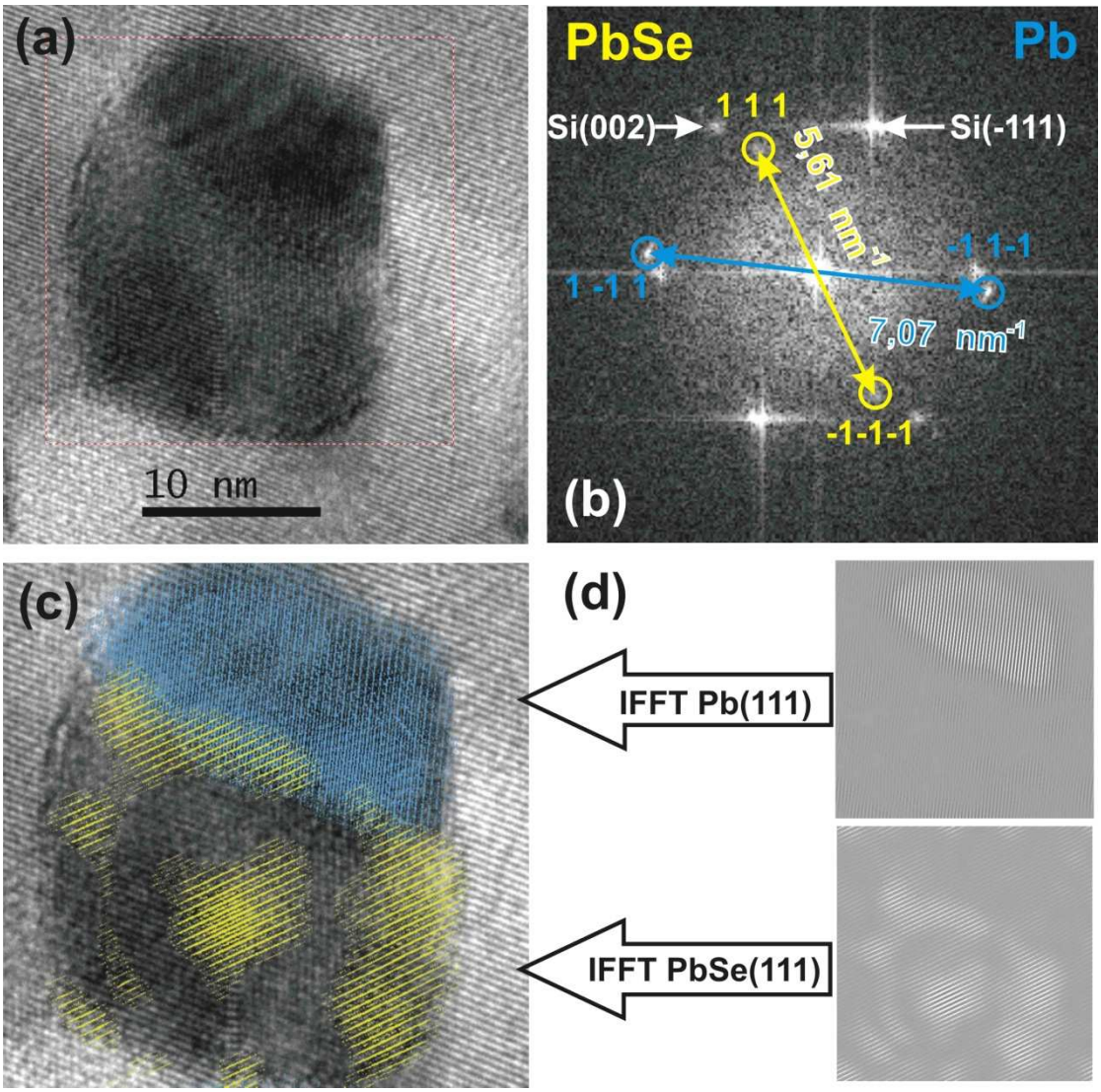


Fig. 5.10 – Frente de reação de formação de NCs de PbSe no Pb. (a) Imagem HRTEM de um NCs na amostra Se(30;5)Pb(40;5) recozida a 800 ℃ durante 20h. (b) Imagem FFT de (a) com as distâncias entre pontos no espaço recíproco. (c) Superposição das imagens IFFT nas regiões correspondentes as distâncias recíprocas dos planos do Pb e PbSe demonstradas isoladamente em (d).

O processo de formação de PbSe por reação em NC de Pb já nucleados ocorrerá caso a taxa de nucleação do Pb for mais rápida que a do PbSe. Esta hipótese é provável devido a baixa solubilidade do Pb no Si e pelo fato do Se ser um difusor rápido apenas dentro de seu limite de solubilidade, que é baixo no Si. Quando a quantidade de Se está acima do limite de solubilidade há formação de

complexos Se_n relativamente estáveis. A disponibilidade de Se em excesso é atrelada à dissociação de complexos, tornando a reação de formação do PbSe um evento secundário à nucleação do Pb. Logicamente tal mecanismo sofre influência da temperatura de recozimento, visto que diferentes temperaturas podem dissociar ou ativar a formação de complexos e mudar a solubilidade do Se no Si.

5.2.3 Difusão e evaporação dos elementos implantados na síntese de NCs de PbSe no Si

O comportamento do material durante a implantação iônica foi discutido no capítulo 5.1, na seção 5.2.1 foram ressaltados aspectos básicos dos sistemas Pb-Si, Se-Si e Pb-Se, em 5.2.2 foram apresentadas as características das interfaces PbSe/Si e o processo de reação de formação do PbSe em precipitados de Pb.

Nesta seção será discutido sobre as causas das diferentes perdas nos tratamentos térmicos. As baixas energias de implantação e a não existência de barreira de difusão (crescimento de SiO_2) favoreceu a difusão e evaporação dos elementos implantados. As medidas RBS possibilitaram identificar a quantidade de átomos de Pb e Se retidos nas amostras em diferentes condições de síntese devido a possibilidade de correlacionar a área das curvas de retroespalhamento com a quantidade retida dos respectivos elementos. As características de primeira ordem observadas nos resultados das medidas RBS merecem especial atenção, por isso foram listadas na introdução do item 5.2.

A forma das curvas do Pb e Se no SOI não é significativamente alterada nos diferentes tratamentos térmicos, apenas notam-se mudanças na altura dos picos como decorrência da perda de material. A constância na forma destas curvas deve-se a localização restrita dos átomos de Pb e Se em uma camada de Si de aproximadamente 70 nm, onde os NCs maiores são formados aproximadamente no centro do filme. A espessura do filme de Si no SOI é tal que a resolução das medidas RBS encontra-se no limite instrumental da técnica. Já as amostras implantadas no Si permitem melhor resolução das curvas e em T_{RTA} = 1000 ℃ observa-se uma queda mais acentuada das curvas do Pb nas posições de maior energia, o que demonstra a difusão e evaporação para a superfície.

Para um átomo evaporar durante tratamento térmico é necessário haver difusão na matriz cristalina. As implantações foram realizadas em energias relativamente baixas, de modo que o R_P dos íons implantados fosse aproximadamente 50 nm para o Si e 35 nm para o SOI. Considerando que o processo de implantação ainda provoca a erosão do Si, espera-se que o livre caminho médio do ponto de máxima concentração até a superfície seja menor que o R_p simulado, logo o caminho difusivo ao longo do Si_{cr} é de poucos nanômetros.

O mecanismo atômico da difusão do Pb e Se na matriz de Si é preponderantemente substitucional [21, 22, 44], principalmente devido as diferenças de raio atômico dos átomos (Anexo A1). Nesse caso a difusão está associada à migração de vacâncias, defeitos estendidos e recozimento de defeitos no Si.

Os resultados de RBS mostram que, na primeira hora de recozimento, ocorrem grandes perdas de Pb e não de Se (Figs. 4.36 e 4.37). Para 11 e 20h de recozimento não há variação de tamanho das partículas (DTNs não mudam - Figs 4.39 e 4.40). As nanocavidades são observadas a partir de 5h de recozimento. A estabilidade térmica do sistema será discutida adiante, mas estes resultados mostram que a reação de formação do PbSe no Si ocorre principalmente na primeira hora de recozimento. Cabe agora explicar como a reação de formação do PbSe dentro de partículas de Pb ocasiona maiores perdas deste elemento. Para isso consideram-se as seguintes hipóteses:

1. A implantação de Se nas amostras previamente implantadas com Pb gera excesso de intersticiais.
2. O Se é retido nos precipitados de Pb líquido devido a reação de formação do PbSe.
3. As vacâncias que saem devido ao fluxo de Se para os precipitados de Pb são aniquiladas com os átomos de Si intersticiais.
4. O aumento de matéria nas partículas acarreta em aumento de pressão interna no Pb líquido.
5. A energia elástica é relaxada pela emissão de discordâncias transpassantes.
6. Os átomos de Pb difundem pelas discordâncias. Parte do Pb forma ilhas na interface Si/SiO_2 e outra parte difunde para a superfície.

