

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Estudo das propriedades luminescentes e estruturais
de nanopartículas (Si, Ge, Eu e Tb) produzidas por
implantação a quente. *

Felipe L. Bregolin

Tese elaborada sob a orientação do Prof. Dr. Moni Behar e do Prof. Dr. Uilson S. Sias e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Porto Alegre

2012

* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Resumo

Neste trabalho, investigamos o comportamento da emissão de fotoluminescência (PL) e a evolução estrutural de diferentes sistemas de nanopartículas em função dos parâmetros utilizados em sua obtenção. O mecanismo básico de emissão de PL desses sistemas torna possível enquadrá-los em dois grupos básicos. No primeiro caso (Ge implantado em SiO₂ e Si implantado em Si₃N₄), a origem da PL emitida é devido à presença de centros de defeitos radiativos localizados majoritariamente na interface das nanopartículas com a matriz. No segundo (Tb e Eu implantados em SiO₂), a PL tem sua origem em transições eletrônicas de níveis atômicos dos íons de Terras Raras implantados.

Para o sistema de nanopartículas de Ge imersas em SiO₂, íons de Ge foram implantados com uma energia de 120 keV em um filme de SiO₂ de 320 nm de espessura, mantido a uma temperatura constante entre RT e 350 °C. A fluência implantada foi de 0,3 a 2,2 x 10¹⁶ Ge/cm². Posteriormente, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 900 °C em uma atmosfera de N₂ por 15 a 120 min, para a formação das nanopartículas bem como a passivação dos defeitos presentes no óxido, produzidos durante a implantação. Como consequência, duas bandas de PL foram observadas, uma centrada em 310 nm e a outra, com uma intensidade de PL muito superior à primeira, em 390 nm. Dentre as diferentes combinações de fluência e temperatura de implantação e tempo de recozimento, foi observado que a maior intensidade de PL obtida foi das amostras implantadas a 350 °C com 1,2 x 10¹⁶ Ge/cm² e recozidas por 2 h. Nessas condições, a intensidade de PL obtida foi cerca de 4,5 vezes superior a resultados publicados anteriormente. Medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) revelaram que, nessas condições, foram formadas nanopartículas com um tamanho médio menor que as obtidas através da implantação a temperatura ambiente RT. Medidas de espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford (RBS) evidenciam que os átomos de Ge implantados não difundem significativamente para as interfaces, apesar do recozimento a alta temperatura ao qual as amostras foram submetidas, no entanto, é observado um pequeno estreitamento no perfil de concentração, devido à nucleação das nanopartículas durante o recozimento.

Com relação ao sistema de Si em Si₃N₄, íons de Si foram implantados em um filme de Si₃N₄ de 340 nm de espessura, com uma energia de 170 keV, com os substratos mantidos a uma

temperatura constante entre RT e 400 °C. A fluência implantada variou de 0,5 a 2,0 x 10¹⁷ Si/cm². Posteriormente, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos em uma faixa de temperaturas de 350 a 900 °C, em diferentes atmosferas (N₂, Argônio e *forming gas*) e por tempos que variaram de 15 a 120 min. A intensidade máxima de PL foi obtida para amostras implantadas com 1 x 10¹⁷ Si/cm² a 200 °C e recozidas a 475 °C por tempos de 30 a 120 min. Os resultados das medidas de TEM indicam a presença de nanopartículas de Si amorfo em toda a extensão do filme.

No que diz respeito ao sistema de Terras Raras (Tb e Eu) implantados em SiO₂, os íons foram introduzidos na matriz pela implantação realizada a uma energia de 100 keV e uma fluência de 3 x 10¹⁵ íons/cm², mantendo a temperatura do substrato entre RT e 350 °C. Mesmo em amostras como implantadas (sem recozimento) foi observada uma intensa emissão de PL. Medidas de TEM revelaram a formação de nanopartículas para as amostras implantadas a quente. Posteriormente, as amostras foram tratadas termicamente por 1 h em atmosferas de N₂, O₂ e argônio em uma faixa de temperaturas de 500 a 800 °C. Medidas de PL mostram que a temperatura de recozimento ideal é 500 °C para ambos os tipos de íons implantados. Para o Tb, a melhor temperatura de implantação foi 200 °C, e a atmosfera de recozimento não influenciou nos resultados observados. Para o Eu, a temperatura de implantação não teve papel significativo na PL após os recozimentos. Todavia, a atmosfera de recozimento teve um papel chave. Amostras implantadas em N₂ apresentaram uma larga banda de emissão de PL (de 370 a 840 nm). Para amostras recozidas em O₂, uma larga banda de emissão na região do azul-verde foi observada, junto com linhas de emissão na região do vermelho. Medidas de PL a baixas temperaturas revelaram a influência da temperatura da amostra na intensidade da PL.

Abstract

In the present work, we have studied the photoluminescence (PL) emission and the structural properties of two kinds of systems. In the first one (Ge implanted in SiO₂ and Si implanted in Si₃N₄), the PL has its origin in radiative states localized mainly on the interface between the nanoparticles and the matrix. In the second one (Tb and Eu implanted into SiO₂), the PL has its origin in the electronic transitions of the atomic energy levels of the implanted rare-earth ions.

For the Ge in SiO₂ system, Ge was implanted in a 320 nm SiO₂ film with an energy of 120 keV and at temperatures ranging from RT up to 600 °C. The implanted fluence was varied from 0.3 up to 2.2×10^{16} Ge/cm². In order to create the nanostructures, a 900 °C anneal was performed with times ranging from 15 to 120 min. As a consequence, two PL bands were observed, one at 305 nm and the second one with a much higher yield at 385 nm. From the different combinations of implanted fluence, implantation temperature and annealing time, we have observed that the most intense PL yield was obtained when the implantation temperature was of 350 °C, the implanted fluence of 1.2×10^{16} Ge/cm² and the annealing time of 2 h. Under these conditions, the obtained PL yield was 4.5 times larger than the ones obtained at RT implantation. Transmission electron microscopy (TEM) observations indicate that under these conditions, smaller nanocrystals were obtained in comparison with the ones implanted at RT. The RBS results show that the Ge atoms do not diffuse significantly, despite the high temperature of annealing that the sample was submitted. However, a narrowing of the Ge distribution was observed as a result of the clustering process.

Concerning the Si in Si₃N₄ system, the Si excess was introduced in a 340 nm thick Si₃N₄ matrix by a 170 keV implantation, performed at different temperatures, with fluences of 0.5 to 2×10^{17} Si/cm². The annealing temperature was varied between 350 and 900 °C in order to form the Si precipitates. PL measurements show the existence of two superimposed bands centered around 760 and 900 nm. The maximum PL yield was obtained at the following conditions: fluence of 1×10^{17} Si/cm², implantation temperature of 200 °C, annealing temperature of 475 °C. TEM observations show the formation of amorphous Si nanoclusters and their evolution with the annealing temperature.

Concerning rare-earth ions (Tb and Eu) implanted in SiO₂, the ions were introduced in the matrix by a 100 keV implantation performed at different temperatures, with a fluence of 3×10^{15}

ions/cm². The as-implanted samples already present a strong PL emission, even before the thermal treatments. Also, nanoparticles were formed during the hot implantation process without further annealing, as revealed by TEM measurements. The annealing was performed for 1 h in atmospheres of N₂, O₂ or Ar, with temperatures that varied between 500 and 800 °C. PL measurements show that the optimal annealing temperature is 500 °C for both types of ions. For Tb, the optimal implantation temperature was 200 °C, and the annealing atmosphere did not influenced on the final results. For Eu, the implantation temperature did not play a significant influence in the PL after the thermal annealing. However, the annealing atmosphere played a key role. Samples annealed in N₂ presented a broad PL band, ranging from 370 up to 840 nm. For samples annealed in O₂, a broad PL band in the blue-green region was observed, together with emission lines in the red region of the spectra. Low temperature PL measurements show the influence of the sample temperature on the PL intensity.

Sumário

Resumo.....	2
Abstract.....	4
Sumário	6
Capítulo 1: Introdução	10
Capítulo 2: Teoria	15
2.1 – Introdução	15
2.2 – Processo de nucleação	17
2.3 – Processo de crescimento	19
2.4 – Modelos para a luminescência	21
2.4.1 – Confinamento Quântico.....	24
2.4.2 – Centros de defeitos luminescentes	27
2.4.3 – Transições eletrônicas em íons de Terras Raras	31
2.5 – Modelos para eletroluminescência	33
Capítulo 3: Métodos Experimentais.....	35
3.1 – Técnicas de Preparação de Amostras.....	35
3.1.1 – Crescimento de camadas de SiO ₂ sobre Si por oxidação térmica	35
3.1.2 – Deposição química a partir de fase vapor auxiliada por plasma (PECVD).....	37
3.1.3 – Implantação Iônica.....	37
3.1.3.1 – Distribuição Espacial dos Íons Implantados	38
3.1.4 – Recozimentos Isotérmicos	39
3.1.5- Preparação do dispositivo MOSLED	40
3.1.5.1 – Crescimento da camada de Oxinitreto de Silício por PECVD.....	41
3.1.5.2 – Deposição dos Contatos Elétricos de Al e ITO	41

3.1.5.3 – Fotolitografia	42
3.2 – Técnicas de Análise	42
3.2.1 – Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	42
3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	44
3.2.2.1 – Preparação das amostras de TEM.....	46
3.2.3 – Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).....	47
3.2.4 – Medidas Elétricas	49
Capítulo 4: Nanopartículas de Ge em matrizes de SiO ₂ :	50
4.1 – Procedimentos Experimentais.....	50
4.2 – Resultado de medidas de fotoluminescência.....	51
4.2.1 – Intensidade da PL em função da temperatura de implantação	51
4.2.2 – Intensidade da PL em função da fluência implantada.....	55
4.2.3 – Intensidade da PL em função do tempo de recozimento.....	57
4.2.4 – Pós-irradiação	59
Tabela 4.1: Sumário dos diâmetros médios das nanopartículas de Ge de acordo com os parâmetros de preparação:	62
4.3 – Resultados de eletroluminescência.....	62
4.3.1 - Curvas i(V): Dependência da corrente com a tensão aplicada.....	63
4.3.2 - Espectros de EL no regime de corrente constante.....	64
4.3.3 - Evolução temporal da intensidade de EL	65
4.4 – Discussão	66
Capítulo 5: Nanopartículas de Si em matrizes de Si ₃ N ₄	73
5.1 – Procedimentos Experimentais.....	73
5.2 - Resultados	74
5.2.1 – Intensidade da PL em função da temperatura de recozimento.....	74
5.2.2 – Intensidade da PL em função da temperatura de implantação	77

5.2.3 – Intensidade da PL em função da fluência de implantação	78
5.2.4 – Intensidade da PL em função do tempo de recozimento.....	78
5.2.5 – Pós-irradiação e recozimento subsequente	79
5.3 – Discussão	80
Capítulo 6: Terras Raras em SiO ₂	84
6.1 – Procedimento Experimental.....	84
6.2 - Resultados	85
6.2.1 – Térbio	85
6.2.1.1 – Intensidade da PL em função da temperatura de implantação	85
6.2.1.2 – Caracterização Estrutural	87
6.2.2 – Európio.....	89
6.2.2.1 - Intensidade de PL em função da temperatura de implantação	89
6.2.2.2 – Intensidade de PL em função da temp. e atmosfera de tratamento térmico.....	90
6.2.2.3 – Intensidade de PL como função da temperatura da amostra durante a medida	96
6.2.2.4 – Caracterização Estrutural	98
6.3 - Discussão	100
6.3.1 – Térbio	100
6.3.2 - Európio.....	101
Capítulo 7: Conclusões Gerais.....	106
7.1 – Sistemas onde a emissão de PL origina-se em centros de defeitos radiativos de interface.....	107
7.1.1 – Nanopartículas de Ge implantadas em SiO ₂	107
7.1.2 – Nanopartículas de Si em Si ₃ N ₄	108
7.1.3 – Pós-Irradiação	109
7.2 – Íons de Terras Raras implantados em SiO ₂	109
7.2.1 – Térbio	110
7.2.2 - Európio.....	110

7.2.3 – Observações Gerais.....	112
7.3 – Perspectivas.....	112
Referências.....	114
Apêndice A: Artigos Publicados	119

Capítulo 1

Introdução

O Si tem sido por décadas o material dominante na indústria microeletrônica devido às suas excelentes propriedades elétricas, químicas e mecânicas. Com o avanço da miniaturização dos componentes dos circuitos integrados, como constatado pela Lei de Moore ¹, dificuldades estão sendo encontradas para a continuidade da evolução dos mesmos em termos de velocidade de processamento e transmissão de dados. Isto se deve a uma série de fatores que surgem no limite em que os elementos desses circuitos se aproximam cada vez mais da escala atômica, a qual é a barreira fundamental ².

Algumas dessas limitações surgem do fato de que correntes ou pulsos elétricos são utilizados no transporte e processamento de dados nos circuitos integrados. Com a diminuição das dimensões ocorre o aumento da resistência e da capacitância parasítica das linhas de transmissão, limitando sua frequência de operação e eficiência. Além disso, como os componentes estão cada vez mais próximos entre si, também há interferência eletromagnética entre os mesmos. Finalmente, para dimensões cada vez menores, não será mais possível descartar efeitos quânticos como fontes de interferência, visto que na escala atômica, os elétrons podem saltar, por tunelamento quântico, entre linhas adjacentes ou mesmo através da porta dos transistores.

Diversas soluções têm sido implementadas com o objetivo de retardar o chamado gargalo eletrônico dos circuitos integrados: dielétricos de porta com uma maior constante dielétrica (*high k*) são empregados para diminuir a corrente de fuga; estruturas de multicamadas de silício-dielétrico-silício (*Silicon on insulator – SOI*) são utilizadas como substrato, no lugar dos tradicionais substratos de Si, com o objetivo de diminuir a capacitância parasítica, aumentando assim o desempenho.

Outra alternativa possível para contornar essas limitações consiste em substituir a forma na qual os dados são transmitidos e processados dentro dos circuitos integrados. Em vez de elétrons, passar a utilizar fótons ². Na indústria microeletrônica, a construção de dispositivos optoeletrônicos integrados, compatíveis com a tecnologia baseada no Si, possui um futuro bastante promissor. Porém, devido à dificuldade de migração e custos, apresenta-se como um grande desafio. Fótons se propagam na maior velocidade possível num dado meio, permanecendo confinados nas guias de

onda, sem gerar interferência eletromagnética entre as mesmas. Apresentam baixa atenuação (perdas por transmissão), reduzindo significativamente a dissipação térmica. Além disso, utilizando-se sinais de luz com frequências distintas através de uma mesma guia de onda, é possível transmitir vários sinais simultaneamente (multiplexação). Todas estas vantagens levaram a um intenso desenvolvimento na indústria da telecomunicação, sendo pioneira na utilização de luz para a transmissão de dados. Isto causou uma forte demanda pela obtenção de dispositivos optoeletrônicos capazes de gerar, modular e processar sinais ópticos, integrados à atual tecnologia microeletrônica baseada no silício. Entretanto, o Si é um péssimo fotoemissor devido à sua banda proibida de 1,1 eV ser indireta. Ou seja, para que transições opticamente ativas ocorram no silício (absorção e emissão de luz) é necessária a interação eletrônica com fônons da rede cristalina. Como estes são processos de segunda ordem, a probabilidade dessas transições é reduzida significativamente em comparação com os semicondutores de banda direta, como por exemplo, o arseneto de gálio.

É muito desejável, então, a obtenção de materiais emissores de luz que substituam ou modifiquem o Si, mas que sejam facilmente integrados na tecnologia atual da microeletrônica, que orbita em torno dele. Atualmente, há uma variedade de soluções para a detecção e conversão de sinais ópticos em sinais elétricos em circuitos integrados. Porém, apesar de existirem dispositivos discretos emissores de luz baseados em semicondutores compostos ou polímeros, a dificuldade em unir estes materiais a circuitos integrados até o presente ainda apresenta desafios a serem superados.

Contudo, a partir da observação de fotoluminescência (PL) em Si poroso por Canham et al. em 1990³, deu-se início a um grande número de estudos sobre as propriedades luminescentes de nanopartículas em materiais compatíveis com o Si. Isto porque materiais nanoestruturados podem apresentar propriedades bastante distintas dos mesmos materiais, porém em grandes volumes (em *bulk*). Por exemplo, nanocristais de Si em matrizes de SiO₂ são fotoluminescentes, pois em dimensões nanométricas os éxcitons tornam-se espacialmente confinados (confinamento quântico), alterando a estrutura de bandas do Si, permitindo que transições ópticas radiativas aconteçam com uma eficiência muito maior. Já nanocristais de Ge em matrizes de SiO₂, ou nanopartículas de Si em Si₃N₄, por exemplo, exibem fotoluminescência por apresentarem centros de defeito radiativos em sua interface com a matriz.

Entre as diversas técnicas utilizadas para a produção das nanopartículas, destacam-se os métodos de deposição de camadas ⁴⁻⁷ e a implantação iônica ⁸⁻¹⁷. Em particular, a implantação iônica demonstrou ser uma técnica muito apropriada por possuir diversas vantagens ^{11, 17, 18}, como um controle preciso da concentração e profundidade dos íons inseridos na matriz, apresentando grande reprodutibilidade. Estas características são de fundamental importância na indústria microeletrônica, onde, há várias décadas, a técnica de implantação iônica constitui ferramenta indispensável na fabricação de dispositivos.

Os primeiros experimentos utilizando a implantação iônica para produção de nanopartículas de elementos do grupo IV em matrizes de SiO₂ foram reportados no início da década de 90 e seus promissores resultados motivaram uma intensa atividade de pesquisa na área, como ilustrado no artigo de revisão de Rebohle et al. ¹³.

O óxido de silício (SiO₂) é indiscutivelmente a matriz mais comumente utilizada para hospedar nanopartículas, pois tem uma boa capacidade de passivar interfaces e superfícies, é um ótimo isolante e uma excelente barreira de difusão, além de ser altamente seletivo a ataques químicos em relação ao silício. Entretanto, matrizes de nitreto de silício (Si₃N₄) também são promissoras para cumprir esse papel, tendo como vantagem em relação ao SiO₂ uma banda proibida menor (≈ 5 eV), o que facilita a injeção de portadores, aumentando a eficiência e durabilidade dos dispositivos. Além disso, em matrizes de SiO₂, são necessários tratamentos térmicos a altas temperaturas ($T > 900$ °C) para formar nanopartículas luminescentes, o que dificulta em muito a integração dos LEDs produzidos com os demais componentes eletrônicos.

No que se refere ao estudo sobre a luminescência em materiais compatíveis com o silício, novos elementos foram utilizados na tentativa de obter uma emissão mais intensa e em uma gama maior de comprimentos de onda. No caso do uso de elementos Terras Raras (TRs) implantados em matrizes de SiO₂, o primeiro indício de emissão de PL foi publicado em 1983 por Ennen et. al. ¹⁹, onde se observou a emissão em 1,54 μm por íons de Er³⁺ introduzidos em matrizes de SiO₂ por implantação iônica. Após o início da década de 90, o estudo da luminescência de outros TRs em matrizes compatíveis com o Si começou a ser extensivamente pesquisado ²⁰. Além disso, diversos trabalhos foram publicados sobre este tópico envolvendo outros TRs, como o Tb ²⁰⁻²³ e Eu, onde, para este último, foi reportado em 2007 por Prucnal et al. ²⁴ uma intensa emissão de eletroluminescência (EL), cuja faixa de frequência espectral observada (vermelho ou azul) dependia

da corrente de excitação. Existem ainda diversos trabalhos sobre a PL e EL de terras raras em substratos compatíveis com o Si e um extenso apanhado pode ser encontrado na literatura ²⁵.

Até então, para os sistemas descritos acima, os trabalhos que relatam o uso da técnica de implantação iônica para gerar o excesso de soluto na matriz realizam este processo com os substratos mantidos na temperatura ambiente (*room temperature* - RT), seguido de um tratamento térmico em alta temperatura.

A partir do ano de 2004, foi montado o Laboratório de Fotoluminescência no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS (LII-UFRGS), para o estudo da fotoluminescência de nanopartículas de Si em SiO₂ produzidas por uma nova abordagem experimental. Esta nova abordagem caracteriza-se por realizar as implantações com os substratos mantidos a altas temperaturas. Um aspecto importante da implantação a quente é sua influência na distribuição de tamanho das nanoestruturas formadas e na qualidade da matriz. O uso da técnica de implantação a quente foi empregada com sucesso pelo grupo do LII para o sistema de nanocristais de Si implantados em matrizes de SiO₂, apresentando ganhos significativos na intensidade da PL quando comparado com amostras implantadas a RT, como reportado por Sias et al. ²⁶⁻³⁰.