Este mecanismo explica as perdas de Pb durante o início do recozimento (até 1h) e a formação de ilhas nas interfaces Si/SiO_2. Numa segunda etapa pode-se considerar que o sistema está mais relaxado, mas as medidas de RBS mostram que continua ocorrendo perdas gradativas de Pb e Se. Isto pode ser explicado em termos de um processo de evaporação.

O mecanismo de perdas descrito acima é ilustrado na Fig. 5.11 como uma representação das configurações nas etapas de síntese. O número de átomos considera a conservação de matéria em um volume de controle. A baixa solubilidade do Pb no Si facilita a segregação na matriz, na temperatura de implantação o Pb se encontra no estado líquido e existe pouca quantidade de defeitos devido ao longo tempo de recozimento (a câmara é resfriada e aquecida lentamente, Fig. 3.4, em torno de 15 min), isso é verdade pois a concentração de vacâncias a 400 ℃ é desprezível (ver Cap. 5.1 e o mesmo vale para o Si intersticial). A 400 ℃ a concentração de equilíbrio de vacâncias é baixa e a mobilidade de defeitos no Si é elevada, tanto que nessa temperatura é evitada a amorfização do Si. Logo, a configuração da amostra antes da implantação do Se pode ser bem descrita pela situação apresentada na Fig. 5.11 (a), com precipitados líquidos de Pb na matriz de Si. Essa configuração é considerada o momento inicial da análise de perdas, com 262 átomos de Si, 36 átomos de Pb e poucos defeitos.

Na segunda etapa de síntese, durante a implantação de Se (Fig. 5.11 (b)), há geração de grande quantidade de defeitos. A adição de átomos de Se exige o deslocamento do Si para posições intersticiais, o mesmo ocorre em conseqüência da cascata de defeitos gerado na trajetória dos íons Se. O excesso de vacâncias produzido durante implantação é neutralizado por associação com o Si intersticial, contudo há um excesso de matéria na amostra e a concentração de Si intersticial é elevada. Parte do Si é espalhado para o SiO_2 e outra parte sofre erosão superficial. A matriz perde material reduzindo de 262 para 255 átomos de Si, o que aumenta um pouco o volume livre no sistema. Como explicado no Cap. 5.1, o processo de implantação provoca perdas dos íons devido a difusão auxiliada por irradiação e a quantidade de átomos de Pb no volume de controle cai de 36 para 34 átomos. Durante a implantação de Se, o Pb encontra-se na fase líquida, podendo já haver reação de síntese. Nas etapas finais deste processo o sistema (principalmente a matriz de Si) possui grande afastamento de energia devido ao alto grau de defeitos,

pois o Se não tende a formar precipitados, ficando preferencialmente substitucional no Si (logo há grande quantidade de Si intersticial).

Na primeira hora de recozimento em T_{REC} = 800 ℃ se dá a reação de formação do PbSe (Fig. 5.11 (c)). Nessa temperatura a mobilidade do Si é alta, o Se difunde principalmente em função do recozimento de defeitos do Si e tende a formar ligações altamente estáveis com o Pb precipitado. Quando um átomo de Se difunde para o precipitado e reage para a formação do PbSe há certo aumento de volume e conseqüente aumento de pressão no Pb líquido. A energia do sistema pode ser minimizada com saída de um átomo de Pb, sendo a sobra de volume neutralizada por átomos de Si intersticiais. Esse processo é facilitado caso ocorram discordâncias transversais, como observado nas Figs. 4.41 (c) e 4.47. Devido a alta difusividade em discordâncias, parte do conteúdo de Pb contido no precipitado difunde para a interface Si/SiO_2 formando ilhas de Pb, outra parte difunde para a interfaces Si/Vácuo e é perdido da amostra. Para NCs maiores o PbSe formado se encontra no estado sólido, apresentado interfaces coerentes, semi-coerentes ou estruturas caroço-casca com excesso de Se, como ilustrado na Fig. 5.11 (c). Além do excesso de Se nas interfaces de estruturas caroço-casca, ou faces PbSe(111), outra forma de retenção de Se ocorre via formação de complexos Se_n. Assim, as perdas de Pb são sempre maiores nesta etapa e são observadas nos resultados de RBS (Fig. 4.37 (a) e (b)). Para haver conservação de massa e volume no sistema, as vacâncias que abandonam o NC com a chegada de um átomo de Se recombinam-se com o Si intersticial, que existe em excesso devido ao processo de implantação.

Contudo, em tempos maiores, devido a alta temperatura e alto vácuo da superfície, pode haver evaporação do conteúdo de Pb e Se por difusão através das discordâncias. A perda de material por pressão de vapor leva à formação de nanocavidades, como ilustrado na Fig. 5.11 (d). De fato tais nanocavidades são observadas apenas nos recozimentos em tempos superiores a 5 h (Fig. 4.39).

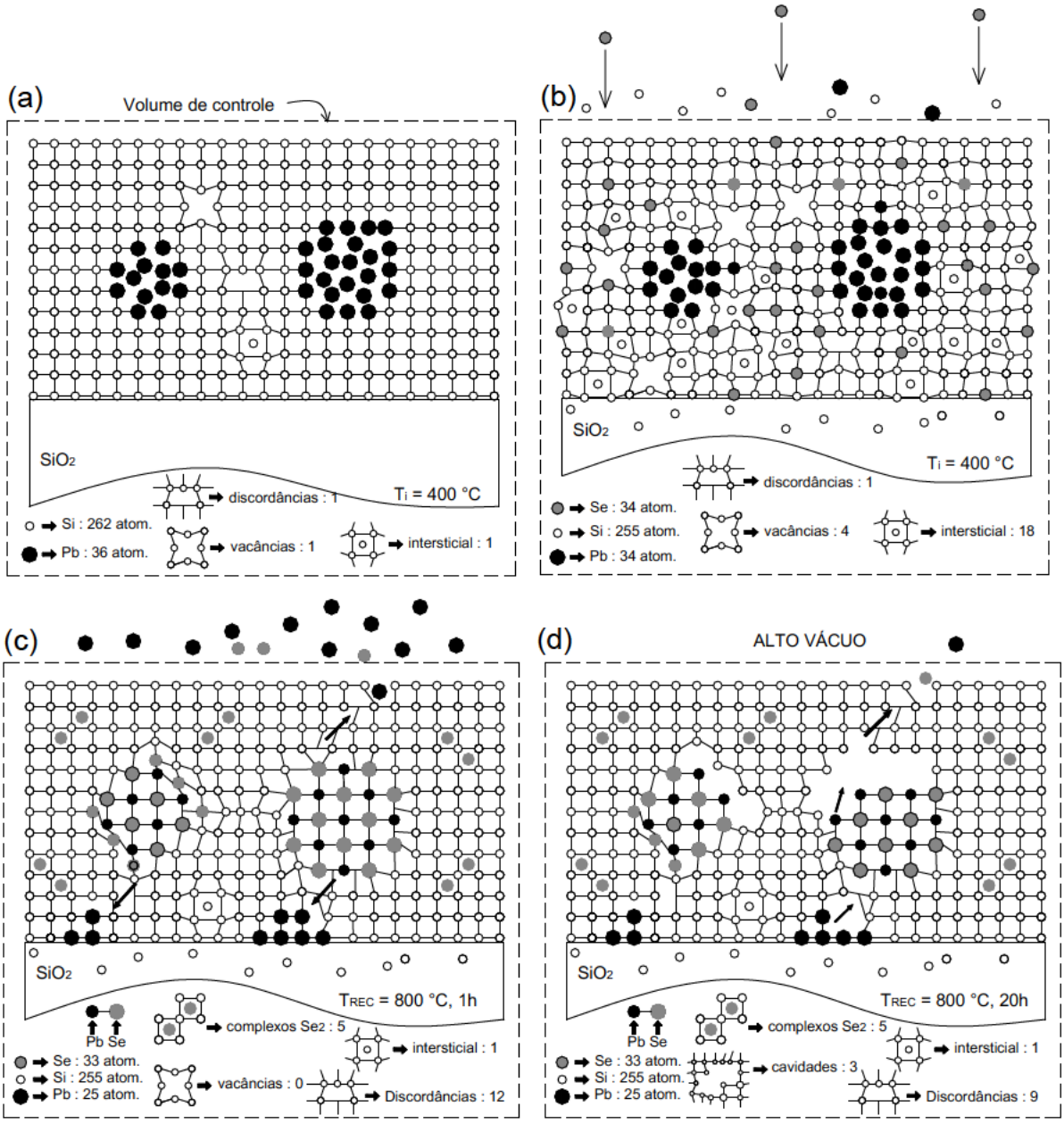


Fig. 5.11 – Mecanismo de perdas de Pb e Se em substratos SOI. (a) Amostra como implantada com Pb em T_i = 400 ℃ (situação prévia a implantação de Se), Pb no estado líquido. (b) Processo de implantação de Se em T_i, geração de Si intersticial e vacâncias, perdas de Si por erosão superficial, perdas de Pb e Se por difusão auxiliada por irradiação, espalhamento de Si para o SiO_2 por colisão balística. (c) Reação de formação do PbSe na primeira hora de recozimento em T_{REC} = 800 ℃, difusão do excesso de Pb através de defeitos estendidos, formação de ilhas de Pb nas interfaces Si/SiO_2 e evaporação na superfície, excesso de Se na forma de complexos, interfaces e estequiometria do NC. (d) Evaporação gradativa de Pb e Se em tempos longos de recozimento com formação de nanocavidades.

5.2.4 Estabilidade térmica do sistema NCs de PbSe/SOI

A estabilidade térmica, em termos das variações da microestrutura, foi avaliada em função dos tratamentos isotérmicos a 800 ℃ nos tempos de 1, 5, 11 e 20h. Os resultados das medidas RBS mostram grandes perdas de Pb na primeira hora de tratamento, onde também é observado um significativo recozimento de defeitos em relação as amostras como implantadas. De outro modo, as perdas de Se são gradativas ao longo do tempo, e, como observado em todos os casos experimentados, são sempre menores que as perdas de Pb, de modo que o sistema assume uma relação estequiométrica com excesso de Se. É interessante notar que o rendimento da canalização não muda significativamente para o Pb após 1h de recozimento. As micrografias TEM mostram que na primeira hora de tratamento a quantidade de nanocavidades é reduzida e até 5h existe maior quantidade de NCs de menor tamanho. A estabilidade é sinalizada pela constância na forma das DTNs e pouca variação de <R> ao longo do tempo, sendo desprezíveis a partir de 11 h. Até 5h de recozimento há queda da densidade de NCs para aproximadamente a metade, depois deste tempo não são observadas mudanças significativas.

Todos estes fatores indicam que após a dissolução de parcela de NCs com R_i < 2 nm o sistema de NCs é consideravelmente estável na temperatura de 800 ℃. Tal comportamento deve-se aos seguintes fatores:

1. Alta energia de ligação Pb-Se.
2. Baixa energia de interfaces PbSe/Si.
3. Interações químicas entre o Se e o Si.

Na maioria dos sistemas precipitados, após a nucleação de uma nova fase partindo de uma solução sólida super-saturada, ocorre a fase de crescimento sustentado pelo campo de soluto remanescente na matriz. Nesta etapa todas as fases nucleadas são submetidas a uma taxa de crescimento positiva, pois a concentração de soluto na matriz é maior que a concentração nas interfaces de todos os núcleos. Conforme a reação de formação segue seu curso, a concentração de soluto na matriz diminui até o ponto de limite da solubilidade, sendo atingida uma concentração de equilíbrio, C_e.

Após a etapa de crescimento sustentado pelo campo de soluto o processo de crescimento competitivo ou Ostwald Ripening (OR) passa a ser dominante. A força motriz para o processo de OR é a minimização da energia de superfície, obtida com a redução da área total das interfaces do sistema como um todo. De fato, um sistema composto por uma dispersão de partículas nunca é termodinamicamente estável, pois a presença de interfaces aumenta a energia livre do sistema.

Se no OR as partículas menores diminuem e as maiores aumentam, é possível arbitrar um tamanho crítico, R^*, que em um dado instante de tempo não cresça e nem diminua. As partículas com $R_i < R^*$ possuem taxa de crescimento negativa (fluxo para a matriz), as partículas com $R_i > R^*$ possuem taxa de crescimento positiva (fluxo para a fase precipitada). O valor de R^* pode ser facilmente determinado com base nas distribuições em tamanho das partículas em crescimento. Teoricamente, uma distribuição de partículas tende a um estado de quase equilíbrio, caracterizado por uma distribuição em tamanho com caracter auto-similar. Isto implica em uma forma invariante da distribuição em tamanho. É importante ressaltar que na situação de quase equilíbrio (situação de auto-similaridade) o valor de R^* é linearmente dependente de $<R>$.

O fenômeno OR pode ocorrer sobre diferentes mecanismos de controle, em geral determinados por requisitos cinéticos e estruturais. Tais mecanismos podem ser identificados pela variação de R^* no tempo [60], que na situação de quase equilíbrio pode ser descrito pela seguinte lei de potência:

$$R^{*(k+2)} - R^{*(k+2)}_0 = \left(\frac{k+1}{k+2}\right)^{(k+1)} A_k t \qquad (5.2)$$

onde R^* é o raio crítico da DTN, R^*_0 é o raio crítico inicial, logo após o encerramento da etapa de crescimento sustentado pelo campo de soluto, t é o tempo k e A_k são constantes que dependem do processo de crescimento (Tab. 5.1).

A investigação da estabilidade térmica dos NCs de PbSe produzidos por implantação iônica no Si se dá através da possibilidade e avaliação do OR no sistema nucleado. Para tanto foram realizadas as contagens de NCs e geradas as DTNs e relação $<R>$ x tempo em T_{REC} = 800 ℃. É possível estimar o valor de A_k com base na variação do raio médio das DTNs mesmo com poucos pontos de relação $<R>$ x tempo se arbitrado o processo de controle e considerado que o

sistema já tenha atingido uma situação de quase equilíbrio. A evolução de $<R>$ em função do tempo foi apresentada na Fig. 4.40 (b). Arbitrando o processo de crescimento, é possível determinar a relação entre R^* e $<R>$ e a Eq. (5.2) pode ser utilizada para estimar o valor de A_k, como apresentado na Fig. 5.9.

Tab. 5.1 Processos de crescimento e suas constantes físicas.

k	PROCESSO DE CRESCIMENTO	R^* (equilíbrio dinâmico)	A_k
0	Reação na interface	$9/8<R>$	$f(M,\gamma)$
1	Difusão na superfície	$<R>$	$f(C_e,\gamma,v_m,\frac{1}{T},D)$
2	Difusão em discordâncias ou *pipe diffusion*	$8/9<R>$	$f(C_e,\gamma,v_m,\frac{1}{T},D^d,Z_V)$

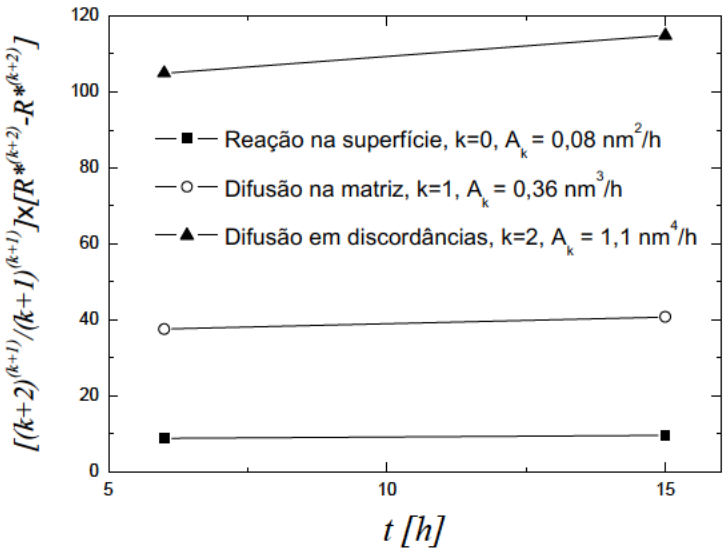


Fig. 5.9 – Taxa de variação de $R^{*(k+2)}$-$R_0^{*(k+2)}$ em função do tempo para os tratamentos isotérmicos a 800 ℃. O instante inicial é suposto em t = 5h.

Com base nos resultados das Figuras 4.40 e 5.9 pode ser afirmado que, embora as DTNs tenham a mesma forma no tempo, a evolução térmica dos NCs de PbSe não apresenta OR clássico na temperatura de recozimento utilizada. Além dos valores reduzidos de A_k, a forma das DTNs é demasiadamente afastada das formas auto-similares teóricas, como pode ser visto na Fig. 5.10. Observa-se uma grande

estabilidade dos NCs menores e cauda alongada, representativa de uma coleção de NCs maiores, bem observados nas imagens TEM.

Esta estabilidade pode ser explicada pelas características anteriormente discutidas. A taxa de crescimento A_k representa os principais parâmetros termodinâmicos envolvidos no OR, a se dizer energia de interface, γ, mobilidade da interface, M, concentração de equilíbrio na matriz, C_e, difusividade na matriz, D, difusividade nas discordâncias, D^d, volume atômico, v_m, e número de discordâncias no NC, Z_V. Onde todas essas grandezas são diretamente proporcionais a A_k.

A formação do PbSe é uma reação de interface, situação onde o processo correspondente a $k=0$ é inerente. A mobilidade da interface depende da taxa de reação de formação do PbSe, que implica na difusão de duas espécies atômicas, logo o crescimento dos NCs não assume um modelo simples, como nos casos de OR clássico, ainda mais quando os elementos que formam o composto apresentam comportamentos distintos em relação a matriz.