O presente trabalho empregou a técnica de implantação a quente dando continuidade à pesquisa sobre a fotoluminescência de nanopartículas em sistemas já estudados como Ge em SiO₂, mas também em novos sistemas, como no caso de Si em Si₃N₄. Além disso, novas linhas de pesquisa foram desenvolvidas, tal como o estudo da luminescência de íons de Terras Raras (Tb e Eu) em matrizes de SiO₂ e o estudo da eletroluminescência de dispositivos produzidos com nanopartículas de Ge em SiO₂. Em todos os casos, as implantações foram realizadas em uma faixa de temperaturas entre RT e 350 °C, seguido de um tratamento térmico a alta temperatura, para a formação das nanopartículas e passivação dos defeitos presentes na matriz. Tivemos como objetivo avaliar o comportamento da emissão de luz em função da variação sistemática de parâmetros adicionais na produção das mesmas, com a meta de maximizar a PL e EL obtidas, bem como buscar a otimização das características elétricas dos dispositivos produzidos. Para a caracterização estrutural das amostras foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e, para obtenção dos perfis de concentração dos íons implantados, a técnica de Retroespalhamento de Rutherford (RBS). Quando combinadas, as informações provenientes dessas medidas feitas antes e depois dos recozimentos térmicos proporcionam importantes informações sobre a

evolução microestrutural das amostras bem como o comportamento difusivo dos íons implantados nas mesmas.

Os capítulos que seguem estão organizados da seguinte forma: No capítulo 2 é apresentada a teoria, onde são abordados os mecanismos básicos sobre a nucleação e crescimento de nanopartículas imersas em matrizes sólidas, bem como os mecanismos responsáveis por sua emissão de luz. O capítulo 3 contém as técnicas de preparação e caracterização utilizadas na confecção e análise das amostras em estudo, bem como os princípios envolvidos em cada uma delas, discutidos de forma sucinta. Nos capítulos 4 a 6 são apresentados os resultados de medidas de PL de cada um dos sistemas estudados nesse trabalho, bem como a sua caracterização microestrutural por TEM e perfis de concentração dos íons implantados por RBS. Ao final de cada capítulo, uma discussão sobre o sistema em questão é elaborada. Os sistemas estudados foram: nanopartículas de Ge em SiO_2 (Cap. 4), de nanopartículas de Si em Si_3N_4 (Cap. 5) e nanopartículas de elementos Terras Raras (Tb e Eu) em SiO_2 (Cap. 6). Adicionalmente, para o último sistema, também foram realizadas medidas de PL em função da temperatura da amostra, para amostras implantadas com Eu. No capítulo 7 são elaboradas as conclusões gerais sobre os sistemas estudados, com algumas conclusões e perspectivas para a continuação do trabalho serão apresentadas. Finalmente, no Apêndice A, estão anexados os artigos relacionados a este trabalho.

Capítulo 2

Teoria

Este capítulo tem como objetivo principal revisar os conceitos básicos relacionados à formação de nanopartículas imersos em matrizes sólidas, bem como os mecanismos responsáveis por sua emissão de luz.

2.1 – Introdução

A descoberta da fotoluminescência (PL) em Si poroso³ no espectro visível deu início a um grande número de estudos sobre as propriedades luminescentes de nanopartículas em materiais compatíveis com o Si. Dentre as diversas técnicas utilizadas para a produção das nanopartículas, destacam-se os métodos de deposição de camadas⁴⁻⁷ e a implantação iônica⁸⁻¹⁷.

A produção de nanopartículas imersas em matrizes sólidas é de grande importância tecnológica. Para isso, é fundamental o conhecimento dos processos de formação e evolução das mesmas para a otimização de suas propriedades durante a fabricação dos dispositivos.

As nanopartículas podem ser obtidas por dois tipos de processos fundamentalmente distintos: O método chamado de baixo-para-cima (*bottom up*) refere-se ao crescimento e auto-organização entre átomos e moléculas individuais que acabam por formar nanoestruturas. Por outro lado há o método de cima-para-baixo (*top down*), onde técnicas de litografia e ataques químicos (*etching*) em um material macroscópico uniforme (*bulk*) geram as nanoestruturas através de sua manipulação em escala atômica. O método *top down* é atualmente o mais adequado para uso em circuitos integrados, por empregar as mesmas técnicas utilizadas em sua fabricação.

A técnica de implantação iônica é um processo do tipo *top down*, onde as nanopartículas são formadas a partir da inserção de uma quantidade de um soluto dentro de uma matriz sólida além de seu limite de saturação, ou seja, a solução fica supersaturada. Após a implantação, quando fornecemos energia térmica suficiente (através do tratamento térmico), vários processos podem ocorrer. Devido à supersaturação, a nucleação de precipitados é favorecida. Posteriormente, ocorre o crescimento das nanopartículas pela absorção do excesso de soluto contido na matriz.

Finalmente, seu crescimento dar-se-á por um processo termodinâmico competitivo chamado de *Ostwald ripening*, no qual interações entre as partículas e o campo de soluto diluído na matriz determinarão a evolução do sistema. A figura 2.1 mostra de forma ilustrativa os processos de nucleação e crescimento das nanopartículas, onde o soluto supersaturado foi inserido dentro da matriz pela técnica de implantação iônica.

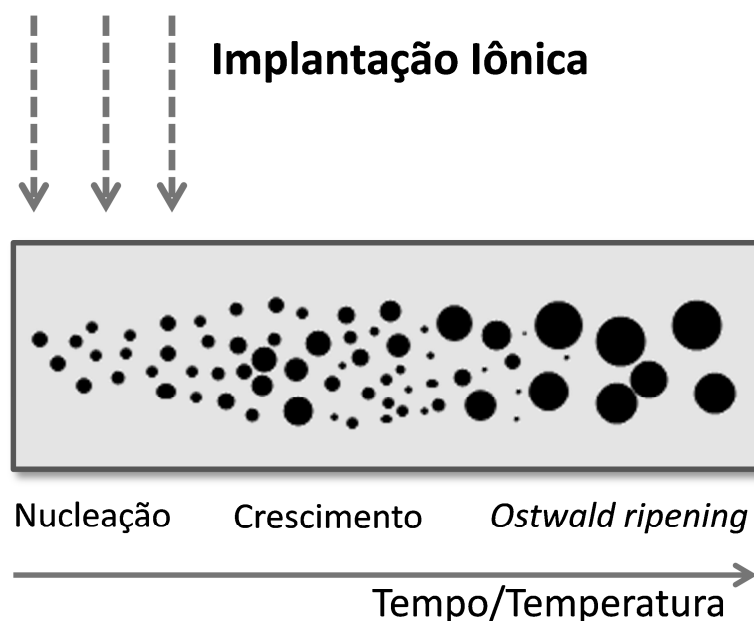


Figura 2.1: Esquema dos processos de nucleação e crescimento das nanopartículas produzidas por meio de implantação iônica de um excesso de soluto em uma matriz. (Adaptado de [31])

O crescimento de nanopartículas de Si e Ge em matrizes de SiO_2 foi alvo de diversos trabalhos experimentais e teóricos^{13, 32-35}, os quais se baseiam nos processos de nucleação e crescimento competitivo (*Ostwald ripening*). O objetivo deste trabalho não é investigar de forma profunda estes processos, mas sim compreender de um modo geral como as nanopartículas se formam no interior de uma matriz, bem como sua relação com a criação dos centros luminescentes que dão origem à fotoluminescência e eletroluminescência, focos de nosso interesse.

A fotoluminescência de filmes de SiO_2 implantados com elementos do grupo IV levou à publicação de um elevado número de trabalhos, relacionados em um artigo de revisão por Rebohle et al.¹³, onde bandas de PL são vistas em diferentes regiões do espectro eletromagnético (do IR até o UV). Os primeiros experimentos de PL de camadas de SiO_2 implantadas com Si, após tratamento térmico e excitadas com fótons de 2,5 eV, relatam emissão na região espectral do vermelho. Há ainda estudos que mostram PL na região do infravermelho^{9, 36-38}. A origem dessas emissões foi

atribuída a efeitos de confinamento quântico (*quantum confinement* - QC) dos portadores no interior de nanocristais de Si formados no óxido após o processo de implantação e tratamento térmico em altas temperaturas (≥ 1000 ° C).

Para matrizes de SiO₂ implantadas com Ge, diferentes bandas de PL desde o vermelho até o verde foram identificadas ^{16, 39-42}, dependendo da energia de excitação utilizada. Mais recentemente, a utilização de uma energia de excitação mais alta (5,1 eV) permitiu a identificação de duas novas bandas de PL na região do azul e do UV ^{10-13, 40, 43}, cuja luminescência foi atribuída à relaxação de defeitos radiativos na interface das nanopartículas.

Já para matrizes de Si₃N₄ que apresentam excesso de Si, diferentes bandas de PL foram observadas em uma faixa espectral de 300 a 900 nm (4,0 – 1,4 eV) ⁴⁴⁻⁴⁸. As bandas observadas dependem do método utilizado para a fabricação do filme (comumente *sputtering* ⁴⁴ ou deposição ^{45, 46}), e da energia de excitação utilizada. A origem de emissão dessas bandas foi atribuída a efeitos de confinamento quântico ⁴⁹ e a centros de defeitos radiativos de interface ⁵⁰⁻⁵³.

No estudo da luminescência de Terras Raras implantados em SiO₂, diversas linhas distintas de emissão espectral foram observadas, dependendo do íon Terra Rara específico utilizado e de seu estado de ionização ^{24, 25, 54-57}. A luminescência desses materiais se deve a transições eletrônicas de níveis atômicos dos íons de TR.

Nas próximas seções serão apresentados de forma sucinta os processos de nucleação e crescimento das nanopartículas, bem como os dois modelos de fotoluminescência que podem ocorrer em elementos do grupo IV implantados em matrizes de SiO₂, confinamento quântico e defeitos radiativos de interface.

2.2 – Processo de nucleação

Nucleação é o processo no qual partículas de um soluto coalescem de forma localizada produzindo uma nova fase termodinamicamente distinta no interior de uma matriz. Existem várias aproximações teóricas, a clássica e as não clássicas, que descrevem os processos de nucleação. A teoria clássica possui a desvantagem de considerar propriedades macroscópicas das substâncias como sendo aplicáveis para as nanopartículas, além de assumir que a interface partícula/matriz é bem definida. Uma das teorias *não clássicas* mais aceita atualmente é a teoria auto-consistente de

nucleação (*self-consistent nucleation theory* – SCT), que considera cada precipitado criado como sendo uma concentração de soluto que apresenta uma interface difusa com a matriz.

No regime de nucleação clássica, a criação de uma segunda fase a partir de uma solução supersaturada tem como força motriz a redução da energia livre de Gibbs por unidade de volume ($\Delta G_V < 0$). Durante o processo de nucleação os átomos devem difundir pela matriz para formar um pequeno volume de precipitado, o que resulta na criação de uma nova interface partícula/matriz, aumentando a energia livre do sistema. Além disso, diferenças entre as estruturas do precipitado e da matriz poderão gerar campos elásticos de deformação⁵⁸, o que também acaba por aumentar a energia livre do sistema. A variação da energia livre do sistema durante o processo de nucleação possui três contribuições⁵⁸:

- a) Redução da energia livre devido à formação de um núcleo de fase β e com volume V : $V\Delta G_V^\beta$;
- b) Aumento da energia livre devido à existência de uma interface precipitado/matriz de superfície A e densidade areal de energia livre γ : $A\gamma$. Isto na verdade é uma simplificação, no caso mais geral, devemos considerar que diferentes planos atômicos fornecem diferentes energias de interface, de forma que a energia total é dada pela soma $\sum A_i\gamma_i$;
- c) Aumento da energia livre devido à criação do campo de tensão elástico, em função do desajuste (*misfit*) entre as estruturas do precipitado e da matriz: $V\Delta G_V^{el}$.

Então, temos que a soma das contribuições fornece a diferença da energia livre total, ou seja:

$$\Delta G = -V\Delta G_V^\beta + A\gamma + V\Delta G_V^{el} \quad (2.1)$$

Assumindo a simplificação no item (b) e considerando os núcleos dos precipitados como sendo esferas de raio R , podemos reescrever (2.1) como:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi R^3(\Delta G_V^\beta - \Delta G_V^{el}) + 4\pi R^2\gamma \quad (2.2)$$

Na figura 2.2 temos as contribuições individuais dos termos da equação acima. Podemos observar que a variação da energia livre de um precipitado é determinada pela competição entre os termos de área ($\propto R^2$) e volume ($\propto R^3$). O termo de volume favorece a criação do núcleo, por sua vez o termo de área favorece sua dissolução. Para pequenos valores de R , o termo de superfície domina, já para valores grandes de R , o termo dominante é o termo volumétrico. O raio no qual a soma das contribuições atinge um máximo é chamado de *raio crítico de nucleação* (R^*). Logo, se o

núcleo formado possui raio menor que R^* , a tendência é o mesmo reduzir sua energia livre dissolvendo-se na matriz. Por outro lado, se o núcleo possuir raio maior que R^* , a redução na sua energia livre se dará pela absorção de soluto da matriz, o que acarretará no seu crescimento. O máximo da curva fornece o valor de raio crítico R^* e o valor da barreira para nucleação ΔG^* :

$$R^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_V^\beta - \Delta G_V^{el})} \quad (2.3)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V^\beta - \Delta G_V^{el})^2} \quad (2.4)$$

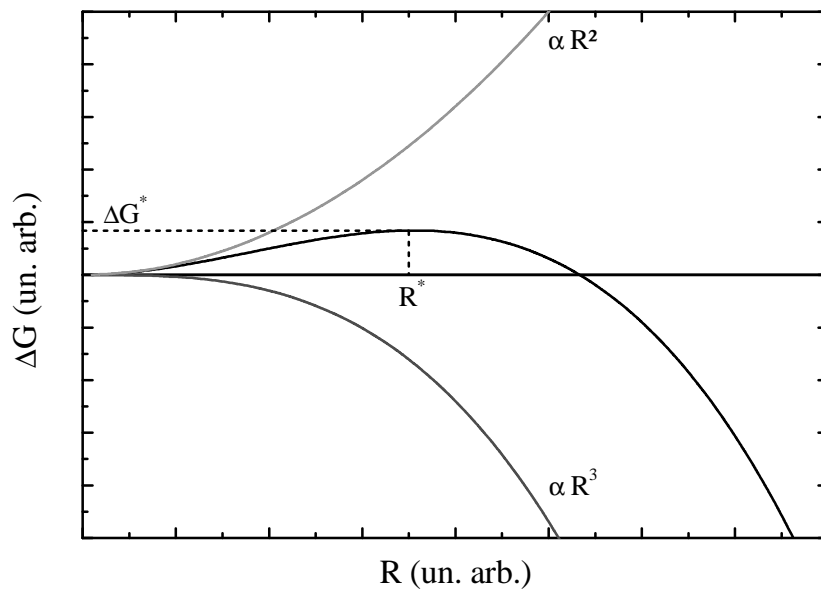


Figura 2.2: Variação da energia livre de um núcleo de raio R , conforme a Eq. 2.2. (Adaptado de [59])

2.3 – Processo de crescimento

No princípio da nucleação, o volume total dos núcleos é tão pequeno que a formação e crescimento deles não influem significativamente sobre a supersaturação da matriz. Sendo assim, como o raio crítico depende do grau de supersaturação, o mesmo pode ser considerado constante. Todavia, durante o processo de nucleação e crescimento, o soluto dissolvido é absorvido da matriz, diminuindo a supersaturação. Este decréscimo na supersaturação acaba por inibir o surgimento de novos centros de nucleação, enquanto os núcleos existentes se transformam em precipitados que continuam a crescer sustentados pelo campo de soluto. Com a contínua redução do campo de soluto, os precipitados iniciam um processo competitivo por ele. Tal processo é chamado de

Ostwald ripening, o qual ocorre por interações difusivas entre as nanopartículas, que depende fundamentalmente das características do campo de soluto dissolvido na matriz.

O processo de *Ostwald ripening* pode ser compreendido considerando-se um sistema formado por duas partículas esféricas de raio R_1 e R_2 , imersas em uma matriz. O sistema tentará minimizar sua energia livre, minimizando a energia de superfície através da redução da sua área total de interface. Isto acaba por favorecer o crescimento das partículas maiores à custa da dissolução das menores. Durante o processo de *Ostwald ripening*, partículas maiores crescem pela absorção de soluto da matriz e partículas menores se dissolvem, liberando soluto para a matriz. Se a difusão dos átomos do soluto entre as duas partículas através da matriz for mais lenta que a troca de soluto na interface partícula/matriz, o processo é controlado (limitado) por difusão. No caso contrário, teremos um processo controlado por reação na interface das mesmas.

Na figura 2.3 está esquematizado o perfil de distribuição de soluto para os processos controlados por difusão e reação. Quando a difusividade é suficientemente alta, o campo de soluto pode ser considerado homogêneo em toda matriz e então o processo é controlado pela taxa de reação na interface das partículas [curva (a) na Fig. 2.3]. Já para o processo controlado por difusão, a taxa de troca na interface partícula/matriz é alta, existindo um gradiente de concentração de soluto entre as regiões próximas às nanopartículas e as regiões mais afastadas [curva (b) na Fig. 2.3]. Neste caso, a concentração de soluto próxima às partículas pode ser estimada através do uso da equação de Gibbs-Thomson, onde a concentração de soluto nas proximidades dos precipitados é obtida através do raio de curvatura da interface dos mesmos. A concentração de soluto em regiões mais afastadas das partículas pode ser descrita por uma função de campo homogêneo^{60, 61}.

Finalmente, se o sistema possuir uma alta densidade de partículas, o gradiente de concentração de soluto dependerá de características locais [curva (c) na Fig. 2.3], tais como a separação entre as partículas e seu tamanho. Para a maioria dos casos, a fração de volume da fase precipitada é alta o suficiente para que ocorram interações diretas entre uma partícula e seus primeiros vizinhos.

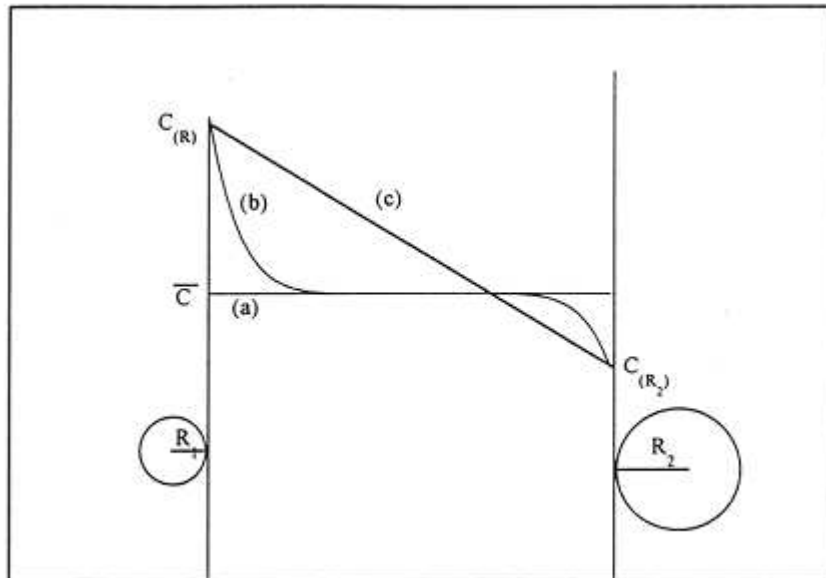


Figura 2.3: Perfis de concentração para processos controlados por: a) reação; b) difusão; c) difusão, para um sistema com alta densidade de partículas (Extraído de [59])

No presente trabalho, como o processo de implantação iônica introduz o excesso de soluto (Ge, Si, Eu ou Tb) em uma região bastante localizada da amostra, o processo de crescimento é limitado por difusão. Porém, no centro do perfil de implantação há uma grande quantidade de precipitados, e o gradiente de concentração do soluto depende de características locais.

Detalhes adicionais sobre o estudo do crescimento competitivo de precipitados podem ser encontrados nas referências [60-63].

2.4 – Modelos para a luminescência

As propriedades luminescentes das nanopartículas estudadas neste trabalho têm sua origem em centros de defeitos radiativos localizados principalmente na interface das mesmas, mais especificamente em centros deficientes em oxigênio (*oxygen deficiency centers – ODCs*), e também em transições eletrônicas localizadas nos íons de Terras Raras. Apresentaremos a seguir uma breve revisão desses modelos de luminescência. A figura 2.4 relaciona as regiões de emissão com seu mecanismo e material.

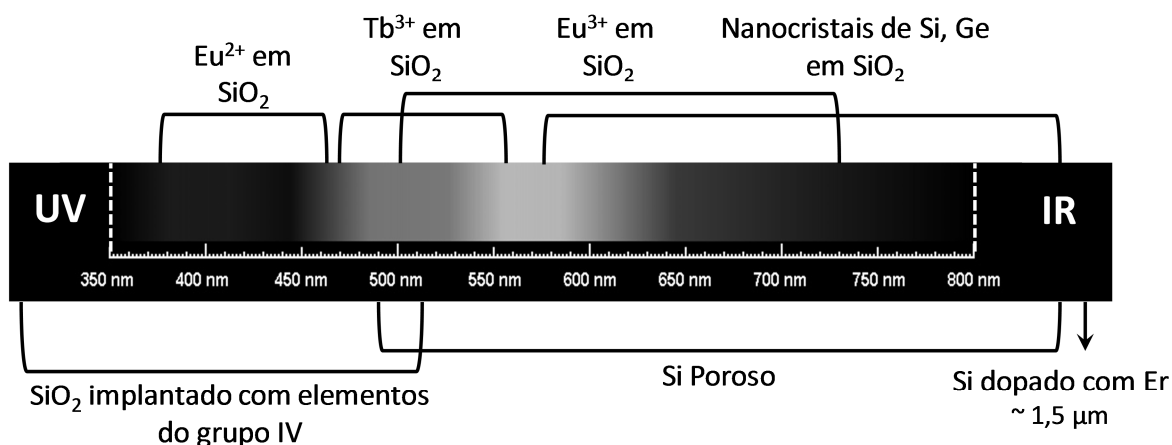


Figura 2.4: Regiões do espectro eletromagnético e seus respectivos mecanismos de emissão em materiais relacionados ao Si. (Adaptado de [64])

Em amostras consistindo de uma camada de SiO_2 implantada com elementos do grupo IV, a emissão de luz na região de curtos comprimentos de onda ($\lambda < 550 \text{ nm}$) tem sido atribuída a ODCs criados no interior do óxido. Já para longos comprimentos de onda ($\lambda > 500 \text{ nm}$), o mecanismo de emissão está relacionado ao confinamento quântico dos portadores dentro das nanopartículas.

Para amostras que consistem em filmes de nitreto de silício com excesso de Si (introduzido por implantação iônica ou na própria deposição), a emissão de PL foi atribuída a distintos mecanismos, dependendo da banda de emissão observada.

Para a banda de emissão em torno de 760 nm, as origens de sua emissão foram atribuídas a defeitos radiativos relacionados a ligações do tipo $\text{Si} = \text{O}$ ^{65, 66} pela incorporação de oxigênio durante a deposição ou tratamento térmico, e também a presença de nanoestruturas de silício amorfo ($\alpha\text{-Si}$), como as presentes em filmes multicamadas do tipo SiO_2/Si ⁶⁶.

Já para a banda de emissão centrada em 900 nm, Dal Negro et al. publicaram trabalhos^{50, 52} nos quais a origem dessa banda foi atribuída a centros de defeitos radiativos relacionados a estados de interface, do tipo Si – N, entre os átomos de nitrogênio da matriz de Si_3N_4 e a superfície das nanopartículas de Si, análogo às vacâncias neutras em oxigênio (*neutral oxigen vacancy – NOV*) presentes em matrizes de SiO_2 . Além disso, há trabalhos os quais atribuem a origem dessa banda de emissão ao mecanismo de confinamento quântico⁴⁹, pois observaram um deslocamento para o vermelho (*redshift*) na banda de emissão de PL com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

No caso do uso de elementos Terras Raras (TRs) implantados em matrizes de SiO₂, o primeiro indício de emissão de PL foi publicado em 1983 por Ennen et. al.¹⁹, onde se observou a emissão em 1,54 μm por íons de Er³⁺ introduzidos em matrizes de SiO₂ por implantação iônica. Após isso, estudo da luminescência de outros TRs em matrizes compatíveis com o Si começou a ser extensivamente pesquisado²⁰, com diversos trabalhos publicados envolvendo outros TRs²⁰⁻²⁴. Um extenso apanhado pode ser encontrado na literatura²⁵. Como a emissão de PL por íons de Terras Raras se origina no relaxamento radiativo de transições eletrônicas de níveis atômicos dos íons TR, o espectro de emissão depende fundamentalmente do elemento TR em questão e de seu estado de ionização, como pode-se ver na Fig. 2.5, onde estão ilustrados os espectros de emissão de eletroluminescência de amostras implantadas com diferentes íons de TR.

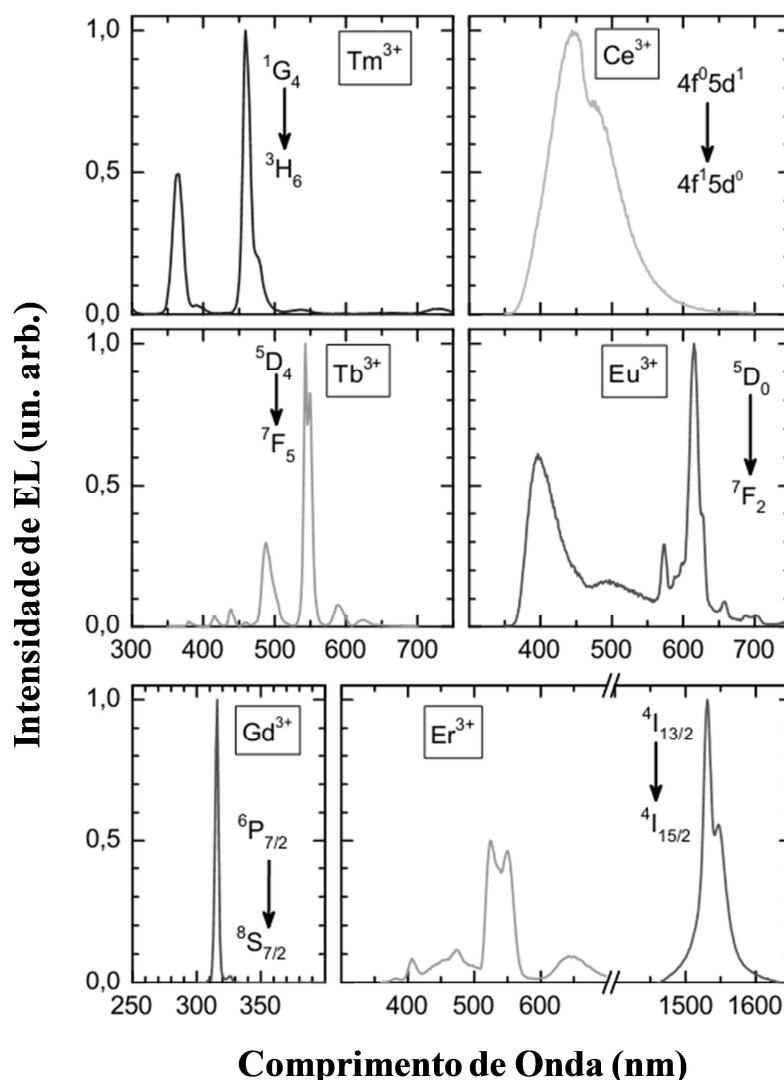


Figura 2.5: Espectros de EL de amostras implantadas com Terras Raras, com a descrição da transição eletrônica principal (mais intensa). (Adaptado de [57])

2.4.1 – Confinamento Quântico

O efeito de confinamento quântico (*quantum confinement* – QC) está relacionado às características da estrutura de bandas de um semiconductor quando o movimento de seus elétrons é restrito em uma ou mais dimensões.

Em um cristal semiconductor, os níveis de energia se somam, formando bandas de energia. Para um semiconductor em *bulk* (3D), a densidade de estados eletrônicos $\rho(E)$ forma um contínuo. Todavia, quando confinamos espacialmente o movimento dos elétrons em uma de suas dimensões (na ordem de alguns raios de Bohr (a_0) dos portadores), $\rho(E)$ se torna quantizada, e temos os chamados poços quânticos (2D). Se continuarmos a aumentar o número de dimensões de confinamento do movimento dos elétrons, teremos os fios quânticos (1D) e, finalmente, os pontos quânticos (0D), conforme ilustrado na figura 2.6.

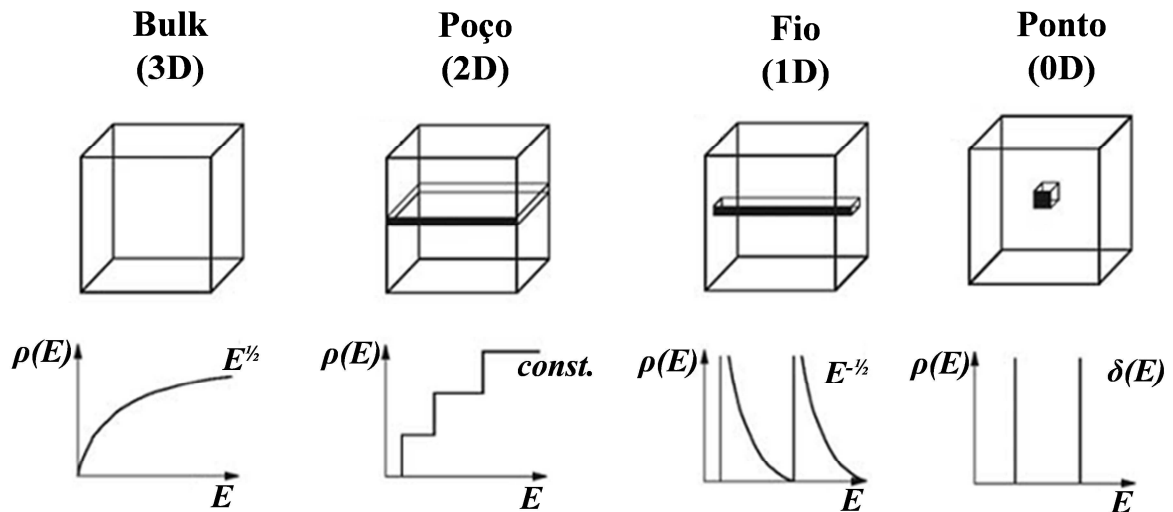


Figura 2.6: Densidade de estados em função do número das dimensões de confinamento quântico. Adaptado de [67].

No que segue, trataremos apenas de pontos quânticos (*quantum dots* – QDs), visto que as nanopartículas presentes neste trabalho possuem dimensões nas quais o confinamento quântico é tridimensional. Para um nanocristal semiconductor de diâmetro d , o mesmo terá um QC forte se:

$$l_c \ll d \leq a_B \quad , \quad (2.5)$$

onde l_c é o parâmetro de rede do semiconductor e a_B é o raio de Bohr sendo dado por:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty\hbar^2}{m_0e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2.6)$$

onde ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo, ϵ_∞ é a constante dielétrica relativa do meio, \hbar é a constante de Planck, m_0 é a massa do elétron em repouso, m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente. Para um ponto quântico de Si, o raio de Bohr é de aproximadamente 5 nm.

O confinamento espacial dos portadores leva a um alargamento da banda proibida (*band gap*) e também dos níveis de energia discretos, sendo $\Delta E \propto d^{-2}$. Isso significa que, quanto menores forem as nanopartículas, maior será a largura da banda proibida e, conseqüentemente, a energia dos fótons emitidos pela mesma (*blueshift*), como ilustrado na Fig. 2.7.

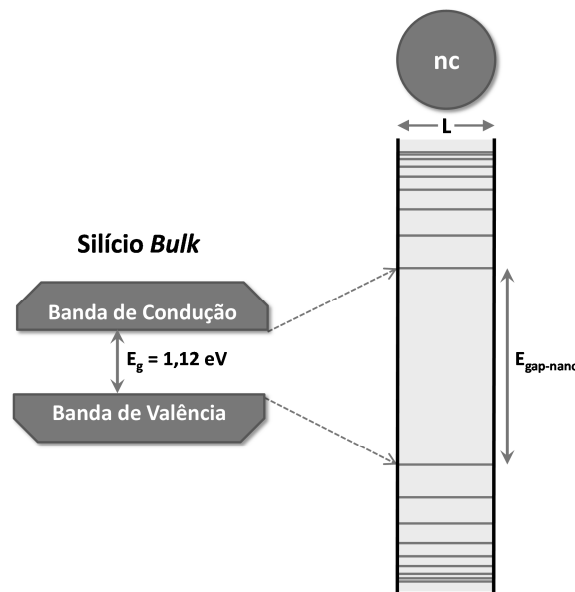


Figura 2.7: Ilustração mostrando o efeito do confinamento quântico sobre a largura da banda proibida e quantização dos níveis energéticos de um silício *bulk* até um nanocristal de dimensão L .

Os estados de energia da nanopartícula podem ser obtidos tratando-a simplificada como sendo um ponto quântico cúbico, ou seja:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = E_{bulk} + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \left(\frac{n_x + n_y + n_z}{d} \right)^2, \quad (2.7)$$

onde $E_{x,y,z}$ é a energia de um estado da nanopartícula, E_{bulk} é a largura da banda proibida do elemento da nanopartícula em *bulk* (Ge para o sistema Ge:SiO₂, Si para Si:Si₃N₄, Eu para Eu:SiO₂ e Tb para Tb:SiO₂), \hbar é a constante de Planck, m^* é a massa efetiva do éxciton (par elétron-buraco) dentro da nanopartícula, d é o diâmetro da partícula e n_i são números quânticos (1,2,3...). Note que na aproximação de um QD cúbico, há degenerescência de estados. Para calcularmos o *band gap* da

nanopartícula, basta fazermos $n_x=n_y=n_z=1$. Para o Ge, apesar do mesmo possuir um *band gap* em *bulk* menor que o do Si, devido à massa efetiva dos seus éxcitons ser menor, o seu *band gap* aumenta mais rapidamente com a diminuição das dimensões das nanopartículas, ultrapassando o *band gap* de nanopartículas de Si para nanopartículas bem pequenas. Por isso, matrizes contendo nanopartículas de Ge possuem emissão de PL em energias mais altas em comparação às mesmas matrizes com nanopartículas de Si, mesmo possuindo distribuição de tamanho similares¹³. Todavia, no presente trabalho não foi observada a emissão de PL por confinamento quântico nos sistemas estudados, devido a ausência de deslocamentos nas bandas de emissão observadas para amostras com diferentes distribuições de diâmetros médios das nanopartículas. Caso exista, deve ser muito fraca ou fora da região de sensibilidade dos detectores utilizados.

Além disso, a taxa de recombinação radiativa dos éxcitons é inversamente proporcional ao tamanho das nanopartículas. Devido ao fato do Si e do Ge serem semicondutores de banda indireta, a meia vida de seus éxcitons é bastante elevada e os mesmos podem então se mover sobre distâncias relativamente grandes. Isso resulta numa maior probabilidade deles encontrarem um centro de defeito não radiativo e se recombinarem.

A taxa de defeitos por nanopartícula é proporcional ao tamanho médio das mesmas, ou seja, nanopartículas pequenas têm uma probabilidade menor de conterem defeitos. Assim, dividem-se em opticamente ativas, que não possuem defeitos internos; e opticamente inativas, as quais possuem centros de defeitos em sua estrutura interna.

Para semicondutores de banda direta, como por exemplo, o GaAs, não é necessária a interação com fônons para conservar o momentum cristalino e as transições radiativas possuem uma alta taxa de recombinação – Fig. 2.8a. Para semicondutores de banda indireta, transições ópticas são permitidas somente se houver uma mediação por fônons – Fig. 2.8b. Como interações com fônons são processos de segunda ordem, a ocorrência de transições opticamente ativas é reduzida significativamente em comparação aos semicondutores de banda direta (um fator de 10^4 a 10^5).

Segundo o Princípio da incerteza de Heisenberg, o confinamento espacial de éxcitons dentro de uma nanopartícula, leva a um aumento na incerteza do momentum (ΔK) dos fônons associados à transição indireta banda-a-banda. Quando ΔK se aproxima da distância entre o máximo da banda

de valência e o mínimo da banda de condução no espaço de fase de momentum (k -space), a transição direta banda-a-banda se torna possível. O confinamento quântico de semicondutores de transição indireta, como o Si, aumenta em muito a taxa de recombinações radiativas, o que significa uma emissão de PL significativamente mais intensa. Para transições diretas, a meia vida dos éxcitons que se combinam radiativamente é da ordem de 100 ns⁶⁸. Já para transições indiretas, a meia vida pode chegar a 10 ms⁶⁸. Em ambos os casos, os valores de meia vida são para amostras à temperatura ambiente. Ou seja, a taxa de recombinação radiativa em transições diretas é cerca de 100 mil vezes superior à taxa de recombinação de transições radiativas indiretas.

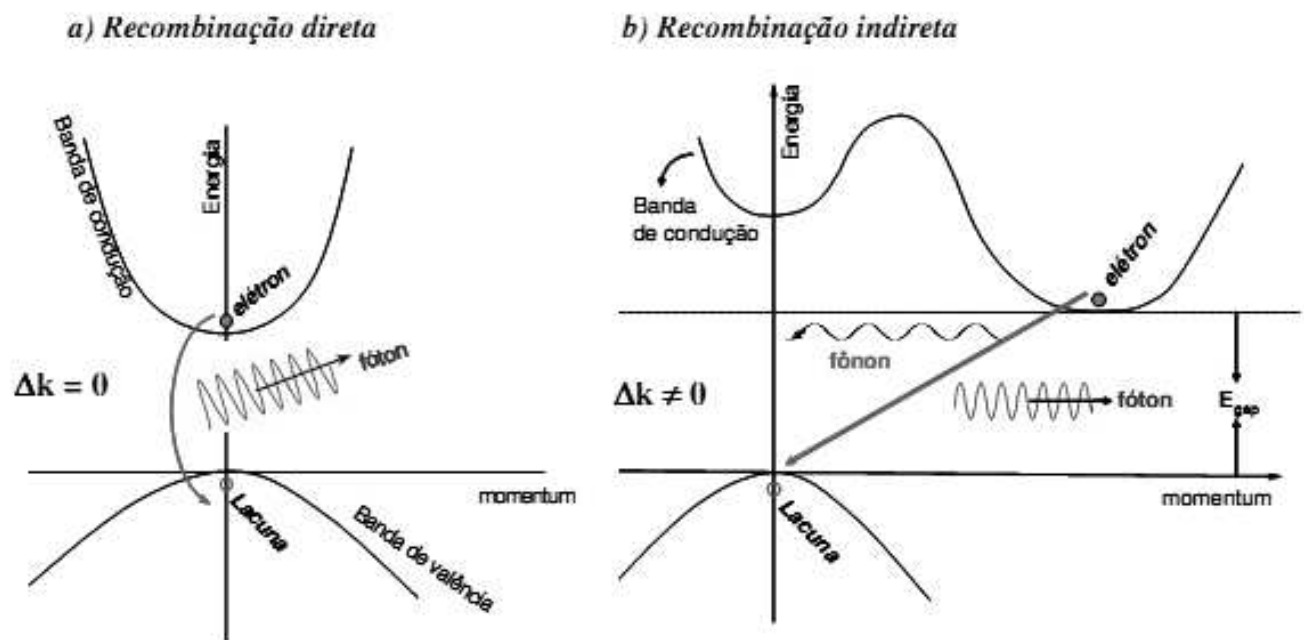


Figura 2.8: Ilustração esquemática dos processos de recombinação entre semicondutores de banda: a) direta; b) indireta. (Extraído de [67])

2.4.2 – Centros de defeitos luminescentes

Além do confinamento quântico, outro mecanismo de luminescência que pode ocorrer em matrizes sólidas é a emissão devido a defeitos presentes no interior da mesma, gerados pelo processo de implantação ou deposição, quando há excesso de soluto.

Dos centros luminescentes presentes nas matrizes sólidas estudadas no presente trabalho, os centros deficientes em oxigênio (*oxygen deficiency centers* – ODCs) possuem particular

importância. Eles são defeitos opticamente ativos que atuam como se fossem “moléculas” luminescentes isoladas.