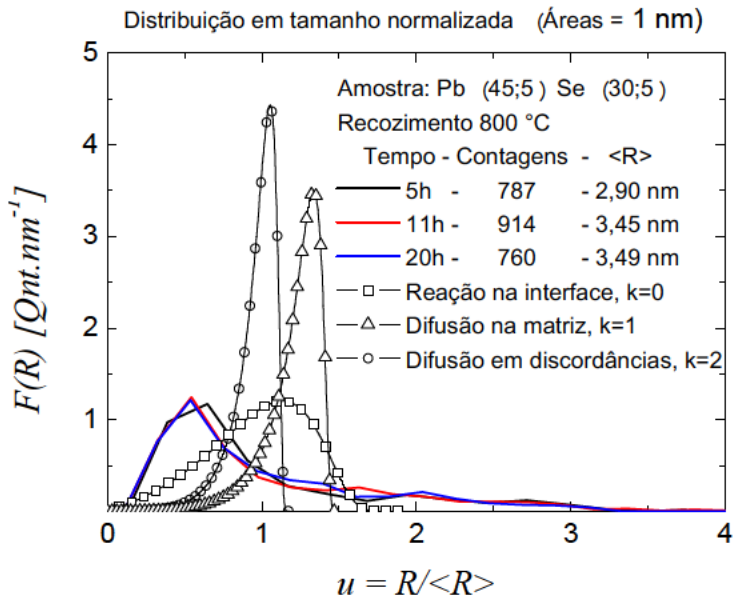


Fig. 5.10 – Comparação entre as DTNs auto-similares clássicas com as DTNs experimentais.

São vários os problemas encontrados na interpretação e observância do OR no sistema em estudo. A aplicação da lei de potência é válida na situação de conservação de soluto na matriz, o que de certo modo é verdade após 5h de recozimento, mas um modelo para a taxa de crescimento deveria englobar parâmetros distintos de mobilidade e difusividade, por exemplo, para o Pb e Se (sem

mencionar a necessidade de termos acoplados de inter-difusividade). Em um hipótese simplista, a reação de crescimento e dissolução do PbSe poderia ser comandada pelo elemento de menor difusividade até o NC, no processo k=1 para fluxos em um plano (pequena espessura do filme de Si no SOI). Nesse caso a mobilidade da interface deveria ser alta, o que é esperado para o crescimento do NC, mas não para a dissolução. Isso porque a baixa entalpia de formação do PbSe implica em altas temperaturas para a reação de dissolução de um NC, as altas energias de ligação Pb-Se evitam que os NCs menores sejam diluídos, pois na temperatura utilizada para os recozimentos a variação do potencial químico na interface NC/Si não é suficiente para vencer a energia de ativação para dissociação das ligações Pb-Se, o que por si só restringe o OR para todos processos de crescimento. De outro modo, mesmo se houvesse dissociação das ligações Pb-Se no NC, três fatos já discutidos limitam a difusividade entre NCs para o desfecho do OR: a baixa solubilidade do Pb, solubilidade limitada e formação de complexos para o Se. No controle por difusão a variação de volume de um NC se dá pelo gradiente de concentrações na interface NC/Si, o que necessariamente implica na formação de uma interface difusa que possa ser modelada segundo o efeito Gibbs Thomson [22], onde a concentração na interface de um NC seria tão maior quanto menor for sua curvatura. Ocorre que tal concentração é proporcional a solubilidade na matriz, C_e, elementos pouco solúveis não formam solução sólida e não apresentam gradientes de concentração em função da curvatura da interface, se tais gradientes ocorrem, são limitados a distâncias tão reduzidas quanto a espessura da interface (onde já se presume controle por reação, k=0). Para haver OR no controle por difusão é necessário que o sistema de NCs diluídos forme um campo de soluto na matriz de Si, o que logicamente seria possível para altas permeabilidades (produto $C_e.D$), isto é, para o caso do Pb a baixa solubilidade seria compensada por uma elevada difusividade (como no caso da difusão em discordâncias). Ainda deve-se acrescentar a formação de complexos Se_n no caso de Se implantado no Si. A parcela de Se estabilizada na matriz não é sujeita a um fluxo em termos da variação do potencial químico, estes átomos irão difundir apenas quando dissociados e solubilizados no Si, ou seja, a difusividade não obedece a um comportamento de Arrenius, pois determinadas temperaturas podem repercutir em descontinuidades na difusão com as dissociações de complexos.

Mas o processo de OR poderia ocorrer via difusão por discordâncias, no caso de uma alta permeabilidade, já que são um caminho de alta difusividade, principalmente para o Pb, como anteriormente discutido. Ocorre que o mesmo pode não ser válido para o Se, que tende a passivar ligações danificadas (discordâncias, por exemplo). O crescimento de um NCs de PbSe exige o fluxo de duas espécies que difundem de formas distintas no material. Reiterando que mesmo na presença de alta difusividade a dissolução do Pb e Se em NCs de PbSe é pouco provável.

Para encerrar, o termo comum a todos os processos de crescimento em fases precipitadas e principal causa do OR é a energia de superfície. O principal modo de minimização da energia de interface no material em estudo se dá pela orientação e deformação dos NCs, além da formação de estruturas com excesso de Se. A principal força motriz para desenvolvimento do OR foi previamente minimizada por outro mecanismo.

Em virtude destes fatores é sensato considerar que as DTNs de PbSe em Si são determinadas durante a etapa de nucleação, nas primeiras horas de recozimento, mantendo-se praticamente estáveis a 800 ℃ devido ausência do OR. Após 11h de recozimento a cinética no material é restrita ao recozimento de defeitos no Si e o fluxo de Pb e Se é reduzido entre os NCs. A queda da densidade de NCs até 5h de tratamento é devida principalmente a dissolução de NC de Pb e PbSe auxiliados pelo recozimento de defeitos no Si, além de perdas por evaporação para a superfície. O material nucleado na forma de PbSe é retido a partir de 11h de recozimento e o excesso de Se deve-se a formação de estruturas *core-shell*, NCs com interfaces PbSe{111} ricas em Se, associação a defeitos e/ou formação de complexos.

6 Conclusões

Métodos de IBS e tratamentos térmicos foram empregados para a síntese de NCs de PbSe em matrizes de Si e SOI sob diferentes condições de fluência, energia e ordem de implantação. O material como implantado foi submetido a tratamentos térmicos RTA e tratamentos isotérmicos para estudo das perdas de íons implantados, reação de formação do PbSe, nucleação e crescimento dos NCs. Técnicas RBS e RBS/C foram empregadas para quantificar as perdas de Pb e Se, avaliar diferentes graus de defeitos e a disposição dos átomos de Pb e Se no Si. Técnicas de TEM foram utilizadas para caracterização microestrutural, determinação de DTNs e estruturas cristalinas dos NCs, bem como as possíveis orientações destes em relação à matriz de Si.

O Pb e o Se mostram comportamentos distintos em todos modos de síntese. Há formação de núcleos de Pb durante a implantação e o Se é estabilizado por interações químicas com o Si, caso onde não são observadas alterações estruturais além da presença de defeitos. Não são observadas perdas nas amostras simplesmente implantadas com Pb e Se após tratamentos térmicos RTA e recozimentos isotérmicos. Contudo, as amostras implantadas em temperatura ambiente mostram perdas muito maiores de Pb do que Se. A maior retenção do Se pode estar associada à formação de complexos Se_n e passivação de ligações danificadas no Si. O Pb é retido na forma de NCs com orientação determinada pela minimização de energia de interface sólido-líquido do Si.

Diferentemente das amostras implantadas com apenas um elemento, as amostras seqüencialmente implantadas com Pb e Se em T_i = 400 ℃ revelam perdas durante os diversos tratamentos térmicos realizados. A retenção de Se é sempre maior que de Pb, reforçando as interações químicas do primeiro. As perdas são bem sinalizadas nos tratamentos em T_{RTA} = 1000 ℃, onde se observa a formação de DTNs bem definidas, mas já há formação de NCs em T_{RTA} = 500 ℃, sendo identificada a estrutura do PbSe em T_{RTA} = 750 ℃. Os resultados dos tratamentos RTA determinaram a dose e temperatura ideal de síntese do PbSe em Si ($\Phi_{Pb} = \Phi_{Se}$ = 5,0 x 10^{15} íon/cm^2, T_{REC} = 800 ℃).

Foi argumentado que as perdas de Pb e Se são uma conseqüência da reação de formação do PbSe em fases de Pb líquido, previamente ou concomitantemente segregado no Si.

A grande estabilidade das DTNs é devida a formação de NCs com interfaces complexas, capazes de minimizar a energia do sistema. Os NCs possuem uma coleção de orientações bem definida com interfaces coerentes e semi-coerentes em relação ao Si. Além de interfaces PbSe/Si são observadas estruturas caroço-casca com excesso de Se. A formação destas estruturas e NCs com faces PbSe{111} compostas por apenas Se explicam em parte a maior retenção deste elemento no material. O excesso de Se forma interfaces Se/Si de menor energia e desajuste, auxiliando a nucleação nas diversas orientações de NCs.