Em vários estudos^{39, 69-71} sobre a PL de nanopartículas de elementos do grupo IV em matrizes de SiO₂, foi encontrada uma correlação entre o espectro de emissão de PL azul-violeta e a presença de ODCs. Além disso, o espectro de emissão era independente do tamanho das nanopartículas, o que é contrário ao esperado se o processo de emissão for por confinamento quântico.

Durante o processo de implantação, a camada de SiO₂ sofre um bombardeamento pelos íons do feixe, gerando uma quantidade significativa de defeitos na rede local do SiO₂. A quebra de ligação entre um átomo de Si e um átomo de O, conforme ilustrado na Fig. 2.9a, acaba por levar à formação de um centro paramagnético não radiativo E', juntamente com um centro de buraco em oxigênio não ligado (*non-bridging oxygen hole center* – NBOHC), Fig. 2.9b. O centro E', pode ser recombinado a outro centro E', que acaba por gerar um centro deficiente em oxigênio (ODC), o qual possui uma vacância de oxigênio entre dois átomos de Si, Fig. 2.9c. Este tipo de defeito ODC é denominado de centro de vacância de oxigênio neutra (*neutral oxigen vacancy* – NOV), o qual é diamagnético e radiativo. Além disso, o centro NBOHC pode se combinar a um grupo hidroxila (OH), formando um grupo peroxila, Fig. 2.9d, ao qual é atribuída uma emissão de PL em 3,5 eV⁷². Ao mesmo tempo, a implantação iônica também gera defeitos adicionais, como a quebra de ambas as ligações entre Si e O, formando um defeito ODC chamado de átomo de Si duplamente coordenado (*twofold-coordinated Si atom*–Si₂⁰), Fig. 2.9f, o qual também é radiativo.

No presente trabalho, íons de Ge foram implantados em matrizes de SiO₂. Neste caso, os átomos de Ge implantados poderão substituir átomos de Si do óxido, criando os mesmos tipos de defeitos, porém com energias de emissão levemente maiores e com taxas de recombinação mais elevadas, como os Ge-NOVs (Fig. 2.9e), Ge₂⁰ (Fig. 2.9g) e divacâncias (Fig. 2.9h). Isto ocorre pelo efeito de massa, pois átomos mais massivos possuem um acoplamento spin-órbita mais forte⁷³.

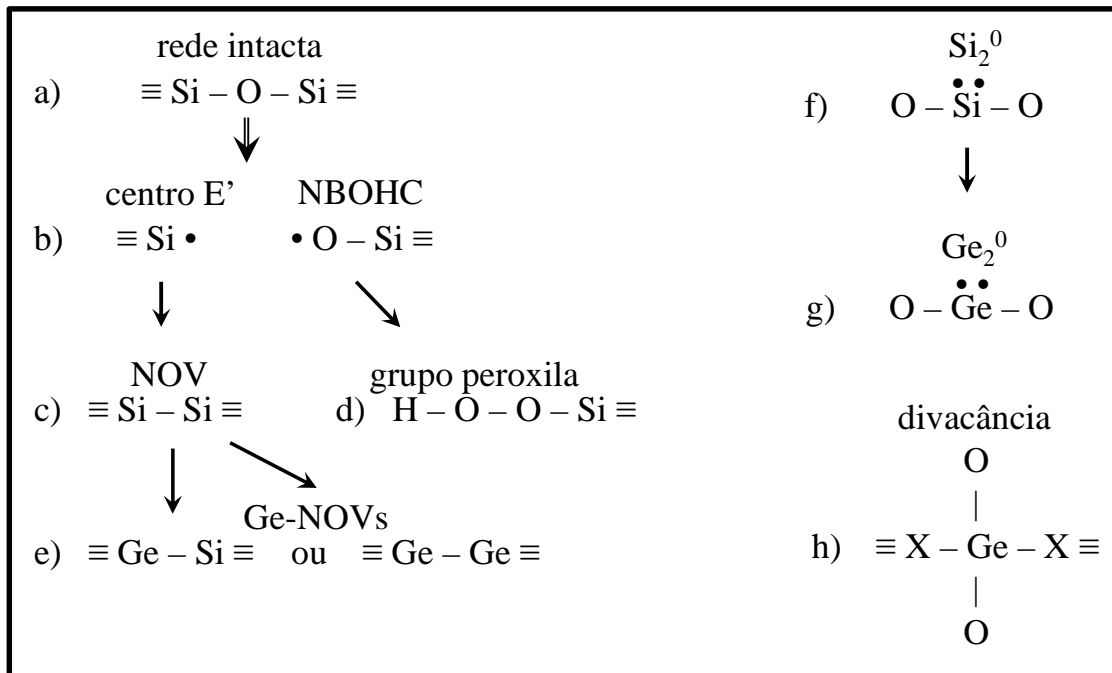


Figura 2.9: A rede do SiO₂ intacta (a), e possíveis defeitos na matriz: b) centro paramagnético E'; c) vacância de oxigênio neutra entre átomos de Si; d) grupo peroxila; e) vacância de oxigênio neutra envolvendo átomos de Ge; f) átomo de Si duplamente coordenado; g) átomo de Ge duplamente coordenado; h) divacância, onde o X pode ser um átomo de Si ou Ge. (Adaptado de [13])

O processo de luminescência destes centros se deve à excitação de elétrons a estados eletrônicos mais energéticos pela absorção de fótons, conforme ilustrado na Fig. 2.10.

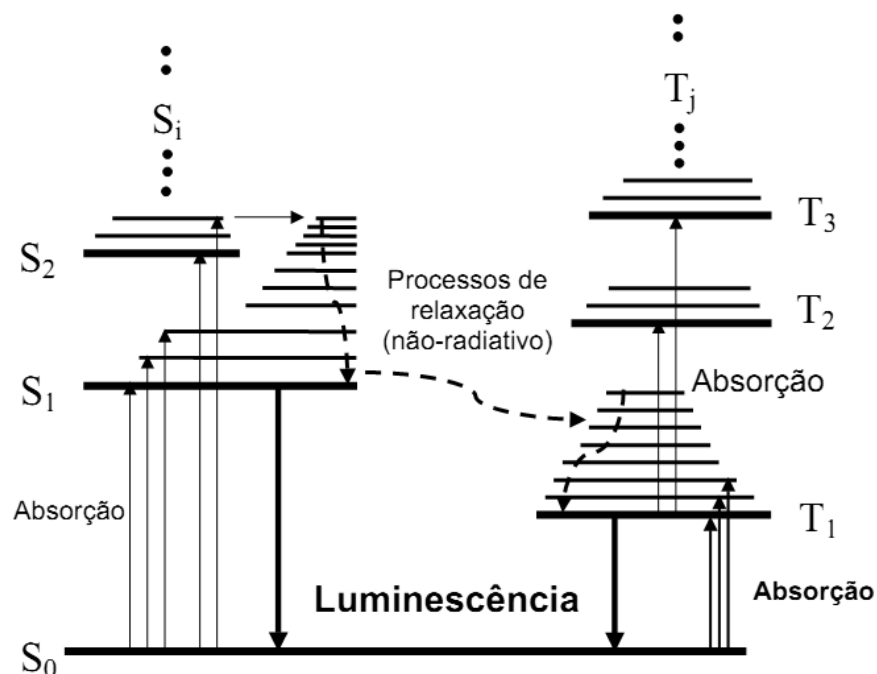
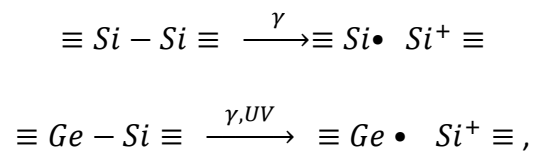


Figura 2.10: Esquema ilustrando um centro luminescente, consistindo dos possíveis processos de transição eletrônica iniciados pela absorção de fótons. (Extraído de [64])

A emissão de PL em comprimentos de onda curtos ($\lambda < 550$ nm) pode ser explicada por processos de excitação e relaxação entre os estados singlete (S_i) e os estados tripleto (T_{i+1}) de spin ¹³. Porém, pela regra de Kasha, somente o menor nível excitado para uma determinada multiplicidade de spin é radiativo, a relaxação dos níveis mais excitados ocorre fundamentalmente por processos vibracionais ⁷³. Ou seja, apenas transições do tipo $S_1 \rightarrow S_0$ e $T_1 \rightarrow S_0$ são luminescentes. Para maiores detalhes, sugerimos as referências ^{13, 73}.

Todavia, atribuir uma banda de emissão de PL específica a certo tipo de defeito é uma tarefa extremamente difícil. Há resultados experimentais onde a emissão é atribuída a ambos os tipos de ODCs, para os Si_2^0 e Ge_2^0 e também para o grupo peroxila. Contudo, diversos resultados na literatura atribuem a emissão azul-violeta a centros NOV. O modelo de Tohmon et al. ⁷⁴ indica, através de cálculos *ab-initio*, que um centro NOV tipo $\equiv Si - Si \equiv$ emite em 2,7 eV devido a um movimento vibracional deste centro. Resultados experimentais evidenciam uma relação inversa entre a intensidade da PL e a presença de centros E' ($\equiv Si \bullet e \equiv Ge \bullet$) ⁷⁵⁻⁷⁷. Esta relação foi corroborada por experimentos de irradiação de SiO_2 com raios γ e radiação UV intensa, os quais confirmaram as seguintes reações:



ou seja, antes da irradiação, o SiO_2 apresentava luminescência devido aos centros NOV que, após a irradiação, foram destruídos e transformados em centros não radiativos E' , causando a diminuição na intensidade da PL.

No presente trabalho, a implantação de Ge na camada de óxido e posterior tratamento térmico acabam por produzir nanopartículas que possuem defeitos de interface radiativos do tipo ODC em seu entorno. Esses defeitos são os responsáveis pela luminescência observada em nossas amostras de SiO_2 implantadas com Ge.

Já para matrizes de nitreto de silício que contém excesso de Si, algumas bandas de emissão de PL foram atribuídas à presença de centros de defeitos radiativos na interface das nanopartículas de Si ⁵⁰⁻⁵³. Estes centros radiativos são análogos às vacâncias de oxigênio neutras (NOVs) e a um centro de buraco em oxigênio não ligado (NBOHCs) presentes nas matrizes de SiO_2 .

Mais especificamente, as nanopartículas de Si produzidas no interior do filme perturbam a rede da matriz de nitreto de silício, gerando estados radiativos de interface entre as nanopartículas e a matriz, envolvendo ligações do tipo Si – Si (NOVs) e os vários tipos de ligações Si – N (NBOHC) que podem estar presentes nessas interfaces.

Dal Negro et al. através de cálculos *ab-initio* e da teoria do funcional da densidade (*density functional theory* – DFT) estimaram a largura da banda proibida e tempos de relaxação desses centros radiativos. Isto levou a atribuir a luminescência desse sistema a estados de captura localizados, introduzidos na banda proibida, envolvendo átomos de nitrogênio na interface das nanopartículas^{50, 51, 53}.

2.4.3 – Transições eletrônicas em íons de Terras Raras

Os espectros de emissão de PL e EL de elementos chamados de Terras Raras (TR) são basicamente o resultado de transições eletrônicas internas à camada *4f* de um íon TR trivalente (*intrashell transitions*) após a excitação do mesmo por radiação (absorção de um fóton com energia suficiente) ou por elétrons quentes. Existem diversos trabalhos que, ao longo de décadas, investigaram o espectro de emissão de TRs e um extenso apanhado sobre o tema pode ser encontrado na literatura^{54, 55, 78-82}.

Basicamente, a estrutura eletrônica de um átomo neutro de TR é composta pela configuração eletrônica do Xe, uma camada *4f* parcialmente preenchida e, às vezes, um elétron em um orbital *5d* e dois elétrons na camada *6s*. Os elétrons das camadas *5d* e *6s* são fracamente ligados e por isso esses elementos tentam estabelecer uma configuração iônica trivalente e formar óxidos, preferencialmente como TR₂O₃. Isto porque, durante o tratamento térmico e até mesmo durante a implantação, os átomos de TR competem com os átomos de Si pelo oxigênio livre proveniente de ligações quebradas na rede do SiO₂ durante o processo de implantação. Como a entalpia de formação do TR₂O₃ é mais negativa que a do SiO₂²⁵, e a demanda maior de oxigênio por átomo de Si é maior, o oxigênio disponível é usado preferencialmente para oxidar os íons de TR.

Em relação aos diferentes estados eletrônicos possíveis da camada *4f* e seus respectivos níveis de energia, que são usualmente denominados pela notação ^{2S+1}L_J, onde *L* é o momentum angular orbital, *S* é a soma dos spins eletrônicos, e *J* é o momentum angular total. Devido ao princípio da exclusão de Pauli, a função de onda total deve ser antissimétrica, o que exclui a metade

dos valores de L para cada valor de S dado. Os níveis de energia são agrupados de acordo com as regras de Hund, onde L define os níveis de energia principais e J os sub-níveis.

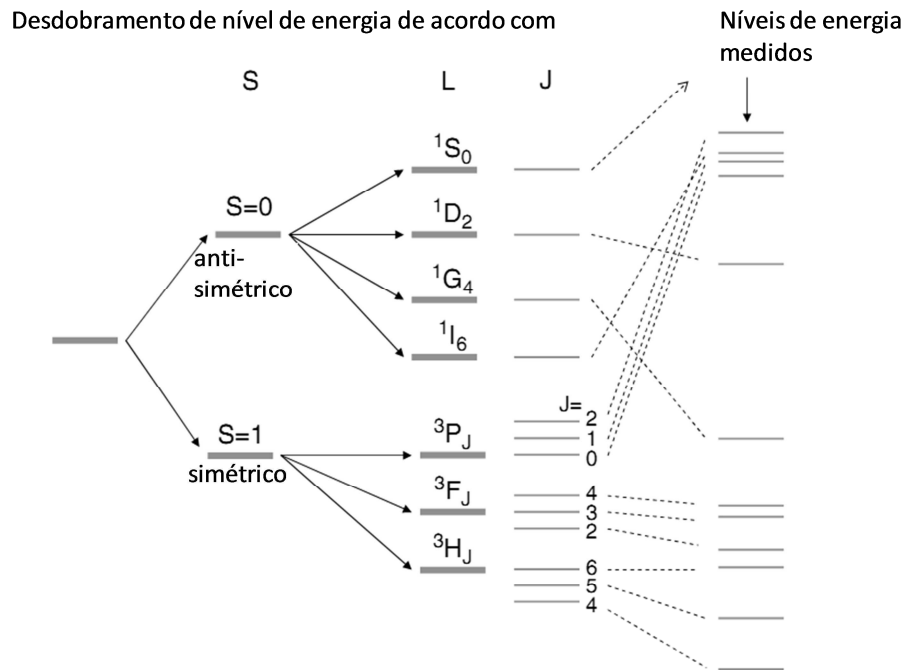


Figura 2.11: Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia de um sistema de dois elétrons devido ao acoplamento spin-órbita e comparação com os níveis de energia medidos, no caso do Pr^{3+} . (Adaptado de [25])

Em meios não cristalinos, a variação do ambiente químico local leva a um alargamento dos níveis de energia ou a formação de uma banda de energia. Obter os valores dos níveis de energia destes sistemas é algo um tanto complexo, como evidenciado na referência ⁵⁵. Como os elétrons da camada $4f$ estão razoavelmente blindados do ambiente químico local, as linhas de emissão características das transições $4f$ internas são estreitas e relativamente fixas em sua posição ⁷⁹. Além disso, essas transições internas são opticamente proibidas provocando, por consequência, uma baixa eficiência na absorção óptica, resultando em baixa emissão de PL. Por outro lado, na excitação por meio de elétrons quentes (EL), as regras de seleção ópticas não se aplicam e é esperado que a EL possua uma eficiência superior a da PL.

Todavia, a relaxação radiativa ser eficiente ou não depende da presença de canais de relaxação não-radiativos, e diferem caso a caso. De qualquer modo, a constante de decaimento radiativo para estados excitados desse tipo é longa. De fato, tempos de decaimento para as linhas de emissão principais de EL para íons de TR^{3+} são da ordem de alguns microssegundos a até mesmo poucos milissegundos, como medidos para MOSLEDs implantados com TRs.

2.5 – Modelos para eletroluminescência

Eletroluminescência (EL) é o resultado da recombinação radiativa de éxcitons, centro de defeitos radiativos ou transições de níveis de energia eletrônicos, dependendo do material em questão, os quais são excitados pela passagem de corrente elétrica ou devido à presença de um campo elétrico elevado. Essa corrente pode gerar éxcitons, ou então os portadores podem excitar centros de defeito radiativos, como análogo ao visto na seção 2.4 para a PL.

A figura 2.12 ilustra uma estrutura metal-óxido-semicondutor (MOS) idealizada, submetida a uma polarização direta (*forward bias*), onde estão representados os processos mais relevantes para a EL dos dispositivos fabricados.

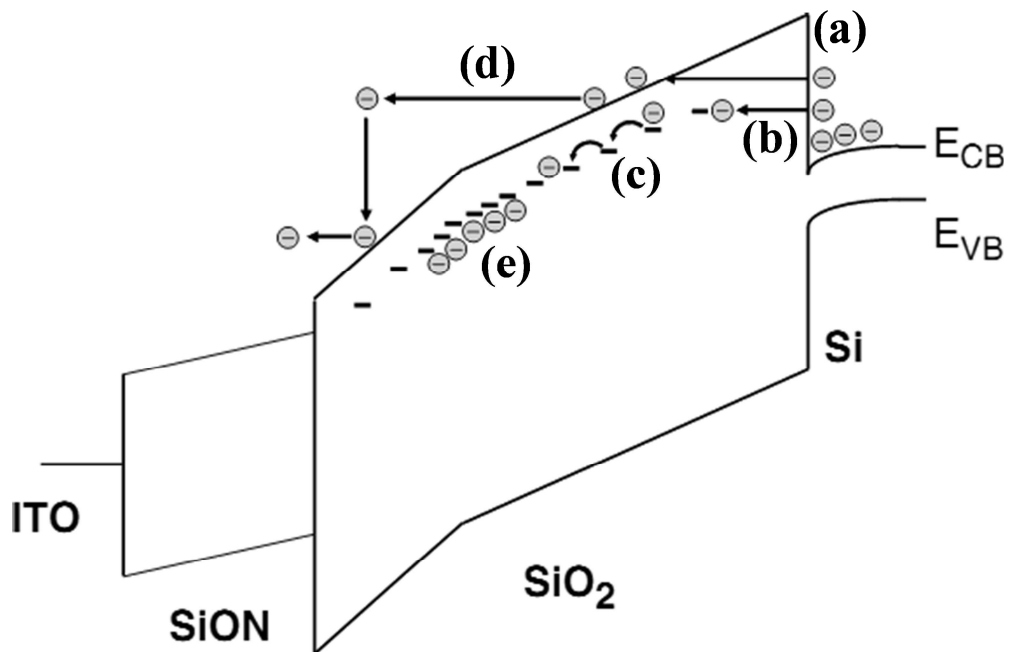


Figura 2.12: Estrutura MOS idealizada sob polarização direta, onde estão ilustrados os diferentes processos de recombinação. a) Tunelamento *Fowler-Nordheim*; b) Tunelamento assistido por impurezas; c) *Hopping* ou condução de *Pool-Frankel*; d) Excitação por impacto de elétrons energéticos; e) Aprisionamento de Carga. (Adaptado de [13])

Devido à diferença de energia entre as bandas de condução (BC) do Si e do SiO₂, o mecanismo dominante durante o processo de injeção é chamado de Tunelamento *Fowler-Nordheim*²⁵ – Fig. 2.12a. Os elétrons na BC do Si tunelam através da barreira de energia para a BC do SiO₂. Além disso, a presença de precipitados formados pelos íons implantados ou de impurezas perto das interfaces do óxido pode ocasionar a diminuição da distância efetiva de tunelamento (BC_{Si} ou BC_{SiON} → impureza → BC_{óxido}) – Fig. 2.12b, gerando então uma corrente mais elevada para uma mesma tensão (e por sua vez, campo elétrico) aplicada.

Uma vez na BC do óxido, existem diversos tipos de mecanismos que permitem que os elétrons sejam transportados: Primeiro, elétrons podem estar capturados em precipitados e tunelarem de um precipitado para outro, sucessivamente – Fig. 2.12c. Este mecanismo depende da quantidade de precipitados presente na amostra, ou seja, possui uma relação direta com a concentração de soluto presente ⁸³. Este é o mecanismo dominante para campos elétricos de até 6 MV/cm. Todavia, como a PL e a EL de amostras estudadas no presente trabalho não são causadas por efeitos de confinamento quântico, este processo não contribui para a EL observada.