Os NCs apresentam orientações definidas em relação ao Si, tais orientações foram mapeadas e são conseqüência da minimização da energia de superfície com a formação de interfaces coerentes, semi-coerentes e estruturas *caroço-casca* com excesso de Se. As DTNs obtidas nos tratamentos isotérmicos são altamente estáveis e apresentam forma característica, com pouca variação de <R> e ausência de crescimento competitivo. A forma das DTNs é determinada nos estágios iniciais de reação-nucleação. Após tratamentos térmicos de até 20h a 800 ℃ a matriz de Si ainda apresenta defeitos típicos de materiais obtidos por implantação iônica, como discordâncias e nano cavidades, geradas devido a evaporação do Pb e Se que difunde através de discordâncias. Foi observado um comportamento distinto na retenção do Pb e Se nas amostras. A retenção do Se ocorre via formação de complexos no Si, estruturas caroço-casca e interfaces PbSe{111}. As perdas de Pb são atribuídas ao processo de reação de formação do PbSe em precipitados de Pb e recozimento de defeitos. A formação de uma fase sólida de PbSe gera tensões internas no Si e a emissão de discordâncias facilita a difusão do Pb dos NCs formados no centro do filme SOI para as interfaces. Parcela de Pb que difunde para a superfície é perdida por evaporação, outra parcela difunde para a interface Si/SiO_2 formando ilhas de Pb. Quando a reação de formação do PbSe ocorre independentemente da existência de fases de Pb já nucleadas há formação de NCs de menor tamanho em regiões menos defeituosas no material. Esse processo é mais evidente nas amostras implantadas inicialmente com Se, onde a nucleação do Pb é comprometida pela passivação de defeitos no Si, neste caso não são observadas ilhas e as perdas de Pb e Se são equivalentes.

Muito já foi publicado sobre IBS de NCs de apenas um elemento e geralmente em matrizes amorfas (SiO_2) [23]. Do ponto de vista termodinâmico, a formação de nanoestruturas de um elemento em materiais amorfos é uma situação mais simples, os fluxos envolvidos podem ser reduzidos a apenas um elemento, não existem anisotropias nas energias elásticas e de superfície como no caso de nucleações em matrizes cristalinas e tampouco difusividades compostas entre matriz e defeitos estendidos. Neste trabalho, as tentativas de uma abordagem quantitativa foram de certo modo frustradas devido a complexidade do sistema PbSe/Si e PbSe/SOI e uma abordagem qualitativa foi adotada. Muito foi esclarecido sobre o processo de síntese, além de comportamentos químicos e cinéticos distintos para o Pb e Se. O grande desafio na síntese de materiais com fase de crescimento pouco significativa é o controle da DTNs, ou seja, obter uma menor dispersão em tamanho, menor raio médio e auto-organização das distâncias entre NCs. Para o PbSe produzido no Si, a forma das DTNs é determinada na reação de nucleação, que é um processo de cinética mais complexa que na fase de crescimento. A formação de NCs ocorre através de reação em volumes nucleados de Pb e se dá via a queda da energia livre do sistema NCs/matriz, principalmente devido a uma menor entalpia do sistema com a formação de um volume do material implantado, minimização da energia de interface com orientação dos NCs e excesso de Se e recozimento de defeitos no Si.

Diferentemente das implantações no óxido, implantações no Si sujeitam o material aos processos de recristalização devido à amorfização do Si. Implantações em altas temperaturas são utilizadas para evitar tal amorfização. Porém, quando trata-se da formação de NCs compostos por IBS, em implantações seqüenciais e com posteriores recozimentos a situação é mais complexa. Pode haver formação de NCs de apenas um elemento, a reação de formação do composto repercute em mudanças de parâmetro de rede e a difusividade dos elementos implantados pode ser muito diferente. Tais fatores tornam a síntese de NCs compostos por IBS um tema ainda em aberto, com muito poucas referências sobre o assunto, principalmente em função da dificuldade em descrever os resultados experimentais em função de princípios físicos sem margens de dúvidas.

O entendimento do material como implantado, ou durante a implantação, é notoriamente complicado quando interpretado segundo fundamentos termodinâmicos. Isso porque o grande fornecimento de energia cinética pelos íons implantados produz um drástico afastamento do equilíbrio. Durante a implantação as

perdas por evaporação são devidas à difusão auxiliada por irradiação. Já nos tratamentos térmicos foi possível discutir os resultados em termos de energia de Gibbs pelo menos em nível qualitativo. A ênfase em uma compreensão geral do comportamento do material pela variação de muitos parâmetros de síntese tornou inviável, no escopo de uma dissertação de mestrado, investigações mais restritas e criteriosas, que apontassem algum aspecto particular de forma quantitativa e reprodutível, isto é, sem margem de dúvidas. A maioria das discussões fundamenta-se em hipóteses. Mas mesmo assim foi possível discutir os efeitos da interação de íons com a matéria frente a reações químicas no estado sólido.

Cabe ressaltar que o material produzido possui grande quantidade de defeitos, centros de recombinação de éxcitons. Isto pode limitar sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

Entretanto, as informações obtidas neste trabalho fornecem subsídios para a síntese de PbSe por outros métodos. Atualmente está sendo considerado a formação de NCs de PbSe via evaporação em substratos de Si(100) e Si(111). Além disso, já possuímos resultados preliminares da formação de NCs de PbSe em filmes ultra-finos de Si embebidos em sílica. Também será realizado o estudo da formação de PbSe em filmes TiO_2 e ITO com uma metodologia semelhante à adotada neste trabalho. Os NCs produzidos por IBS no Si podem ser interessantes para avaliação da formação de NCs polarizados eletricamente devido a existência de superfícies de PbSe{111} contendo apenas Pb ou apenas Se. Também é possível alterar a rota de síntese para produção de estruturas caroço-casca, cujas superfícies de menor energia do PbSe são observadas.

Referências

[1] KUMAR S.; KHAN Z. H.; KHAN M. A. M. HUSAIN M. *Studies on thin films of lead chalcogenides*. Current Applied Physics 5 561–566 (2005).

[2] XU J.; LAMBRECHT A.; TACKE M. *Lead Chalcogenide Mid-Infrared Diode Lasers Fabricated by Ion-Implantation*. Photonics Technology Letters, Vol. 10, n° 2. 206 (1998).

[3] XU J.; LAMBRECHT A.; TACKE M. *Lead chalcogenide implanted diode lasers in CW operation above 77 K*. Electronics Letters 30 No. 7 (1994).

[4] MCCANN P. J.; CHAO I.; SACHAR H.; MCALISTER D.; LI C.; FANG X.; WU H.; NAMJOU K. *IV–VI Semiconductor growth on silicon substrates and new mid-infrared laser fabrication methods*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 55, Issue10, 1999-2005 (1999).

[5] WATEKAR P. R.; LIN A.; JU S.; HAN W. "*1537 nm Emission Upon 980 nm Pumping in PbSe Quantum Dots Doped Optical Fiber*" in Optical Fiber Communication Conference and Exposition and The National Fiber Optic Engineers Conference, OSA Technical Digest (CD) (Optical Society of America, 2008), paper OWO1.

[6] WANG R. Y.; FESER J. P.; LEE J.; TALAPIN D. V.; SEGALMAN R.; MAJUMDAR A. *Enhanced Thermopower in PbSe Nanocrystal Quantum Dot Superlattices*. Nano Lett. 8 (8), pp 2283–2288 (2008).

[7] MALYAREVICH A. M.; YUMASHEV K. V.; LIPOVSKII A. A. *Semiconductor-doped glass saturable absorbers for near-infrared solidstate lasers.* Journal of Applied Physics 103, 081301 (2008).

[8] KUDMAN I. *Thermoelectric properties of p-type PbTe-PbSe alloys.* Journal of Materials Science. Volume 7, Number 9, 1027-1029 (1972).

[9] KLIMOV V. I. *Spectral and Dynamical Properties of Multiexcitons in Semiconductor Nanocrystals***.** Annu. Rev. Phys. Chem. 58 635 (2007).

[10] SCHALLER R. D.; KLIMOV V. I. *High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion***.** Physical Review Letters. Volume 92, Number 18 (2004).

[11] SOGA T. (Ed.). *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion.* Elsevier. (2006).

[12] ROGACH A. L. (Ed.). *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications.* Springer-Verlag/Wien. Austria. (2008).

[13] LUQUE A.; MARTÍ A.; NOZIK A. J. *Solar Cells Based on Quantum Dots: Multiple Exciton Generation and Intermediate Bands.* MRS Bulletin, 32 (2007).

[14] NOZIK A. J. *Exciton Multiplication and Relaxation Dynamics in Quantum Dots: Applications to Ultrahigh-Efficiency Solar Photon Conversion.* Inorg. Chem. 44, 6893-6899 (2005).

[15] SCHALLER R. D.; SYKORA M. PIETRYGA J. M.; KLIMOV V. I. *Seven Excitons at a Cost of One: Redefining the Limits for Conversion Efficiency of Photons into Charge Carriers.* Nano Letters 6, No. 3. 424-429 (2006).

[16] CHO K. S. Et al. *Designing PbSe Nanowires and Nanorings through Oriented Attachment of Nanoparticles*. J. Am. Chem. 127, 7140-7147. (2005).

[17] KIM S. J.; KIM W. J.; SAHOO Y. CARTWRIGHT A. N.; PRASAD P. N. *Multiple exciton generation and electrical extraction from a PbSe quantum dot photoconductor.* Applied Physics Letters 92 031107 (2008).

[18] KIM S. J.; KIM W. J.; CARTWRIGHT A. N.; PRASAD P. N. *Carrier multiplication in a PbSe nanocrystal and P3HT/PCBM tandem cell.* Applied Physics Letters 92, 191107 (2008).

[19] MARCONDES T. L. *Formação de nanopartículas de Sn e PbSe via implantação iônica em Si (100)*. Tese (Doutorado em Microeletrônica), Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (2009).

[20] NASTASI M.; MAYER J. W. *Ion Implantation and Synthesis of Materials.* New York. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006).

[21] BALLUFFI R. W.; ALLEN S. M.; CARTER W. C. *Kinetic of Materials*. John Wiley & Sons. Inc. New Jersey (2005).

[22] PORTER D. A.; EASTERLING K. E. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 2nd ed. London: Chapman & Hall (1992).

[23] BERNAS H. (Ed). *Materials Science with Ion Beams.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010).

[24] STREETMAN B. G. *Solid State Electronic Devices*. 4 ed. Prentice Hall. Englewood Cliffs, New Jersey. (1995).

[25] TRIM 2008 (The Transport of Ions in Matter). Disponível em http://www.srim.org/. Ultimo acesso em 23/02/2010.

[26] CHU W. K. *Backscattering Spectrometry*. Academic Press, New York, 1978. 384 p.

[27] TESMER J. R.; NASTASI M. *Handbook of Modern Ion Bean Materials Analysis*. Materias Research Society, USA. 1995.

[28] WILLIAMS D. B.; CARTER C. B. *Transmission Electron Microscopy. A Text book for Materials Science*. Springer Science + Business Media. NY. USA. (2009).

[29] FULTZ B; HOWE J. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. 3th ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. (2008).

[30] VYDYANATH H. R.; LORENZO J. S.; and KROGER F. A. *Defect pairing diffusion, and solubility studies in selenium-doped silicon.* J. Appl. Phys. 49, 5928 (1978).

[31] TASKIN A. A.; TISHKOVSKI E. G. *Formation of Selenium-Containing Complexes in Silicon*. Semiconductors, Vol. 36, No. 6, pp. 605–614 (2002).

[32] ZHU H. Et al*. Image Contrast Enhancement by Constrained Local Histogram Equalization*. Computer Vision and Image Understanding. Vol. 73, n°2, pp. 281-290. (1999).

[33] SINNO T.; JIANG Z. K. and BROWN R. A. *Atomistic simulation of point defects in silicon at high temperature*. Appl. Phys. Lett. 68 (21). (1996).

[34] FERRO R.; SACCONE A. *Intermetallic Chemistry*. Elsevier Ltd. Great Britain. (2008).

[35] OLESINSKY R. W.; ABBASCHIAN G. J. *The Pb−Si (Lead−Silicon) system*. Journal of Phase Equilibria, v. 5 n°3. (1984).

[36] SOUZA J. P.; AMARAL L. FICHTNER P. F. P. *Recrystallization behavior of silicon implanted with iron*. J. Appl. Phys. N°71, Vol. (11). (1992).

[37] JOHNSON E. Et al. *Nanosized lead inclusions in silicon produced by ion implantation*. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 148 (1999).

[38] HAGÈGE S. *Lead Inclusions in Silicon: Structure, Morphology, and Thermal Behaviour*. Interface Science 7, 85-101. (1999).

[39] MOMPEAN F. J.; PERRONE J.; ILLEMASSÈNE M. (Editors). *Chemical Thermodynamics - Chemical Thermodynamic of Selenium*. Elsevier. (2005).

[40] OKAMOTO H. Journal of Phase Equilibria, vol.21(1) p. 111 (2000).

[41] MÜLLER P. Et al. *Structure of epitaxial PbSe grown on Si(111) and Si(100) without a fluoride buffer layer*. J.Appl.Phys. 79 (4), 15 February 1996.

[42] KEMP T. F. et all. *Se solid-state NMR study of inorganic compounds*. Solid State Nuclear Magnetic Resonance n°34 pg. 224–227 (2008) .

[43] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edition. CD-ROM Version 2010. Editor-in-Chief David R. Lide. National Institute of Standards and Technology - NIST. 2010.

[44] MEHRER H. *Difusion in Solids Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Springer Series in solid-state sciences. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).

[45] *Alloy Phase Diagrams V. 3*. ASM international (1992).

[46] TENHOVER M.; HAZLE M. A.; GRASSELLI R. K. *Atomic Structure of SiS_2 of $SiSe_2$ Glasses*. Physical Review Letters, Vol 51, N°5. (1983).

[47] JACKSON K.; GROSSMAN S. *Chain formation and the origin of structure in Raman spectrum of a-$SiSe_2$*. Physical Review B, Vol 65, 012206. (2001).

[48] JACKSON K.; GROSSMAN S. *Chain formation and the origin of structure in the Raman spectrum of a-$SiSe_2$*. Physical Review B, V. 65, 012206. (2001).

[49] TENHOVER M.; HAZLE M. A.; GRASSELLI R. K. *Chemical bonding and the atomic structure of Si_xSe_{1-x} glasses.* Physical Review B, Vol 28, N°8. (1983).

[50] GRIFFITHS J. E. Et al. *Crystalline $SiSe_2$ and Si_xSe_{1-x} glasses: Syntheses, glass formation, structure, phase separation, and Raman spectra*. Physical Review B, Vol 30, N°12. (1984).

[51] MASSIMO C.; MASSOBRIO C. *Origin of Network Connectivity and Structural Units in Amorphous $SiSe_2$*. Physical Review Letters, V. 90, n°12. (2003).

[52] RICHOU F.; PELOUS G. and LECROSNIER D. *Selenium implantation into silicon studied by DLTS technique.* Applied Physics Letters, Vol. 31, N°8. (1977).

[53] TASKIN A. A. *Chalcogen Dimers in Silicon*. Semiconductors, Vol. 36, N° 10. (2002).

[54] TASKIN A. A.; TISHKOVSKI E. G. *Formation of Se_2 quasimolecules in selenium-doped silicon*. Semiconductors, Vol 32, N°11. (1998).

[55] SCHIFERL D. *Bonding and crystal structures of average-valence-<5> compounds: A spectroscopic approach*. Physical Review B, Vol. 10, n°8 (1974).

[56] GAI Y. Et al. *Electronic Properties of Nonstoichiometric PbSe Quantum Dots from First Principles.* J. Phys. Chem. C, 113, pp 21506-21511 (2009).

[57] HOPCROFT M. A.; NIX W. D. *What is the Young's Modulus of Silicon?.* Journal of Microelectromechanical Systems, Vol. 19, N°2. (2010).

[58] ZHANG Y. Et al. *Thermodynamic properties of PbTe, PbSe, and PbS: First-principles study.* Physical Review B 80. (2009).

[59] TASKER P. W. *The stability of ionic crystals surfaces*. J. Phys. C: Solid State Phys. Vol 12. (1979).

[60] VENGRENOVICH R. D.; GUDYMA Y. V., YAREMA S. V. *Ostwald ripening under dislocation difusion*. Scripta Materialia. N°46, Pg. 363-367. (2002).

Anexos

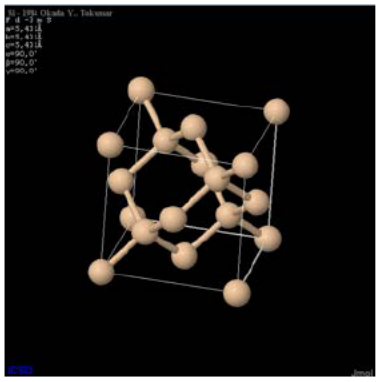
A1 – Propriedades químicas, físicas e estruturais do Si, Se, Pb, $SiSe_2$ e PbSe. Ref. [34, 39, 41]