Um segundo mecanismo, é o movimento quase-livre dos elétrons dentro da BC do SiO₂ – Fig. 2.12d, onde a corrente depende do número de elétrons espalhados que cruzam a camada de óxido. De uma forma geral, os elétrons ganham energia cinética ao serem acelerados pelo campo elétrico e perdem parcialmente sua energia de forma descontínua através de espalhamentos inelásticos. A maioria dos elétrons não possui energia suficiente para excitar os centros luminescentes. Porém, uma fração deles tem energia cinética o bastante (chamados de elétrons quentes ou *hot electrons*) para provocar a excitação destes centros via transferência de energia por espalhamentos inelásticos com os mesmos. Além disso, vimos na seção 2.4.2 que a transição radiativa $S_0 \rightarrow T_1$ é opticamente proibida, devido a regras de spin. Para excitação por impacto de elétrons quentes, esta transição não é mais restrita por regras de transição ópticas, podendo contribuir para a emissão de EL (ver Fig. 2.10).

Os elétrons ainda podem ser capturados por armadilhas (*traps*) presentes no óxido, como impurezas ou defeitos – Fig. 2.12e, aumentando assim a barreira de energia da BC do óxido, dificultando a continuidade do processo de injeção de elétrons. Sendo necessária então uma tensão mais elevada para manter a corrente de injeção constante.

Maiores detalhes sobre estes processos podem ser encontrados nas referências [13, 25, 84, 85]. Uma extensa análise dos processos de injeção em sólidos pode ser vista em [86].

Capítulo 3

Métodos Experimentais

Neste capítulo apresentaremos de forma sucinta as técnicas experimentais de preparação e caracterização utilizadas, elucidando os princípios básicos envolvidos em cada uma delas.

3.1 – Técnicas de Preparação de Amostras

A preparação das amostras utilizadas neste trabalho consiste em várias etapas. Para as amostras utilizadas nas medidas de fotoluminescência (PL), são utilizadas as técnicas de oxidação térmica de camadas de Si na produção de filmes de SiO_2 , deposição química a partir de fase vapor auxiliada por plasma (*plasma enhanced chemical vapor deposition* – PECVD) para a produção de filmes de Si_3N_4 . Aos filmes estequiométricos assim preparados é adicionado o excesso do elemento que irá formar as nanopartículas por implantação iônica a diversas temperaturas. Posteriormente, as amostras são submetidas a tratamentos térmicos para nuclear e crescer os precipitados nanométricos, bem como para passivar os defeitos produzidos durante o processo de implantação.

Para a fabricação dos dispositivos diodos emissores de luz baseados em semicondutores (*metal oxide semiconductor light emitting diode* – MOSLED) usados nas medidas de EL e caracterizações elétricas, os seguintes passos adicionais são necessários: crescimento de uma camada de oxinitreto de silício (SiON), deposição dos contatos elétricos e fotolitografia.

3.1.1 – Crescimento de camadas de SiO_2 sobre Si por oxidação térmica

O crescimento de camadas de SiO_2 é de extrema importância e é altamente utilizado nos processos de fabricação da indústria microeletrônica. Como principais vantagens, destacamos o fato de ser relativamente livre de contaminação, a simplicidade do processo e a excelente qualidade da camada de óxido obtida.

No presente trabalho, utilizamos substratos de Si (100) tipo-*n*, com baixa dopagem. Estes foram submetidos a oxidações térmicas, secas e úmidas, em uma faixa de temperaturas de 1000 a 1100 °C, por tempos que variaram de 36 até 120 min. As camadas de SiO_2 apresentaram espessuras de 200 e 320 nm, de acordo com medidas de reflectometria realizadas em diferentes pontos do substrato oxidado. Essas espessuras também foram confirmadas por medidas de Espectrometria

por Retroespalhamento de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry* – RBS) e microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* - TEM).

Para o crescimento de camadas de óxido, é necessário submeter o substrato a altas temperaturas (800 – 1200 °C) em um ambiente oxidante, usualmente em atmosfera de O₂ seco (oxidação a seco), ou vapor de H₂O (oxidação úmida). A técnica consiste em forçar o agente oxidante, através da passagem de um fluxo contínuo de gás (O₂ ou vapor de H₂O) pelo cilindro de quartzo do forno, a reagir com a superfície do substrato de Si, difundindo pela camada de óxido presente, se existir.

A oxidação úmida é mais rápida que a oxidação a seco devido ao fato de que o vapor d'água apresenta uma solubilidade sólida no Si muito maior que o O₂ seco ($3,0 \times 10^{19}$ vs $5,2 \times 10^{16}$ moléculas/cm³), o que resulta numa taxa de oxidação efetiva muito maior. Portanto, a oxidação úmida é preferencialmente utilizada no crescimento de filmes espessos de óxido, quando a oxidação a seco se torna impraticável. Todavia, a presença de vapor d'água pode levar à formação de grupos hidroxílicos (Si - OH) no interior da camada de SiO₂. A presença destes grupos leva ao aumento da porosidade do óxido, enfraquecendo a rede amorfa de SiO₂. Isto acaba por resultar em camadas de óxido que apresentam uma densidade menor do que os crescidos em ambiente seco (2,15 g/cm³ versus 2,25 g/cm³). Além disso, óxidos crescidos em ambiente úmido apresentam uma rigidez dielétrica inferior.

Neste trabalho utilizamos a oxidação úmida para crescer os filmes de 320 nm usados nas medidas de PL de filmes implantados com Ge. Para os dispositivos MOSLED implantados com Ge e usados nas medidas de EL, foram crescidos filmes de 200 nm de espessura, por oxidação a seco, para proporcionar a melhor qualidade possível dos mesmos, visto que as propriedades elétricas dos dispositivos são particularmente sensíveis a impurezas ou defeitos presentes no óxido. A oxidação a seco também foi utilizada no crescimento de filmes de SiO₂ de 100 nm de espessura, usados nas medidas de PL de filmes implantados com Terras Raras.

Uma visão mais detalhada dos fundamentos dos processos de oxidação pode ser encontrada nas referências [87-89].

3.1.2 – Deposição química a partir de fase vapor auxiliada por plasma (PECVD)

A técnica de PECVD é usada para produzir filmes finos a partir de precursores em estado gasoso (vapor), condensando-os sob a forma de sólidos depositados sobre um substrato.

No processo de deposição, o substrato é mantido em baixa pressão (< 1 Torr) dentro de um reator no qual os gases reagentes são injetados. Os gases reagentes então são decompostos pela presença de um plasma formado pelos mesmos, devido à presença de um campo magnético suficientemente forte para superar o valor de tensão de ruptura do gás. Nesse momento, um arco de alta tensão é formado entre os eletrodos da câmara gerando, então, um grande número de elétrons e íons livres.

Na deposição de filmes de Si_3N_4 são utilizados gases precursores SiH_4 (silano) e N_2 ou NH_3 . Para melhorar a qualidade dos filmes de Si_3N_4 produzidos durante a deposição são utilizados gases de Ar ou He como gases diluentes, mantidos a temperaturas que dependem do substrato.

No presente trabalho, filmes de 340 nm de Si_3N_4 foram depositados sobre um substrato de Si (100) que apresentava uma fina camada (≈ 20 nm) de SiO_2 crescida também por PECVD, para aumentar adesão da camada de nitreto. Durante a deposição, devido ao tipo de precursores utilizados, é comum a incorporação de hidrogênio no filme de nitreto sob a forma de estruturas tipo Si-H ou Si-NH, o que acarreta na alteração das propriedades do filme. Para resolver este problema, foi realizado um tratamento térmico posterior a 700 °C por 30 min para a evaporação do mesmo. Posteriormente, através da técnica de RBS, foi verificado que os filmes eram estequiométricos com uma margem de 5 % de flutuação. Mais informações sobre a técnica de PECVD podem ser encontradas nas referências [90, 91].

3.1.3 – Implantação Iônica

A implantação iônica é uma técnica que permite introduzir, em princípio, qualquer elemento da tabela periódica em uma região próxima à superfície (de poucos angstroms a alguns micrometros) de um alvo sólido. Uma grande vantagem desta técnica é a reprodutibilidade de parâmetros tais como a concentração absoluta e distribuição em profundidade (perfil de concentração) dos íons implantados no alvo. Este é um processo que ocorre de forma limpa, pois o alvo está em vácuo (tipicamente melhor que 10^{-6} bar), sem contato ou exposição a agentes contaminantes e bastante preciso na seleção do isótopo a ser implantado⁹².

Como o processo de implantação ocorre fora do equilíbrio termodinâmico, ele possibilita a formação de ligas ou fases que podem exceder os limites de solubilidade sólida e difusividades que governam os processos convencionais. Também podem ser criadas ligas metaestáveis em regiões próximas à superfície sem gerar problemas de adesão, variando a concentração gradualmente, pois não há uma interface abrupta, como ocorre em filmes depositados.

Além disso, também é possível modificar propriedades como a composição e a estrutura da superfície, à temperatura ambiente, sem afetar as propriedades da maior parte do material, o que não é possível utilizando outras técnicas.

Porém, existem algumas desvantagens e limitações práticas: a profundidade máxima alcançada pelos íons é, para casos usuais, da ordem de alguns micrometros; o custo elevado do equipamento e sua manutenção; e o fato de que em amostras com superfícies irregulares existem diferenças sistemáticas nas distâncias dos caminhos percorridos pelos íons em diferentes pontos da amostra.

3.1.3.1 – Distribuição Espacial dos Íons Implantados

No processo de implantação iônica, um grande número de íons é acelerado contra o alvo e, ao penetrarem no mesmo, sofrem uma série de colisões sucessivas com parâmetros de impacto variáveis. Devido ao grande número de colisões e sua natureza estocástica, os íons atingem diferentes profundidades no material. Tal distribuição é descrita por um perfil de concentração tipicamente gaussiano, segundo a teoria clássica de Lindhard, Scharf e Schiott (LSS) ⁹³, como ilustrado na figura 3.1, onde também podem ser vistos os caminhos percorridos por diversos íons no interior da amostra.

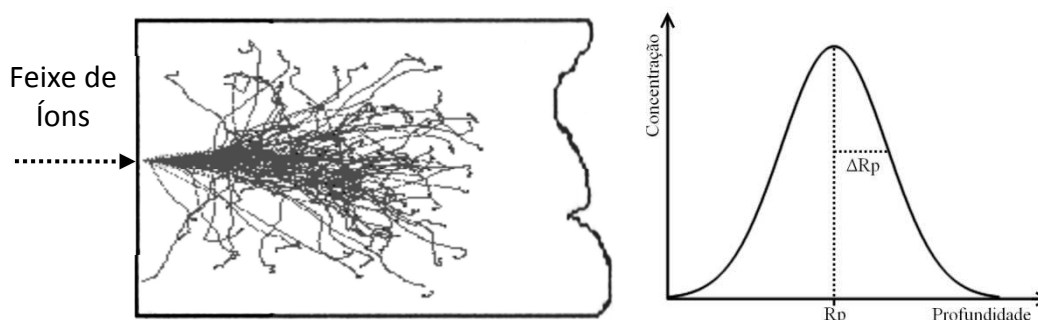


Figura 3.1: Ilustração do processo de implantação iônica e perfil de concentração típico.

Sendo x_i a profundidade final que o i -ésimo íon implantado atinge, e supondo N íons implantados, o perfil de implantação é caracterizado pelos seguintes parâmetros ou momentos de distribuição:

- Alcance Médio (1° momento):

$$R_p = \langle x_i \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (3.6)$$

- Desvio Padrão (2° momento):

$$\Delta R_p = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - R_p)^2}$$

A previsão teórica dos parâmetros que caracterizam um perfil de implantação pode ser realizada resolvendo a equação de transporte correspondente através do programa PRAL⁹⁴, ou por meio de simulações via método de Monte Carlo pelo programa SRIM⁹⁵.

Em um perfil gaussiano, os parâmetros que caracterizam a distribuição se resumem ao alcance R_p e ao desvio padrão ΔR_p . Com isso, o perfil de concentração é caracterizado pela expressão:

$$c(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi} \rho \Delta R_p} e^{-\left(\frac{x-R_p}{\Delta R_p}\right)^2} \quad (3.7)$$

onde Φ é a fluência ou dose implantada em unidades de íons/cm², ρ , a densidade atômica da matriz em átomos/cm³, e x a distância medida ao longo do eixo de incidência do feixe no alvo, nas unidades de ΔR_p . A concentração é, então, dada em porcentagem atômica (at. %).

Conhecendo o perfil de implantação, é possível estimar uma concentração de pico c_p , centrada na profundidade R_p :

$$c_p(\text{at.}\%) = 4 \cdot 10^7 \frac{\Phi}{\rho \Delta R_p} \quad (3.8)$$

3.1.4 – Recozimentos Isotérmicos

Quando um íon energético penetra em uma amostra, ele provoca um grande número de colisões com os átomos da matriz até atingir um estado de repouso. Tais colisões deslocam os átomos da matriz de suas posições de equilíbrio, e o átomo deslocado pode inclusive

deslocar outros átomos, e assim sucessivamente, formando o que é chamado de *cascata de colisões*. Essas colisões podem resultar em uma distribuição de vacâncias e interstícios, que por sua vez podem gerar defeitos estendidos no material, como discordâncias, aglomerados de impurezas e inclusões. Porém, os defeitos produzidos por implantação iônica podem ser eliminados através de recozimentos térmicos a temperaturas que dependem do tipo de material. Para camadas de SiO_2 , recozimentos a temperaturas acima de $650\text{ }^\circ\text{C}$ passavam a maioria dos defeitos gerados pelo processo de implantação ⁹⁶.

Após a implantação iônica, as amostras utilizadas neste trabalho foram submetidas a um tratamento térmico para a nucleação e crescimento das nanopartículas de Ge ou Si, bem como para a passivação dos defeitos gerados pela implantação. Para tal, as amostras inseridas em um tubo de quartzo em um ambiente de fluxo passante de nitrogênio ($0,5\text{ L/min}$), foram recozidas a diversas temperaturas em um forno mufla convencional por diferentes intervalos de tempo. Após este passo as amostras utilizadas nas medidas de fotoluminescência (PL) estão prontas.

3.1.5- Preparação do dispositivo MOSLED

A partir dessa seção descreveremos as etapas realizadas para a construção de um dispositivo MOSLED para as medidas de eletroluminescência (EL). Na figura 3.2, está ilustrado um dispositivo MOSLED juntamente com os contatos do aparato experimental. As camadas ilustradas serão discutidas em detalhe mais adiante.

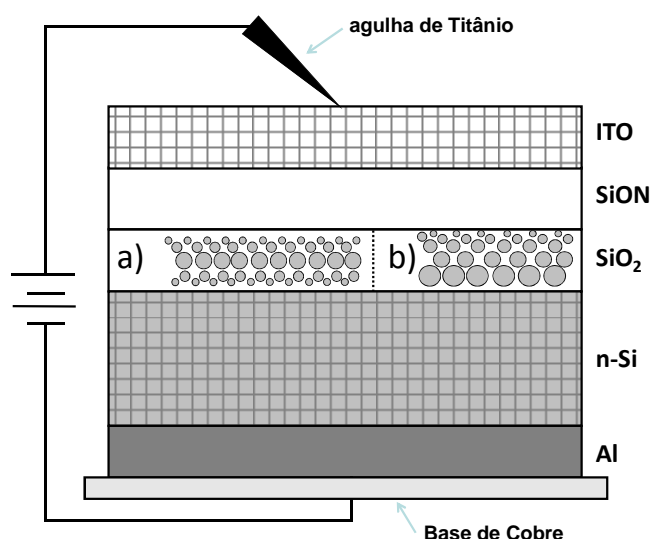


Figura 3.2: Representação de um dispositivo MOSLED, juntamente com os contatos elétricos do aparato experimental. Em destaque: a) Distribuição dos nanocristais de Ge em amostras implantadas a RT; b) Distribuição dos nanocristais de Ge em amostras implantadas a $350\text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.5.1 – Crescimento da camada de Oxinitreto de Silício por PECVD

Esta etapa consiste na deposição, por PECVD, de uma camada de oxinitreto de silício (SiON) de 100 nm sobre a camada de SiO₂ existente na amostra. Esta técnica é amplamente utilizada para a deposição de filmes finos em um substrato utilizando-se de precursores gasosos. Reações químicas ocorrem durante o processo de deposição, auxiliadas por um plasma no qual os reagentes estão imersos.

A camada de SiON tem por objetivo servir como dielétrico de amortecimento (*dielectric buffer layer*), agindo como um limitador de corrente, evitando assim o súbito aumento na corrente provocado por elétrons quentes presentes na camada de SiO₂. Isso acaba por suavizar as curvas de corrente-tensão (I-V) e intensidade de EL-tensão (EL-V). Desse modo, as características optoeletrônicas dos dispositivos como o campo elétrico máximo de ruptura (*breakdown*), a densidade máxima de corrente de injeção e o tempo máximo de operação são otimizados, sem reduzir sua eficiência quântica⁹⁷.

Após a deposição desta camada é feito um novo recozimento, com os mesmos parâmetros do realizado após a implantação, com o objetivo de passivar a interface SiON/SiO₂ e promover a difusão do hidrogênio presente na camada de SiON para o exterior da amostra (*outgassing*), que logo após a deposição é da ordem de 15 %.

3.1.5.2 – Deposição dos Contatos Elétricos de Al e ITO

Para a realização das medidas elétricas a existência de contatos ôhmicos é indispensável. É necessário, então, um bom contato elétrico na parte inferior do dispositivo e, especialmente, um contato elétrico superior que seja transparente na faixa do espectro em que os MOSLEDs irão emitir, que no caso dos dispositivos implantados com Ge é na faixa de 280 a 500 nm.

Para satisfazer a esses requisitos, optamos pela deposição de uma camada de alumínio de 100 nm, através da técnica de *sputtering* (pulverização catódica). Após isso, a amostra é recozida a 400 °C por 30 min em um ambiente de N₂, para a obtenção de uma interface Al/Si de boa qualidade.

No contato superior foi depositada uma camada de 150 nm de ITO (Óxido de Índio-Estanho), a qual tem como vantagem sobre camadas finas metálicas a resistividade relativamente baixa ($\rho \approx 10^{-4} \Omega.m$) e a alta transparência ($\approx 80\%$) na faixa do espectro visível.

3.1.5.3–Fotolitografia

Como um último passo na construção dos dispositivos MOSLED, estes são submetidos à litografia produzindo padrões circulares de 200, 300, 500 e 750 μm na camada de ITO. Então, cada um destes padrões (ou pontos) será um dispositivo MOSLED independente. Isso proporciona a obtenção de centenas de dispositivos individuais por amostra, o que permite uma melhor análise estatística dos parâmetros dos dispositivos e suas características de operação.

3.2 – Técnicas de Análise

As técnicas de análises utilizadas neste trabalho têm como objetivo tentar caracterizar as propriedades microestruturais, elétricas e ópticas dos dispositivos fabricados. Para isso, utilizamos as técnicas de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry* – RBS), que nos proporciona a concentração dos íons implantados por profundidade e microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* - TEM), a qual evidencia as características microestruturais e morfológicas. Para a caracterização das propriedades ópticas utilizamos espectroscopia de fotoluminescência (*Photoluminescence spectroscopy* – PL), juntamente com a espectroscopia de eletroluminescência (*Electroluminescence spectroscopy* – EL), concomitantemente com as medidas dos parâmetros elétricos dos dispositivos (corrente, tensão, capacitância, etc..).

3.2.1 – Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de RBS é uma técnica analítica muito empregada na área de ciências dos materiais e principalmente na indústria microeletrônica. Nessa técnica, um feixe de íons de alta energia incide em uma amostra e os íons retroespalhados coletados em um detector fornecem informação dos elementos presentes na mesma, bem como sua distribuição em profundidade.

Na figura 3.3 está esquematizado um experimento típico de RBS. Ao se incidir um feixe de íons energéticos sobre uma amostra, a grande maioria dos íons é depositada (implantada) no interior da mesma por sofrerem colisões em pequenos ângulos. Porém, uma pequena parcela deles (da ordem de 1 a cada 10^4) é espalhada em ângulos maiores que 90° em relação ao feixe incidente, o que se caracteriza no retroespalhamento destes íons. Um detector, de pequeno ângulo sólido $d\Omega$, registra a quantidade e a energia dos íons retroespalhados incidentes no mesmo.