Propriedades			Si	Se	Pb	$SiSe_2$	PbSe
Químicas	Z		14	34	82	-	-
	A [u.m.a.]		28,0855	78,96	207,20	-	-
	Raio atômico [pm], NC 12		132,2	120	175	-	-
	Raio iônico, [pm], X^{+2}, NC 6		-	50	119	-	-
	Raio iônico, [pm], X^{+4}, NC 6		40	42	77,5	-	-
	Conf. eletrônica		$[Ne]3s^2 3p^2$	$[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^4$	$[Xe]6s^2 5f^{10} 5d^{10} 6p^2$	-	-
	Tipo de ligação		Covalente	Covalente, [42]	Metálica	Covalente-polar	Covalente-iônica
	Eletronegatividade		1,90	2,55	2,33	-	-
	1ª Energia de ionização [kJ/mol]		787	941	716		
	2ª Energia de ionização [kJ/mol]		1577	2045	1451		
	3ª Energia de ionização [kJ/mol]		3232	2974	3082		
	Valência		4	6	4	-	-
Físicas	Constantes elásticas a 298 K [10^9 Pa]	C_{11}	165,6 [57]				123,7 [58]
		C_{12}	63,9 [57]				19,3 [58]
		C_{44}	79,5 [57]				13,2 [58]
	Modulo de Young E_{hkl} [GPa]	E_{100}	130				118,5
		E_{110}	169				44,27
		E_{111}	188				36,62
	Coeficiente de dilatação térmica a 300 K [10^{-6}/K]		2,6 [41]		28,9 [43]		19,4 [41]
	$T_{fusão}$ [℃]		1414	221	327,502		1079
	$T_{ebulição}$ [℃]		3267	685	1750		
	$\Delta H_{fusão}(T_{fusão})$[kJ/mol]		50,2	6,69	4,8		
	$\Delta_f H^0$ de M_{e1} gás em 298,15 K [kJ/mol]		450		195	-177,6 (cr)	-98,5 (cr)
	S_m^0 [$J.K^{-1}.mol^{-1}$]						105,0 (cr)
	$\Delta_f G_m^0$ 298,15 K [kJ/mol]						-97,9

A2 – Estruturas cristalinas do Si, Se, Pb, $SiSe_2$ e PbSe.Ref. [34,39]

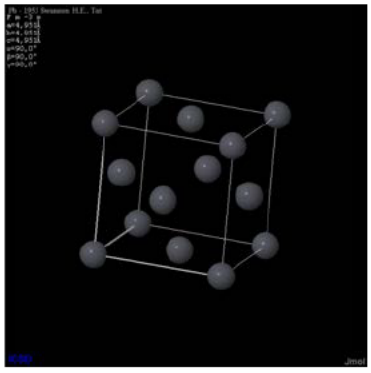
Denominação	Silício		
Fórmula	Si		
Denominação do mineral	-		
Grupo espacial	F d -3 m S		227
Parâmetros de célula unitária	a = 5.431018 Å	b = 5.431018 Å	c = 5.431018 Å
	a = 90	ß = 90	? = 90
Índice de Wickoff	8a		
Volume de célula unitária	V = 160.19 Å³		
Número de átomos por célula	8		
Volume atômico	20,02 Å³		
Referência	Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K. Journal of Applied Physics (1984) 56, (2) p314-p320		

Célula unitária



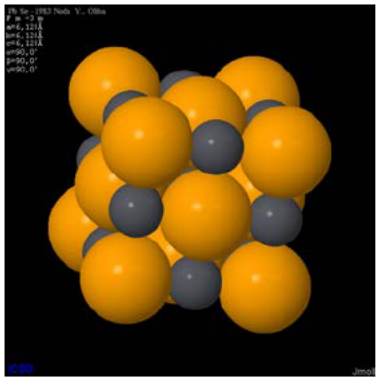
Denominação	Chumbo		
Fórmula	Pb		
Denominação do mineral	Chumbo		
Grupo espacial e parâmetros de célula unitária	F m-3m		225
	a = 4.9493 Å	b = 4.9493 Å	c = 4.9493 Å
Índice de Wickoff	4a		
Volume de célula unitária	V =121 24 Å³		
Número de átomos por célula	4		
Volume atômico	30,31Å³		
Referência	Acta Crystallographica (1,1948-23,1967) (1954) 7, p505-p510		

Célula unitária



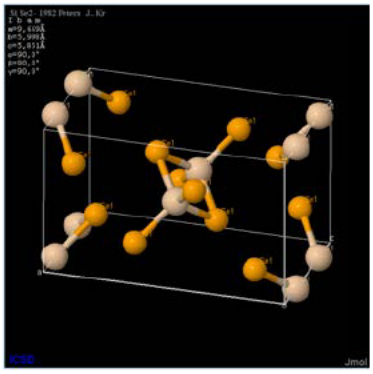
Denominação	Seleneto de Chumbo				
Fórmula	PbSe				
Denominação do mineral	Claustalita				
Grupo espacial	F m-3m			225	
Parâmetros de célula unitária	a = 6.128 Å	b = 6.128 Å		c = 6.128 Å	
	a = 90	ß = 90		? = 90	
Volume de célula unitária	V = 230.12 Å³				
Parâmetros de Wyckoff	Pb	x	y	z	4b
		0	0	0	
	Se	x	y	Z	4a
		1/2	1/2	1/2	
Número de átomos por célula	Pb = 4			Se = 4	
Referência	Charge distribution and atomic thermal v bration in lead chalcogenide crystals. Acta Crystallographica B (39,1983-) (1983) 39, p312-p317				

Célula unitária



Denominação	Seleneto de Silício				
Fórmula	$SiSe_2$				
Denominação do mineral	-				
Grupo espacial	I b a m			72	
Parâmetros de célula unitária	a = 9.660(3) Å		b = 5.998(2) Å	c = 5.851(2) Å	
	a = 90		ß = 90	? = 90	
Volume de célula unitária	V = 339.33 Å^3				
Parâmetros de Wyckoff	Si	x	y	z	4a
		0	0	0.25	
	Se	x	y	z	8j
		0.12342(3)	0.21163(2)	0	
Número de átomos por célula	Si = 4			Se = 8	
Referência	Silicon disulphide and silicon diselenide: A reinvestigation. Acta Crystallographica B (24,1968 38,1982) (1982) 38, p1270-p1272.				

Célula unitária



A3 - Diagrama de fase Pb-Si. Ref [40].

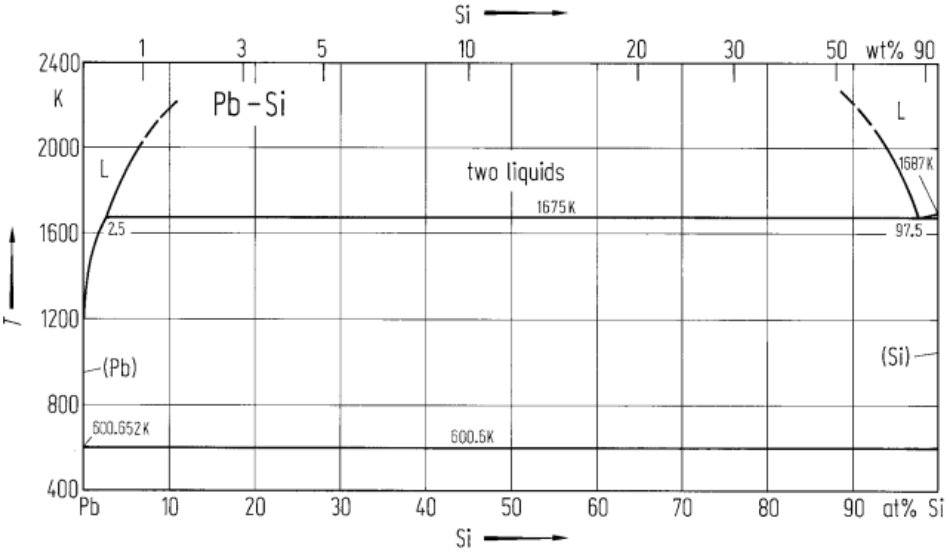
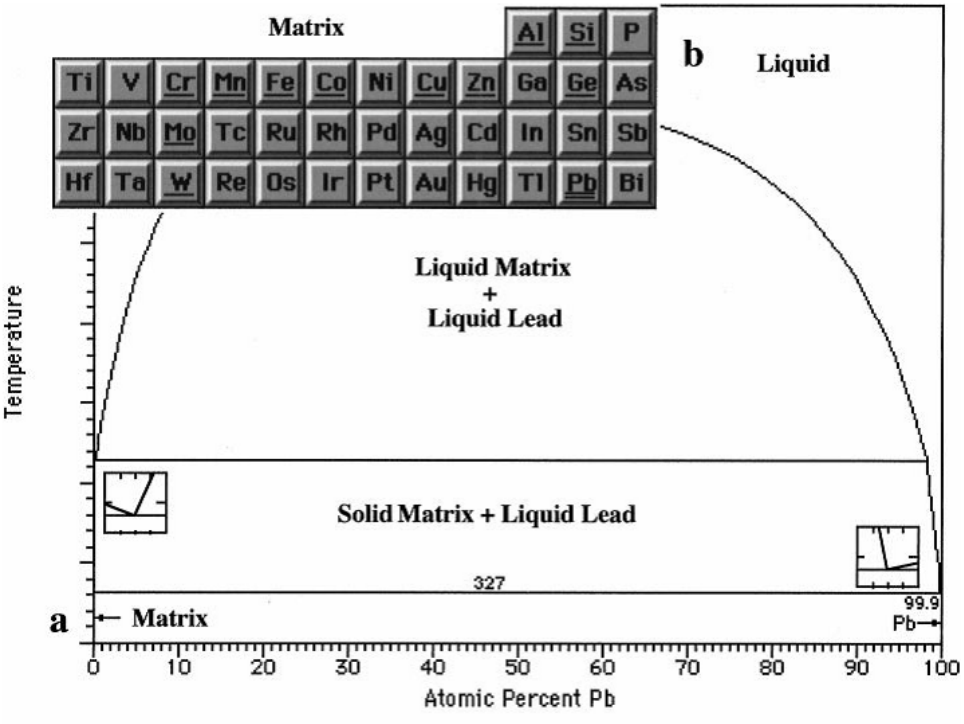
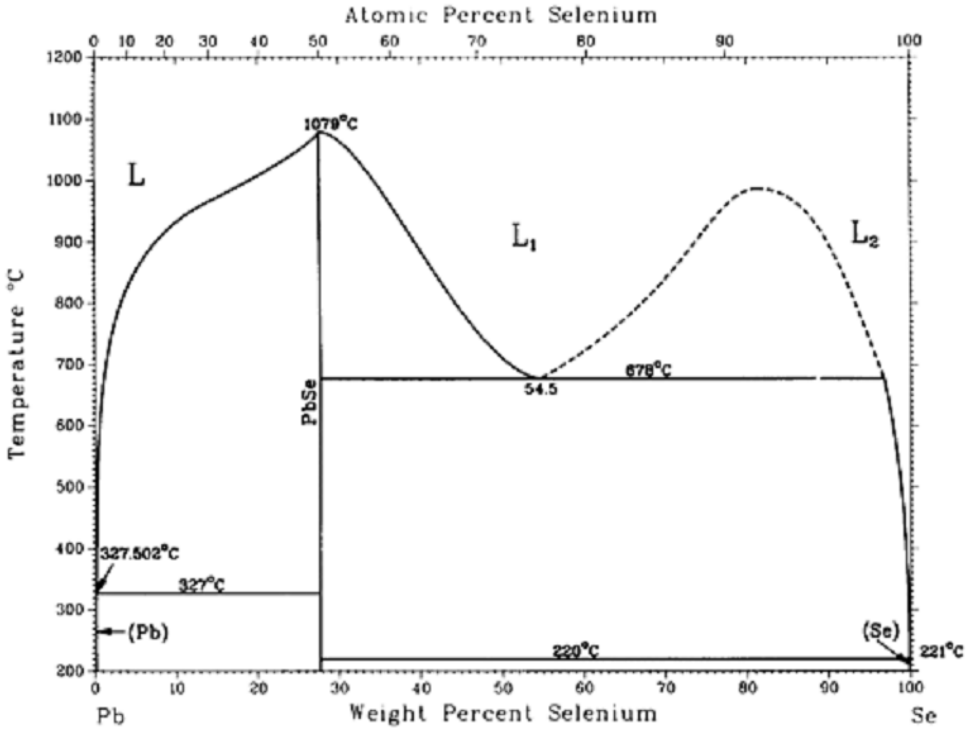