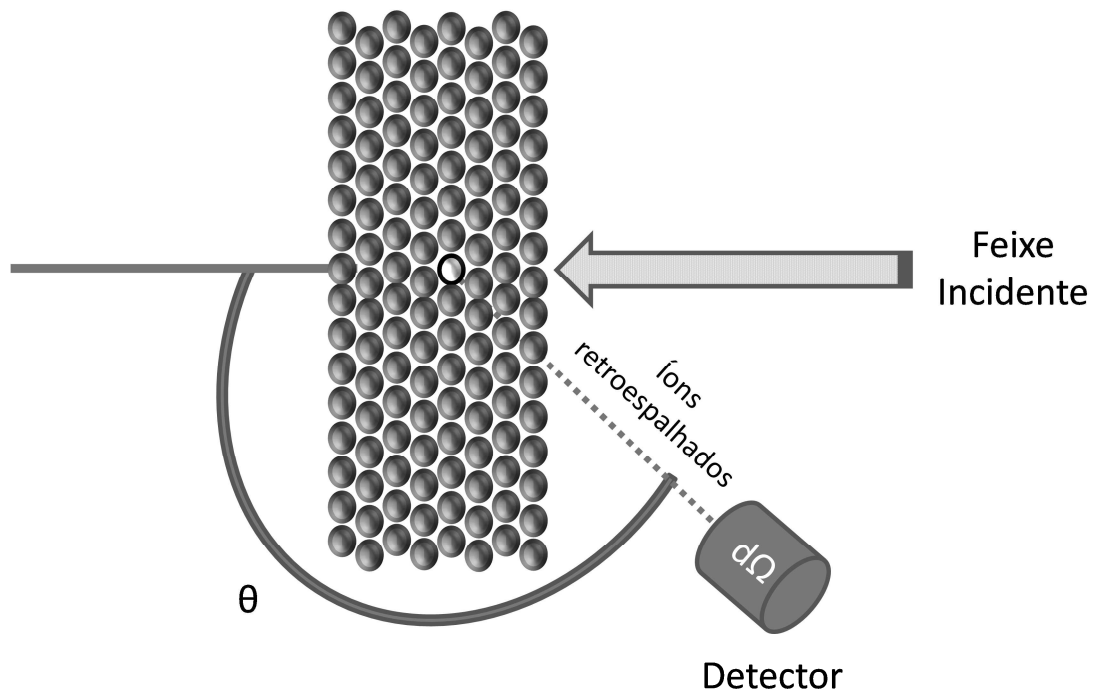


Figura 3.3: Representação esquemática de um experimento de RBS: Um feixe incide na amostra em ângulo normal e colide com os átomos da amostra. Alguns íons do feixe são retroespalhados em um ângulo θ e colidem com os detectores gerando um sinal que é coletado pelo analisador multicanal.

Neste trabalho, a técnica de RBS foi utilizada para caracterizar os perfis de concentração dos átomos implantados, podendo-se fazer comparações entre as implantações realizadas a diferentes temperaturas, bem como analisar a evolução térmica do perfil de concentração após os recozimentos isotérmicos. Além disso, possibilitou a confirmação das espessuras das camadas dos filmes presentes sobre o substrato.

Nessas análises utilizamos feixes de íons de ${}^4\text{He}^+$ de 1,0 a 2 MeV, provenientes de um acelerador HVEE Tandetron de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, em incidência normal sobre a amostra. Para detecção dos íons retroespalhados, utilizamos um detector de barreira de superfície de Si, com resolução em energia de 13 keV, posicionado a 165° em relação à direção do feixe incidente, conforme a Fig. 3.3.

Na figura 3.4 apresentamos um espectro típico de RBS, em contagens por energia, de um filme de 320 nm de SiO_2 sobre Si, implantado com $1,2 \times 10^{16}$ átomos de Ge/cm², com uma energia de 120 KeV e nenhum tratamento térmico posterior realizado.

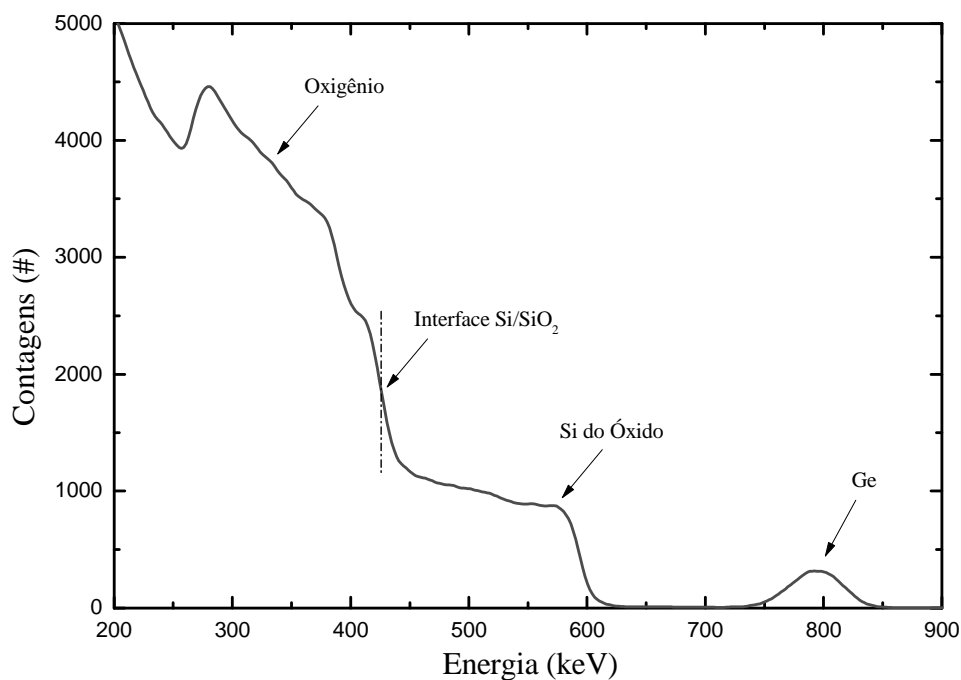


Figura 3.4: Espectro de RBS em contagens em função da energia do íons retroespalhado para uma amostra implantada com $1,2 \times 10^{16}$ Ge/cm² e analisada com um feixe de ⁴He⁺ com 1 MeV de energia.

Como esperado, o perfil de concentração do Ge segue um formato gaussiano. Como os átomos de Ge são mais massivos do que os demais átomos presentes na amostra, o sinal proveniente dos íons retroespalhados pelos átomos de Ge está situado na região de mais alta energia do espectro. O oposto acontece com o sinal do O (menos massivo que o Ge) que aparece na região de mais baixa energia, tendo seu sinal sobreposto ao do Si proveniente do substrato. Quanto ao Si, é possível discriminar o sinal proveniente do Si no filme de SiO₂ do sinal do substrato, devido às suas diferentes concentrações no substrato e no filme (proporção 3:1).

Para informações mais detalhadas sobre a técnica de RBS, bem como a interpretação de espectros sugerimos a Referência [98] como uma excelente bibliografia.

3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* – TEM) é uma técnica de imagem, amplamente utilizada para a caracterização morfológica, microestrutural e cristalográfica, sendo utilizada nas mais diversas áreas de pesquisa.

Neste trabalho, a técnica de TEM foi utilizada para a obtenção de informações sobre as propriedades estruturais das nanopartículas imersas nas matrizes de SiO₂ e Si₃N₄. As imagens

contidas nesse trabalho foram obtidas utilizando o microscópio JEOL-2010 de 200 kV do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

A técnica consiste na aceleração de um feixe de elétrons através de uma coluna e na sua transmissão através de uma amostra ultrafina especialmente preparada. A interação desse feixe com a amostra resulta em processos de espalhamento, os quais podem ser divididos em duas categorias: elásticos e inelásticos.

Nos processos elásticos, um elétron do feixe não perde energia ao atravessar a amostra, pois interage somente com o potencial coulombiano efetivo dos átomos da mesma ao longo de sua trajetória. Tais processos podem ainda ser coerentes ou incoerentes. Por outro lado, nos processos inelásticos, um elétron do feixe perde energia cinética, pois interage com a nuvem eletrônica dos átomos da amostra. A figura 3.5 lista alguns dos processos que ocorrem durante a interação dos elétrons com a amostra.

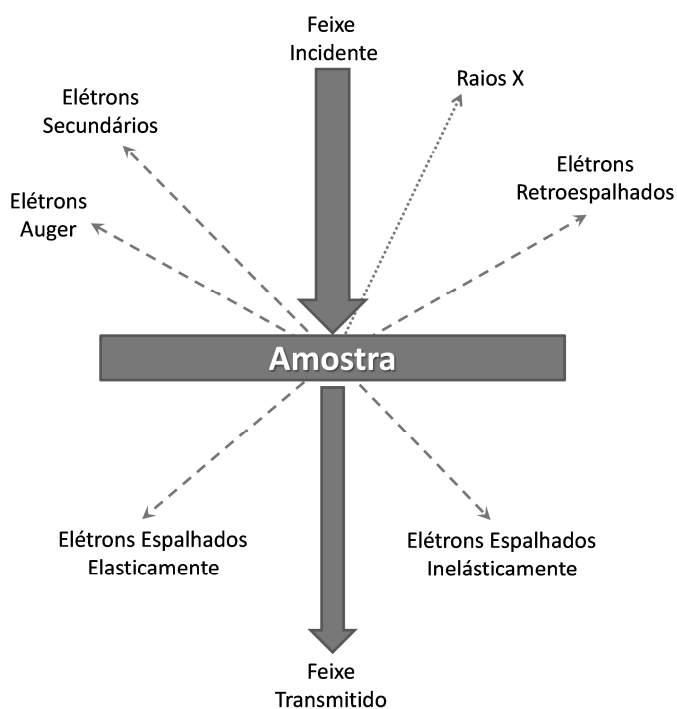


Figura 3.5: Representação de alguns processos envolvidos quando o feixe de elétrons interage com a amostra.

Dos processos de interação elásticos, coerentes (em fase) e incoerentes (fora de fase), três tipos de contraste podem ser observados:

1) **Contraste de massa-espessura:** origina-se do espalhamento elástico e incoerente dos elétrons.

Regiões mais espessas, ou que possuem elementos mais pesados têm uma maior probabilidade

de espalhar com grande ângulo os elétrons incidentes, de forma que os mesmos são impedidos de formar imagem, pois são barrados na abertura da lente objetiva. Isso permite, por exemplo, diferenciar as nanopartículas presentes da própria matriz.

2) **Contraste de difração:** originado do espalhamento elástico e coerente dos elétrons pelos planos cristalinos da amostra cuja condição de Bragg seja satisfeita. Neste tipo de contraste, pode-se optar por dois modos de imagem: imagens em campo claro (*bright field* – BF), onde usa-se a abertura da objetiva para barrar o feixe difratado, ou imagens de campo escuro (*dark field* – DF), onde a abertura objetiva barra o feixe transmitido. Esse modo de contraste permite a localização de defeitos e partículas cristalinas dentro de uma matriz amorfa.

3) **Contraste de fase:**

- **Franjas de Fresnel:** provém da diferença de fase entre elétrons que atravessam regiões onde o potencial interno médio varia. A diferença de fase se origina entre elétrons que passam por um vazio em uma região próxima à borda de uma cavidade e elétrons que passam pela matriz na região da borda, formando então as franjas de Fresnel. Isto permite a identificação de cavidades dentro da matriz. Para observar este efeito, variamos o foco do microscópio.

- **Alta resolução:** preserva-se o feixe difratado pela amostra e o mesmo interfere com o feixe transmitido, de forma construtiva ou destrutiva. A imagem resultante apresenta informação sobre a periodicidade dos planos cristalinos presentes que estão difratando, permitindo a visualização dos mesmos.

3.2.2.1 – Preparação das amostras de TEM

Como o feixe de elétrons provenientes do microscópio interage fortemente com a matéria, torna-se necessário a preparação de amostras muito finas, da ordem de algumas centenas de nanômetros de espessura. Amostras de boa qualidade devem ter uma espessura da ordem do caminho médio livre dos elétrons que atravessam a mesma, que em casos extremos pode ser apenas da ordem de poucos nanômetros, especialmente se a obtenção de imagens de alta resolução for desejada.

Existem duas geometrias comumente utilizadas na preparação de amostras para TEM: visão planar (*plan view*), onde o feixe de elétrons incide paralelamente a superfície, e a seção transversal (*cross section*), onde os elétrons incidem transversalmente em relação à mesma.

Para a preparação das amostras de TEM são necessárias etapas delicadas e o processo completo dispende grande tempo e cuidado. Ao final da preparação, um furo é formado no centro da amostra por desbastamento iônico, estando a área de interesse para a microscopia situada na borda do mesmo. A espessura dessa região da amostra deve ser fina o suficiente de modo que os elétrons possam atravessá-la (< 100 nm).

3.2.3 – Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

O estudo das propriedades ópticas das amostras foi realizado através da técnica de espectroscopia de fotoluminescência (PL).

A técnica consiste em incidir um feixe luminoso (neste caso, monocromático) sobre a amostra de interesse, estimulando elétrons contidos na amostra através de um processo chamado foto-excitação. Dentre as várias formas na qual o sistema pode voltar à condição de equilíbrio, uma delas se dá pela emissão de luz (luminescência). Como o processo de excitação do sistema envolve a absorção de fótons, o processo de emissão é chamado fotoluminescência. No caso em que a excitação da amostra se dá por corrente elétrica, a emissão é denominada eletroluminescência (EL).

A energia dos fótons emitidos relaciona-se com a diferença dos níveis de energia entre estados eletrônicos excitados e o estado fundamental. Transições radiativas em semicondutores podem ocorrer entre estados localizados nas bandas de condução e valência ou entre níveis de energia de defeitos localizados. A energia dos fótons emitidos relacionados a estas transições pode ser usada para a identificação dos centros específicos responsáveis pela emissão e a intensidade de emissão, para determinar a concentração dos mesmos. Se a emissão ocorre através do confinamento quântico de éxcitons no interior das nanopartículas, a energia dos fótons é relacionada ao tamanho das mesmas. Por outro lado, se a emissão ocorre via centro de defeitos radiativos, a energia dos fótons está relacionada a um tipo de defeito específico.

As medidas de fotoluminescência contidas neste trabalho foram realizadas no aparato experimental do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, ilustrado na Fig. 3.6.

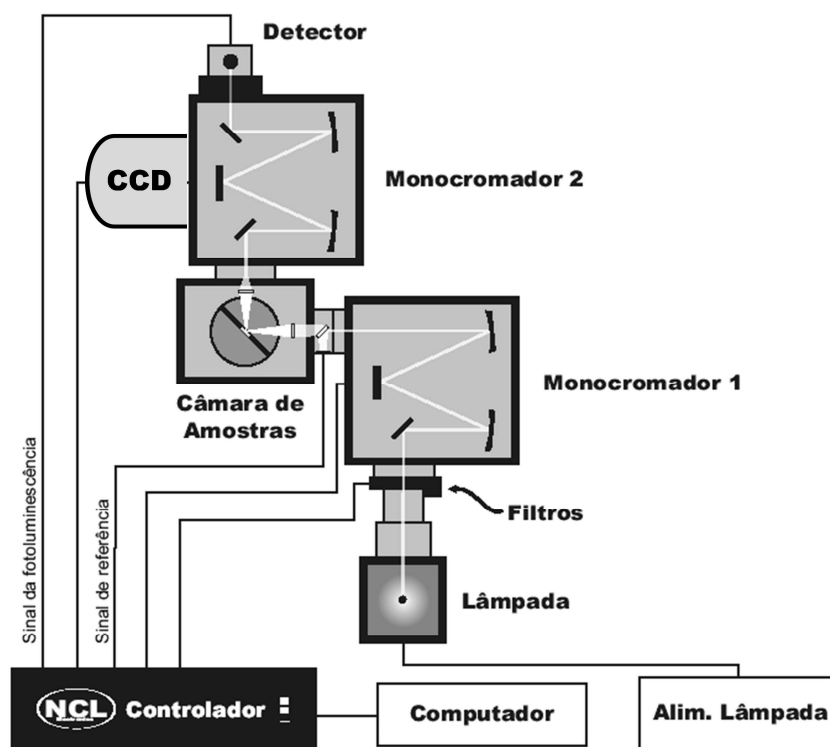


Figura 3.6: Representação esquemática do equipamento de espectroscopia de fotoluminescência do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS. (Adaptado de figura elaborada pelo Dr. R. Palmieri, LμE-UFRGS)

Em uma medida de PL, a luz de excitação pode provir de uma lâmpada de Xe de 300 W é filtrada espectralmente por um espectrômetro de 15 cm de distância focal (Princeton Instruments SP-2150i) ou de um dos dois lasers disponíveis (um laser de Ar de 488 nm, um de estado sólido de 266 nm) e então incidir sobre a amostra. O sinal emitido pela amostra é disperso por um monocromador de 30 cm de distância focal (Princeton Instruments SP-2300i), e detectado por uma câmera CCD (Pixis 256BE), cuja sensibilidade vai de 240 até 1100 nm, ou por uma fotomultiplicadora (Princeton Instruments PMT-2), com sensibilidade de 200 a 900 nm. Além disso, entre o caminho óptico há varias fendas ajustáveis com precisão micrométrica e filtros para eliminarem sinais indesejados, como harmônicos gerados pelas grades de difração, o sinal do próprio comprimento de onda de excitação, etc. Os monocromadores e detectores são controlados pelo software SpectraSense. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, e os espectros foram corrigidos pela eficiência do sistema (conjunto de grades de difração e detectores).

Para a excitação da PL, foi utilizada a luz proveniente da lâmpada de Xe, filtrada espectralmente a 240 nm (5,1 eV), no sistema de nanopartículas de Ge em SiO₂. No estudo do sistema de nanopartículas de Si em Si₃N₄, um laser de Ar de 488 nm (2,54 eV). Finalmente, para o estudo de TRs implantados em SiO₂, um laser de estado sólido de 266 nm (4, 66 eV) foi utilizado.

Medidas em baixas temperaturas foram realizadas para o sistema de íons de Eu implantados em SiO₂, para isso foi utilizado um criostato de ciclo fechado de He, juntamente com uma óptica adicional (não transparente no UV) para a coleta da luz emitida pelas amostras.

3.2.4 – Medidas Elétricas

As medidas optoeletricas permitem a caracterização dos dispositivos MOSLED fabricados, suas propriedades elétricas como curvas I-V (corrente vs tensão), C-V (capacitância vs tensão), V_{cc} (evolução temporal da tensão à corrente constante), estabilidade (nº de cargas injetadas até a ruptura do dispositivo) bem como o espectro de emissão de eletroluminescência.

As medidas optoeletricas foram realizadas no Instituto de Feixe de Íons do Centro Helmholtz Dresden-Rossendorf (HZDR), em Dresden, Alemanha.

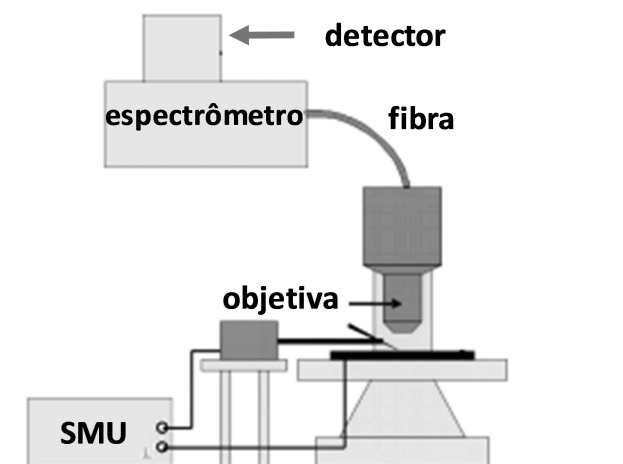


Figura 3.7: Montagem experimental para a realização de medidas resolvidas espectralmente com um microscópio acoplado. (Adaptado de [99])

As medidas espectrais foram feitas em uma sala escura, onde a luz emitida pelo dispositivo é coletada por um microscópio que está conectado a um espectrômetro (Andor SR-303i) por uma fibra óptica – Fig. 3.7. O sinal disperso pelo espectrômetro é então detectado por uma CCD (Andor iDus DU401A-BR-DD). Da mesma forma que nas medidas de eficiência, uma unidade SMU Keithley 2410 foi usada para o fornecimento de energia e medida dos parâmetros elétricos.

Os contatos elétricos na amostra são feitos por uma base de cobre móvel, a qual possui pequenos furos acoplados a uma bomba de baixo vácuo para manter a amostra fixa e uma agulha de titânio, a qual é usada para selecionar, via um microscópio óptico, o MOSLED de interesse dentre as centenas que existem em cada amostra.

Capítulo 4

Nanopartículas de Ge em matrizes de SiO₂: Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos em um dos sistemas estudados neste trabalho: nanoestruturas de Ge em matrizes de SiO₂ (Ge:SiO₂). A ênfase desta investigação está na otimização dos parâmetros de produção das amostras no sentido de obter o máximo ganho em intensidade de fotoluminescência (PL). Dentre eles: a temperatura e fluência de implantação; tempo de tratamento térmico pós-implantação. Também foi realizado um estudo sobre o comportamento da PL após um processo de bombardeamento iônico (pós-irradiação), bem como sua recuperação após um tratamento térmico adicional. Para a caracterização microestrutural, micrografias de microscopia eletrônica de Transmissão (TEM) serão mostradas para os casos mais relevantes, juntamente com resultados de medidas de espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS), a qual fornece informações sobre o comportamento difusivo dos íons implantados. Por fim, serão apresentados os resultados das análises de características elétricas e eletro-ópticas de dispositivos MOSLEDs que foram fabricados no Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR), Alemanha, a partir das amostras produzidas no IF-UFRGS, usando o procedimento de implantação a quente.

4.1 – Procedimentos Experimentais

Para as medidas de PL, foram utilizadas amostras de SiO₂ de 320 nm de espessura crescidas por oxidação úmida. Durante o processo de implantação iônica a temperatura (T_i) dos substratos foi mantida constante, tendo sido empregadas temperaturas numa faixa que variou desde a temperatura ambiente (*Room Temperature* - RT) até 600 °C. O excesso de Ge na matriz foi introduzido a uma energia fixa de 120 keV com fluências que variaram de $0,3 \times 10^{16}$ a $2,2 \times 10^{16}$ Ge/cm², resultado em concentrações de pico entre 0,7 e 6,0 at. %. Já no estudo dos dispositivos MOSLEDs, as amostras implantadas consistiam de filmes de SiO₂ de 200 nm, crescidos por oxidação seca sobre um substrato de Si <100> tipo-n de baixa dopagem. As implantações, nesse caso, foram realizadas com fluências de $0,5 \times 10^{16}$ e $1,0 \times 10^{16}$ Ge/cm², a uma energia de 120 keV, resultando em concentrações de pico de Ge de aproximadamente 1,5 e 3,0 at. %, respectivamente,

com os substratos mantidos a RT e 350 °C. Os detalhes sobre a preparação dos dispositivos a partir dessas amostras estão descritos no Capítulo 3.

Os espectros de PL foram obtidos usando fótons de excitação com energia de 5,17 eV (240 nm), provenientes de uma lâmpada de Xe. O espectro de emissão das amostras foi detectado por uma câmera CCD.

4.2 – Resultado de medidas de fotoluminescência

4.2.1 – Intensidade da PL em função da temperatura de implantação

Nesta primeira parte do experimento, foi investigada a influência da temperatura de implantação na intensidade da PL. Filmes de SiO₂ foram implantados com uma fluência $\Phi = 1,2 \times 10^{16}$ Ge/cm², em temperaturas constantes desde RT até 600 °C. Posteriormente, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 900 °C por 1 h em uma atmosfera de N₂ objetivando a nucleação e crescimento das nanopartículas, bem como a passivação de defeitos presentes no óxido, produzidos durante a implantação.

Na figura 4.1 estão ilustrados os espectros de PL de amostras implantadas a diferentes temperaturas. Bandas de emissão de PL são observadas na região do UV e azul-violeta, centradas em torno de 305 e 385 nm (4,1 e 3,2 eV, respectivamente). A partir deste ponto, a discussão estará focada no comportamento da banda de emissão centrada em 385 nm por esta apresentar uma intensidade de PL bem mais alta em comparação à outra banda do espectro de PL.

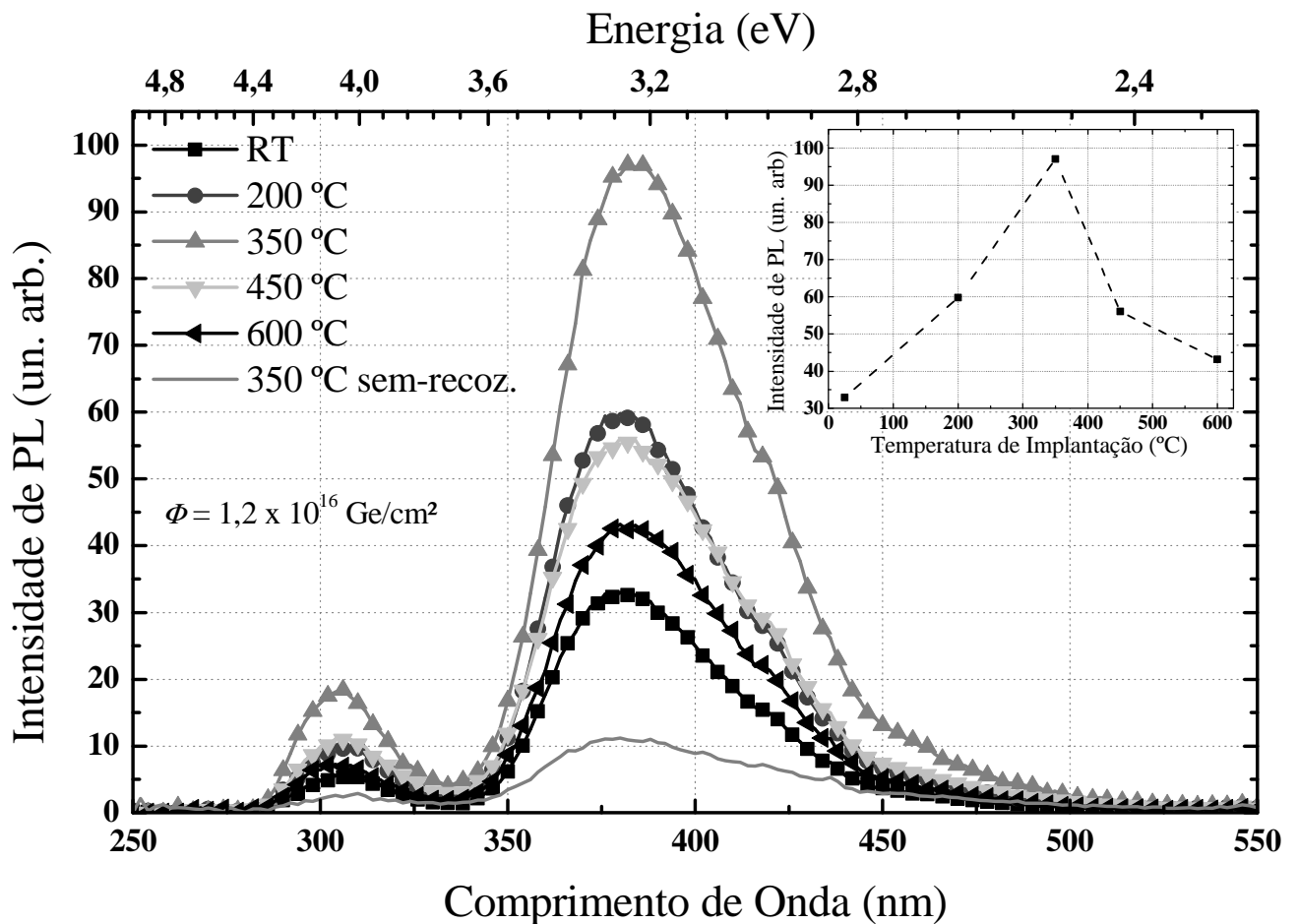


Figura 4.1: Espectros de PL em função da temperatura de implantação. No quadro: Intensidade da PL (banda de 385 nm) em função da temperatura de implantação.

A partir da Fig. 4.1, pode-se verificar que a temperatura de implantação exerce uma forte influência na intensidade da PL. Após o tratamento térmico a 900 °C, todas as amostras implantadas a quente possuem uma intensidade de PL superior às implantadas a RT, porém, para $T_i = 600 \text{ °C}$, a intensidade de PL é somente ligeiramente superior à implantada a RT. Como pode ser observado, amostras implantadas a 350 °C apresentam a mais alta intensidade de PL. Nesta condição, a emissão de PL é quase três vezes mais intensa que a das amostras implantadas a RT. Por outro lado, não são observadas alterações significativas na posição ou na forma das bandas de PL com a variação na temperatura de implantação. Finalmente, é interessante destacar que mesmo sem o recozimento posterior, ao contrário do que se observa para as amostras implantadas a RT, as amostras implantadas com temperaturas a partir de 350 °C já apresentam emissão de PL.

De modo a entender este comportamento foi utilizada a técnica de TEM para estudar a evolução estrutural do sistema em função da temperatura de implantação, bem como a técnica de RBS na observação do perfil de concentração em profundidade dos íons implantados.

Como ilustrado na Fig. 4.2, para a amostra implantada a RT – Fig. 4.2a, as nanopartículas de Ge possuem um perfil Gaussiano de distribuição de tamanhos com a profundidade, com partículas maiores no centro e menores nas extremidades do perfil de implantação. Já para a amostra implantada a quente – Fig. 4.2b, a distribuição de nanopartículas difere significativamente do observado para a amostra implantada a RT. A distribuição apresenta um gradiente positivo de tamanho das nanopartículas com a profundidade. Os histogramas das amostras implantadas a RT e a 350 °C – Fig. 4.2c e Fig. 4.2d, respectivamente – detalham a distribuição em tamanho das nanopartículas. Pela análise dos histogramas, pode ser verificado que o diâmetro médio das nanopartículas de Ge é de 3,6 nm, para as amostras implantadas a RT, e de 3,0 nm para as amostras implantadas a 350 °C. Apesar de as amostras implantadas a 350 °C possuírem nanopartículas de grande diâmetro no final do perfil de implantação, seu número é bastante reduzido. Em contrapartida, elas possuem um elevado número de nanopartículas de tamanho reduzido pela maior parte da distribuição, em comparação com a amostra implantada a RT, de forma que o diâmetro médio final das amostras implantadas a quente é menor do que o das implantadas a RT.

A cristalinidade das nanoestruturas de Ge (nanocristais de Ge) formadas nas amostras implantadas a RT e a 350 °C, após o recozimento a 900 °C, pôde ser confirmada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). No quadro superior da Fig. 4.2b é mostrado uma imagem de TEM de alta resolução de um nanocristal de Ge de diâmetro de cerca de 5 nm. Padrões de difração (não mostrados aqui) indicam que os planos cristalinos estão orientados na direção [11-1].

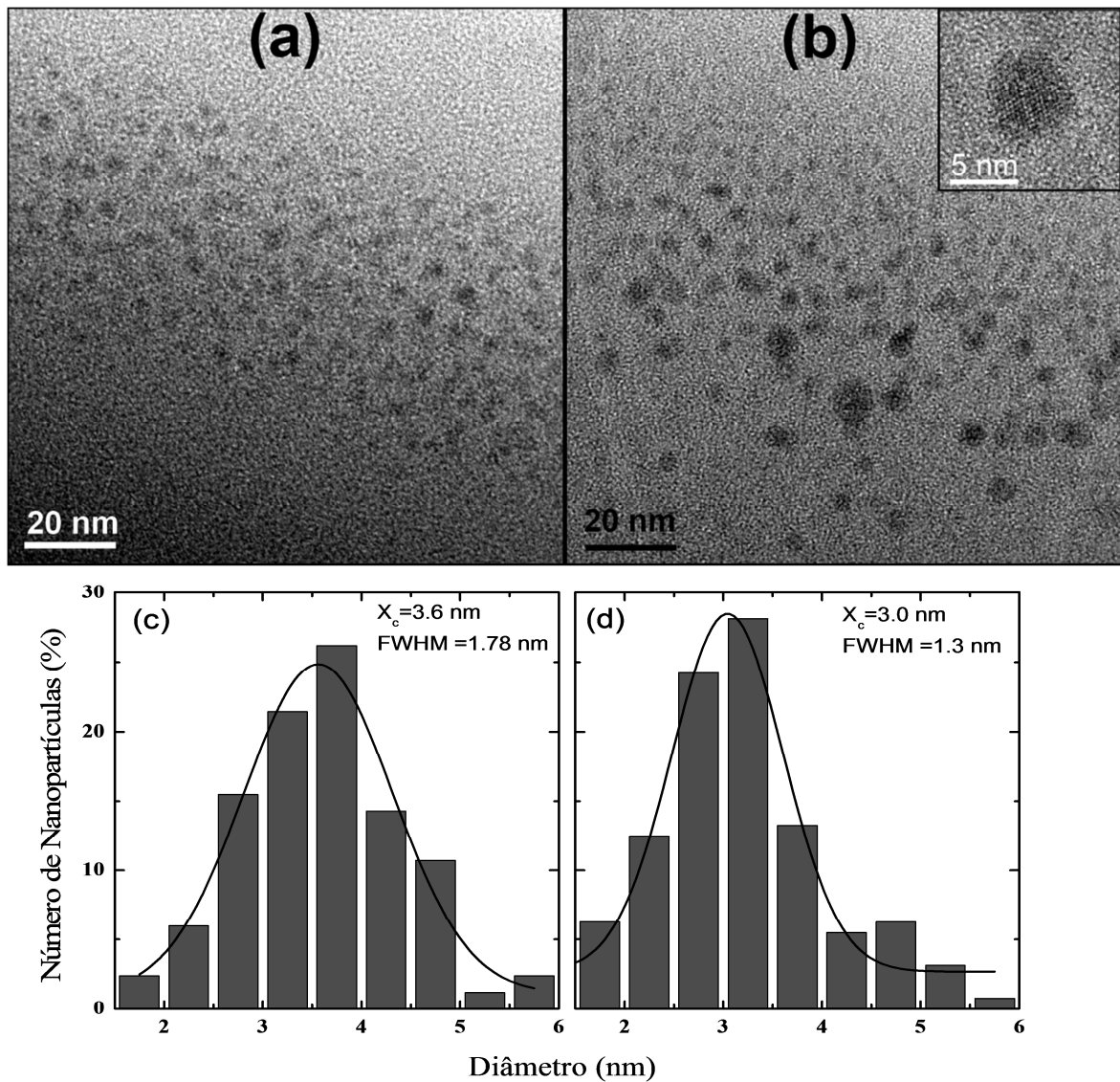


Figura 4.2: Micrografias de TEM mostrando a distribuição de nanopartículas nas amostras implantadas a RT (a) e 350 °C (b) e recozidas por 1h, e seus respectivos histogramas. (c) e (d). Quadro: Imagem de alta resolução de um nanocristal de Ge.

Os espectros de RBS, conforme mostrado na Fig. 4.3, indicam que não há uma diferença significativa no perfil de concentração de Ge em profundidade entre as amostras implantadas a 350 °C e a RT antes do recozimento a 900 °C. Porém, é possível notar que o recozimento a 900 °C provoca um estreitamento da distribuição de Ge implantada. É importante frisar que esse estreitamento ocorre tanto para amostras implantadas a RT, bem como para amostras implantadas a 350 °C. Além disso, a distribuição sofre um pequeno deslocamento (≈ 25 Å) para a superfície da amostra.

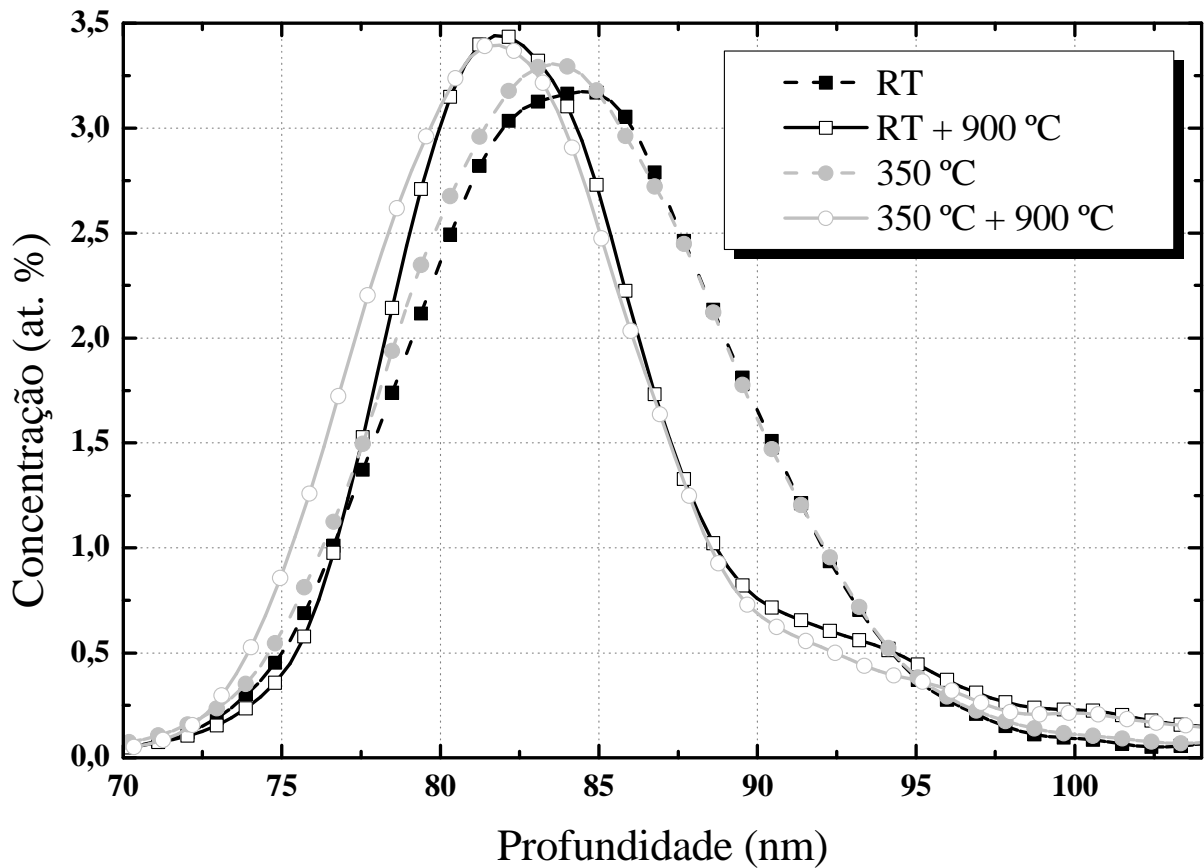


Figura 4.3: Espectros de RBS mostrando a distribuição em profundidade de Ge implantado à RT e 350 °C (linhas tracejadas preta e cinza), antes e depois do tratamento térmico a 900 °C (linhas sólidas preta e cinza).

Os resultados obtidos pelas imagens de TEM, juntamente com os espectros de RBS proporcionaram a elaboração de uma argumentação qualitativa para o ganho de intensidade de PL apresentado pelas amostras implantadas a quente. Isto será discutido posteriormente.

4.2.2 – Intensidade da PL em função da fluência implantada

Na Fig. 4.4 estão ilustrados os espectros de PL das amostras em função da fluência de implantação. Observa-se que as fluências que proporcionam a maior intensidade de PL são $\Phi = 0,6 \times 10^{16} \text{ Ge/cm}^2$ e $\Phi = 1,2 \times 10^{16} \text{ Ge/cm}^2$, que correspondem a uma concentração de pico (C_p) de 1,5 at. % e 3,0 at. %, respectivamente. Para uma C_p de 6 at. %, a PL é três vezes menos intensa. Por outro lado, para uma C_p de 0,75 at. %, as bandas de PL sofrem um alargamento e a banda centrada em 305 nm quase não é observada. No quadro da Fig. 4.4 estão sumarizados os resultados do presente experimento, referente à banda de 385 nm.