Diagrama de fase esquemático X-Pb. [38].



A4 - Diagrama de fase Pb-Se, [45]



A5 - Diagrama de fase Se-Si, [43]

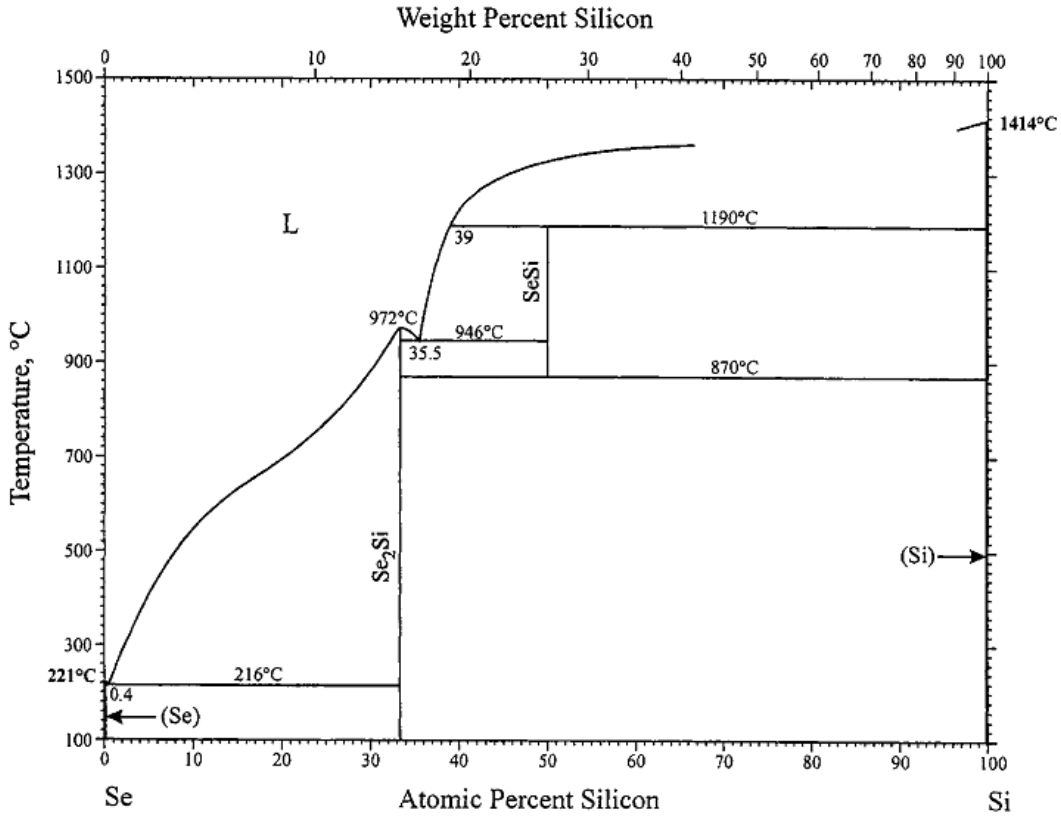
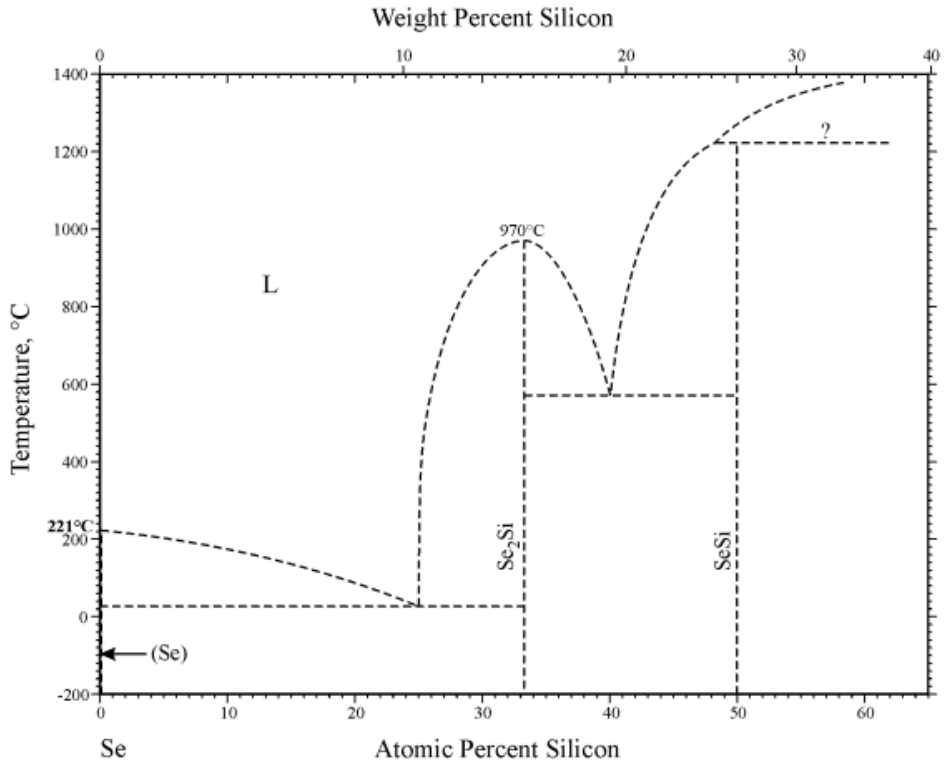


Diagrama de fase Se-Si, [40]



A7 – Distâncias interplanares d_{hkl} e distância entre reflexões $2/d_{hkl}$ do Si, Se, Pb, $SiSe_2$ e PbSe.

hkl	Si		PbSe		Pb	
	d_{hkl} [Å]	$2/d_{hkl}$ [nm^{-1}]	d_{hkl} [Å]	$2/d_{hkl}$ [nm^{-1}]	d_{hkl} [Å]	$2/d_{hkl}$ [nm^{-1}]
001	5,430	3,683	6,128	3,264	4,949	4,041
011	3,840	5,21	4,333	4,616	3,500	5,714
111	3,135	6,38	3,538	5,653	2,857	7,000
002	2,715	7,366	3,065	6,525	2,475	8,080
012	2,428	8,237	2,741	7,297	2,213	9,037
112	2,217	9,021	2,502	7,994	2,021	9,896
022	1,920	10,417	2,167	9,229	1,750	11,429
031	1,94	10,31	1,938	10,32	1,565	12,78
113	1,637	12,217	1,848	10,822	1,492	13,405