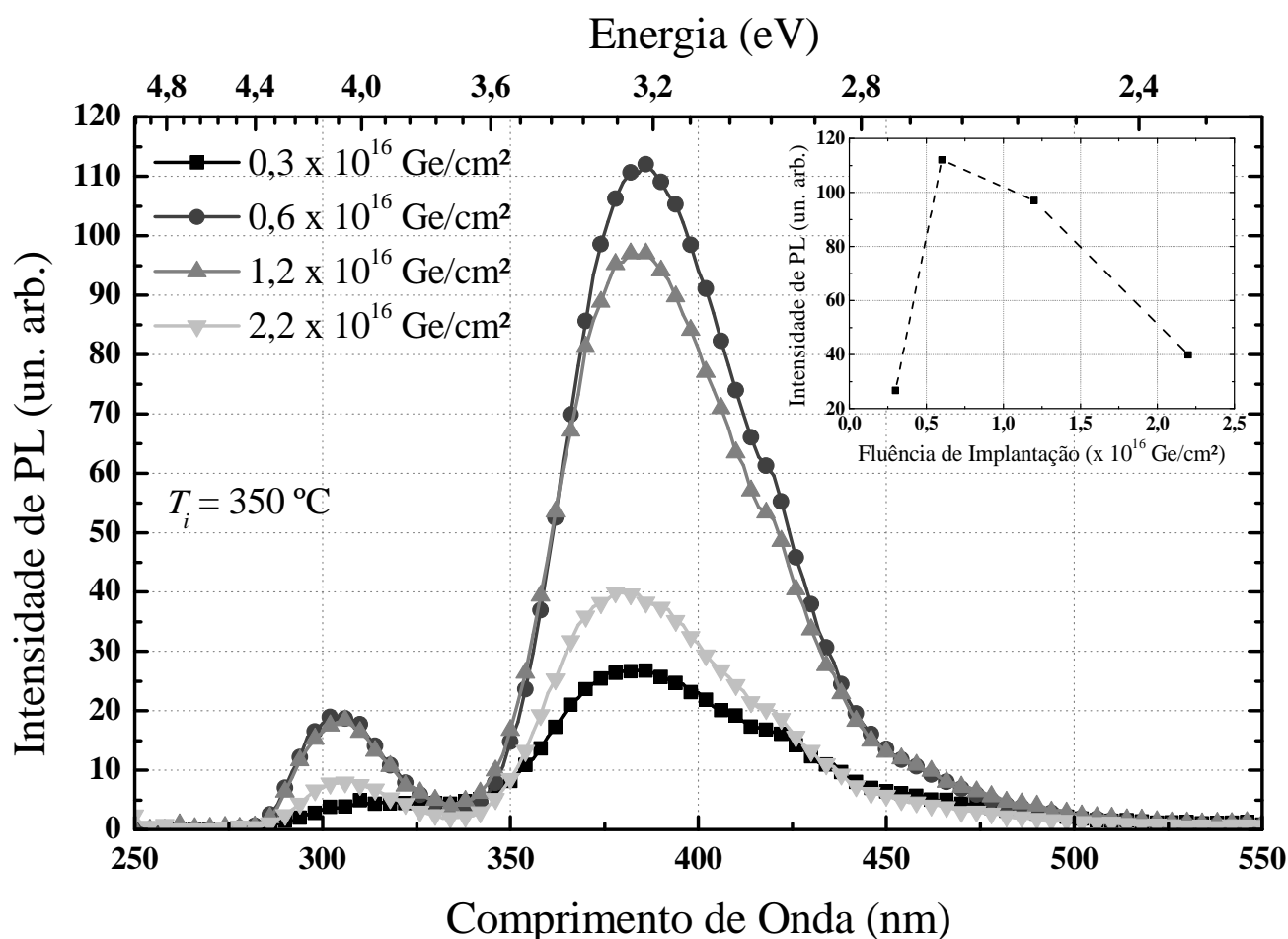


Figura 4.4: Espectros de PL em função da fluência de implantação para amostras recozidas em 1 h. No quadro: Intensidade da PL em função da fluência de implantação.

Na Fig. 4.5 está ilustrada uma micrografia de TEM para uma amostra implantada a quente com $\Phi = 2,2 \times 10^{16} \text{ Ge/cm}^2$ e posteriormente recozida por 1 h, e seu respectivo histograma. Comparando-a com a Fig. 4.2b, é possível notar que a distribuição de nanopartículas possui características semelhantes. Todavia, de acordo com os histogramas, o diâmetro médio das nanopartículas da amostra implantada com a maior fluência é superior (4,33 vs 3,0 nm), o que é esperado, devido à mesma possuir o dobro de átomos de Ge em seu interior.

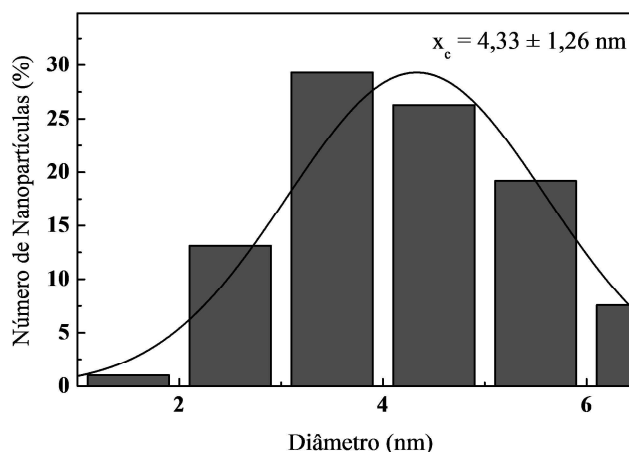
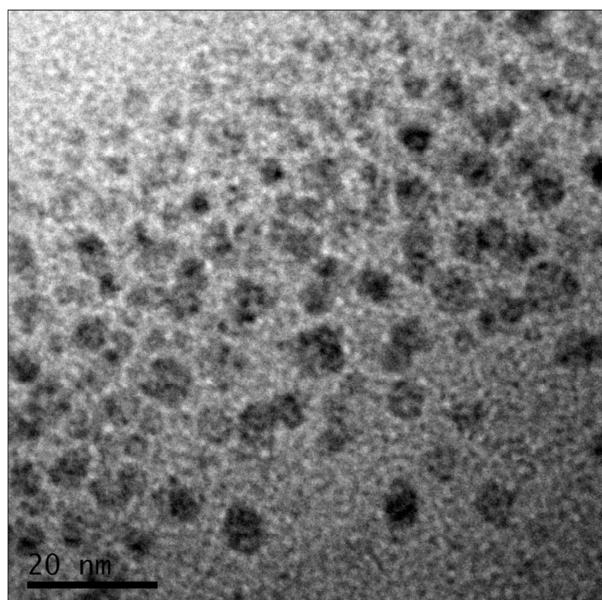


Figura 4.5: Imagem de TEM de uma amostra implantada a quente com $\Phi = 2,2 \times 10^{16} \text{ Ge/cm}^2$ e posteriormente recozida por 1 h, e seu respectivo histograma de contagem de nanopartículas.

4.2.3 – Intensidade da PL em função do tempo de recozimento

Neste conjunto de experimentos, variamos o tempo de recozimento do tratamento térmico a 900 °C de 1 a 3 h, para amostras implantadas com $0,6 \times 10^{16}$ e $1,2 \times 10^{16} \text{ Ge/cm}^2$. Na Fig. 4.6 estão ilustrados os espectros de PL em função do tempo de recozimento para amostras implantadas com a fluência mais alta. Aumentando o tempo de recozimento de 1 para 2 h proporciona-se um incremento de aproximadamente 45 % na PL e para tempos adicionais a intensidade permanece constante. Cabe ressaltar que o ganho de intensidade da PL em função do tempo de recozimento não depende significativamente da fluência de implantação utilizada nesta etapa do experimento.

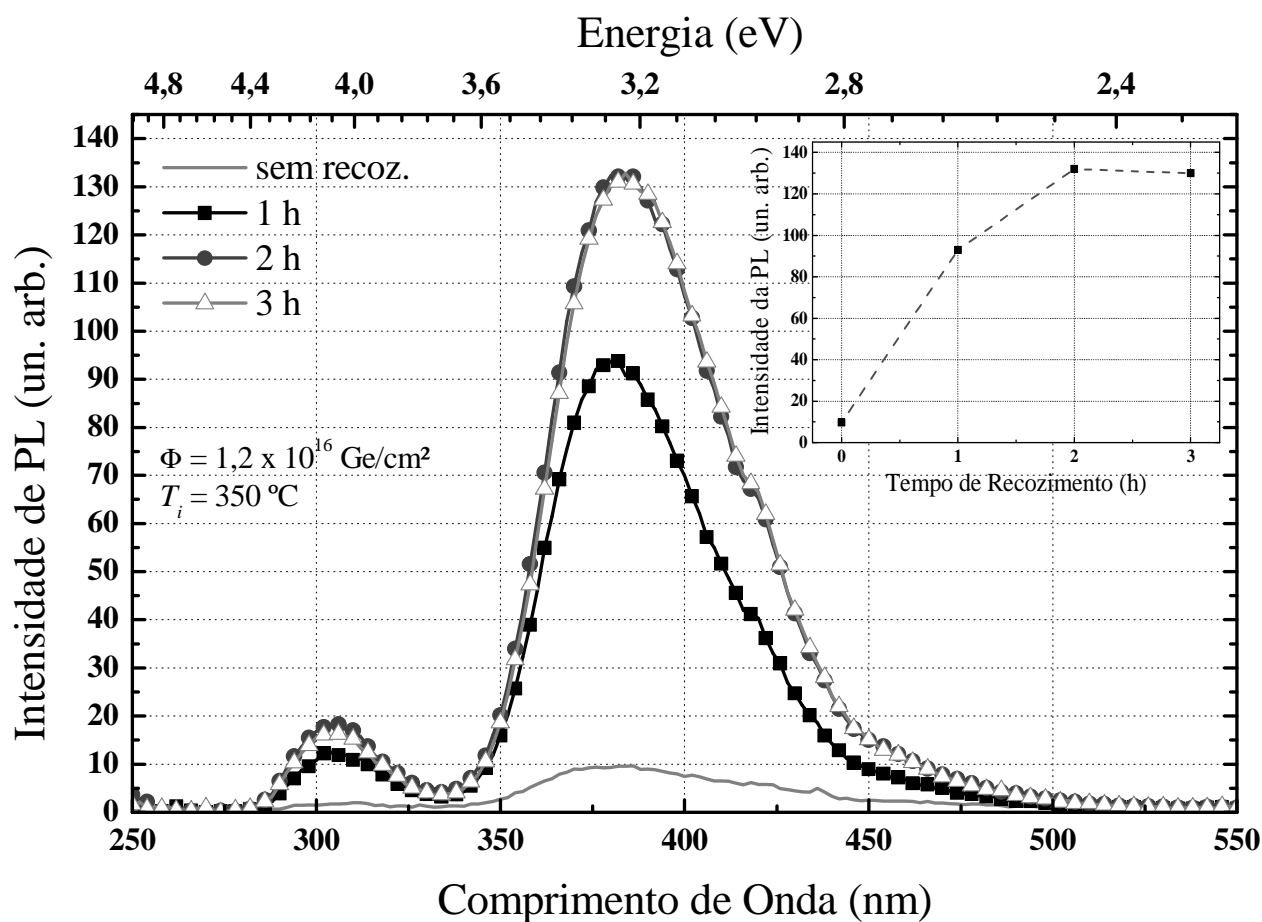


Figura 4.6: Espectros de PL em função do tempo de recozimento para amostras implantadas à $350 \text{ }^\circ\text{C}$ com $\Phi = 1,2 \times 10^{16} \text{ Ge/cm}^2$.

Conforme imagens de TEM – Fig. 4.7 e 4.2b, o tamanho médio das nanopartículas de Ge sofre uma alteração significativa partindo de $3,0 \pm 0,76 \text{ nm}$ para 1 h de recozimento, até 3,9 nm para 2 h, para amostras implantadas a quente com $\Phi = 1,2 \times 10^{16} \text{ Ge/cm}^2$.

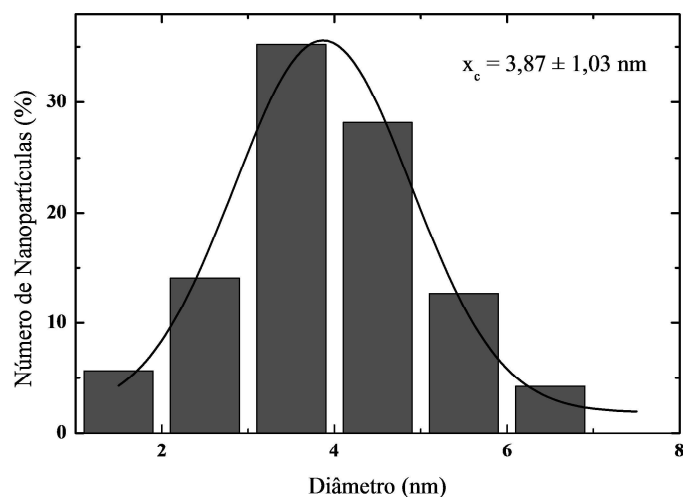
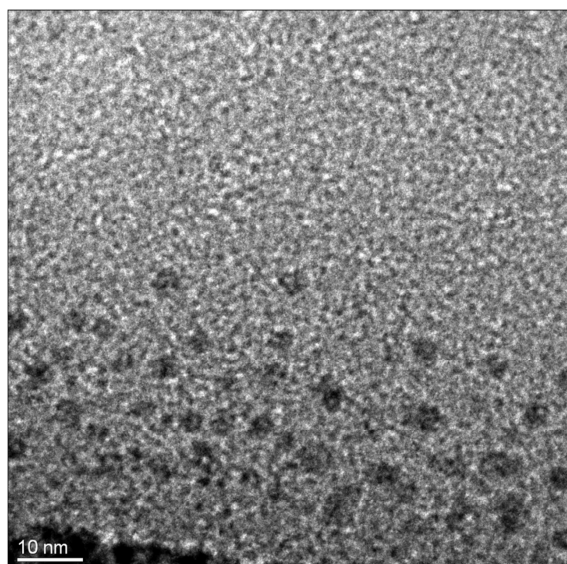


Figura 4.7: Imagem de TEM de uma amostra implantada a quente com $1,2 \times 10^{16} \text{ Ge/cm}^2$ recozida por 2 h, e seu respectivo histograma de diâmetros das nanopartículas.

4.2.4 – Pós-irradiação

Na presente etapa, um conjunto de amostras implantadas a quente com $\Phi = 1,2 \times 10^{16} \text{ Ge/cm}^2$, posteriormente recozidas a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, foi bombardeado por um feixe de íons de Si com 2 MeV de energia (energia suficiente para irradiar toda a espessura do filme), com fluências entre $2 \times 10^{12} \text{ Si/cm}^2$ a $2 \times 10^{15} \text{ Si/cm}^2$.

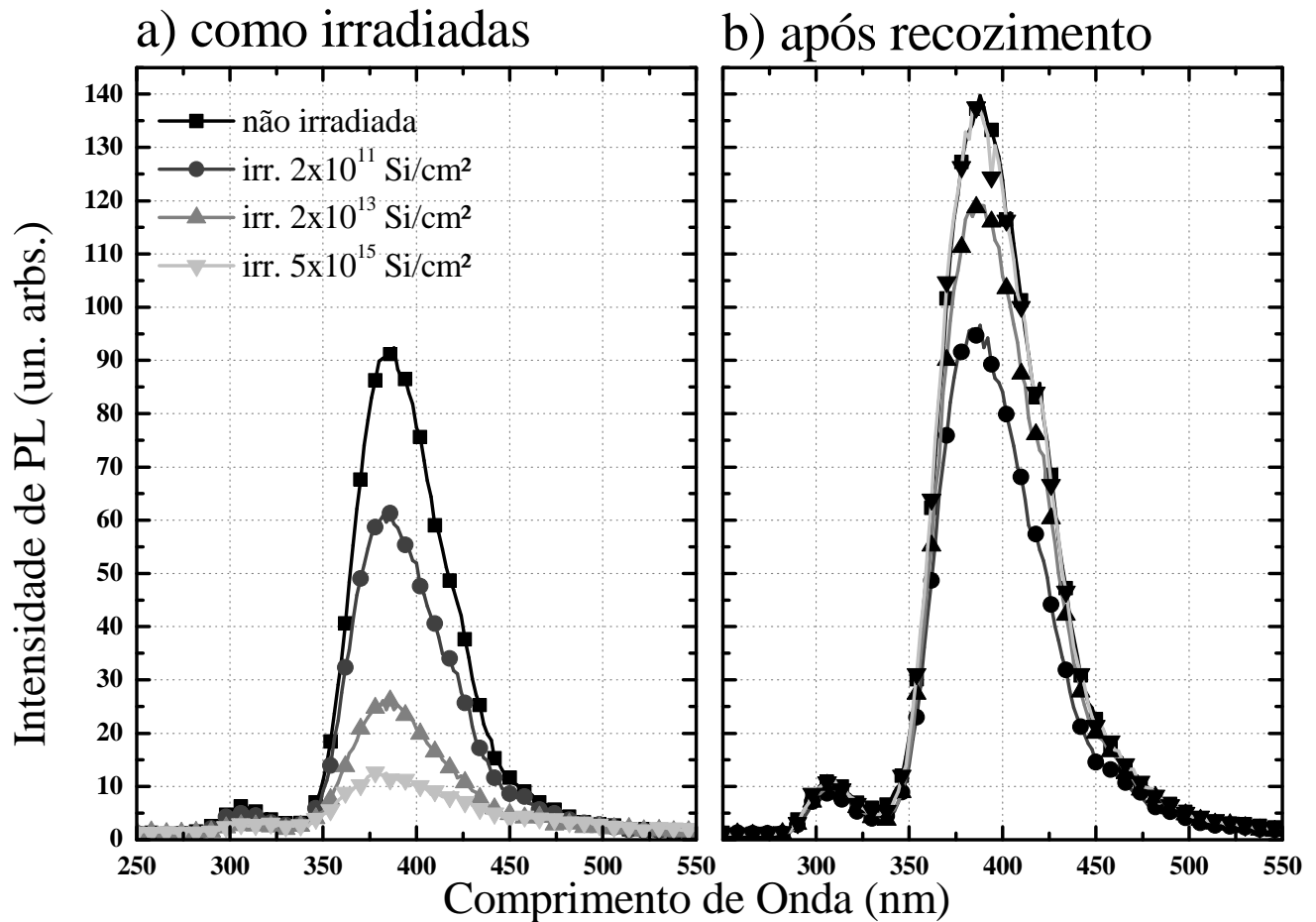


Figura 4.8: Espectros de PL de amostras implantadas a quente com $\phi = 1,2 \times 10^{16} \text{ Ge/cm}^2$ e recozidas a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1h: a) Amostras irradiadas. b) Amostras irradiadas e posteriormente recozidas à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1h.

Na Fig. 4.8, está ilustrada a evolução da PL de amostras submetidas a diferentes fluências de irradiação (bombardeamento iônico). Como pode ser observado, a PL das amostras diminui com o aumento da fluência de irradiação até atingir um mínimo para fluências maiores que $2 \times 10^{14} \text{ Si/cm}^2$, apresentando então somente 12 % da intensidade de PL original, com forma e intensidade similares ao espectro da amostra irradiada com $2 \times 10^{15} \text{ Ge/cm}^2$.

Posteriormente, na Fig. 4.8b, está ilustrada a recuperação da intensidade de PL após um tratamento térmico adicional de 1 h a $900 \text{ }^\circ\text{C}$. É possível verificar que a intensidade de PL é recuperada em todos os casos, quando comparados à amostra original. Além disso, é possível observar que quanto maior a fluência de irradiação, mais alta é a intensidade da PL resultante após o recozimento. Como o tratamento térmico posterior à irradiação pode ser o fator dominante na evolução do sistema, uma amostra não irradiada foi submetida a este mesmo recozimento, o que resulta, para efeitos de comparação, em uma amostra não irradiada recozida por um tempo total

de 2 h. De fato, como pode ser visto na Fig. 4.8b, o ganho de intensidade de PL é quase idêntico a amostra irradiada com a fluência mais alta, e em concordância com a seção 4.2.3.

Ou seja, somente para as fluências mais altas de irradiação, a intensidade da PL torna-se comparável à de uma amostra recozida a 900 °C por 2 h. Para menores fluências de irradiação, não se observa ganho significativo. Assim, para o presente sistema de nanopartículas de Ge em matrizes de SiO₂, a evolução da PL com a pós-irradiação e posterior tratamento térmico não se altera significativamente, diferente do observado em matrizes de SiO₂ contendo nanocristais de Si^{30,100}.

Na Fig. 4.9 estão as imagens de TEM das amostras implantadas a quente com $\Phi = 1,2 \times 10^{16} \text{ Ge/cm}^2$ e irradiadas com $3 \times 10^{14} \text{ Si/cm}^2$, como irradiadas (4.9a) e recozidas após a irradiação (4.9b), bem como seus respectivos histogramas.

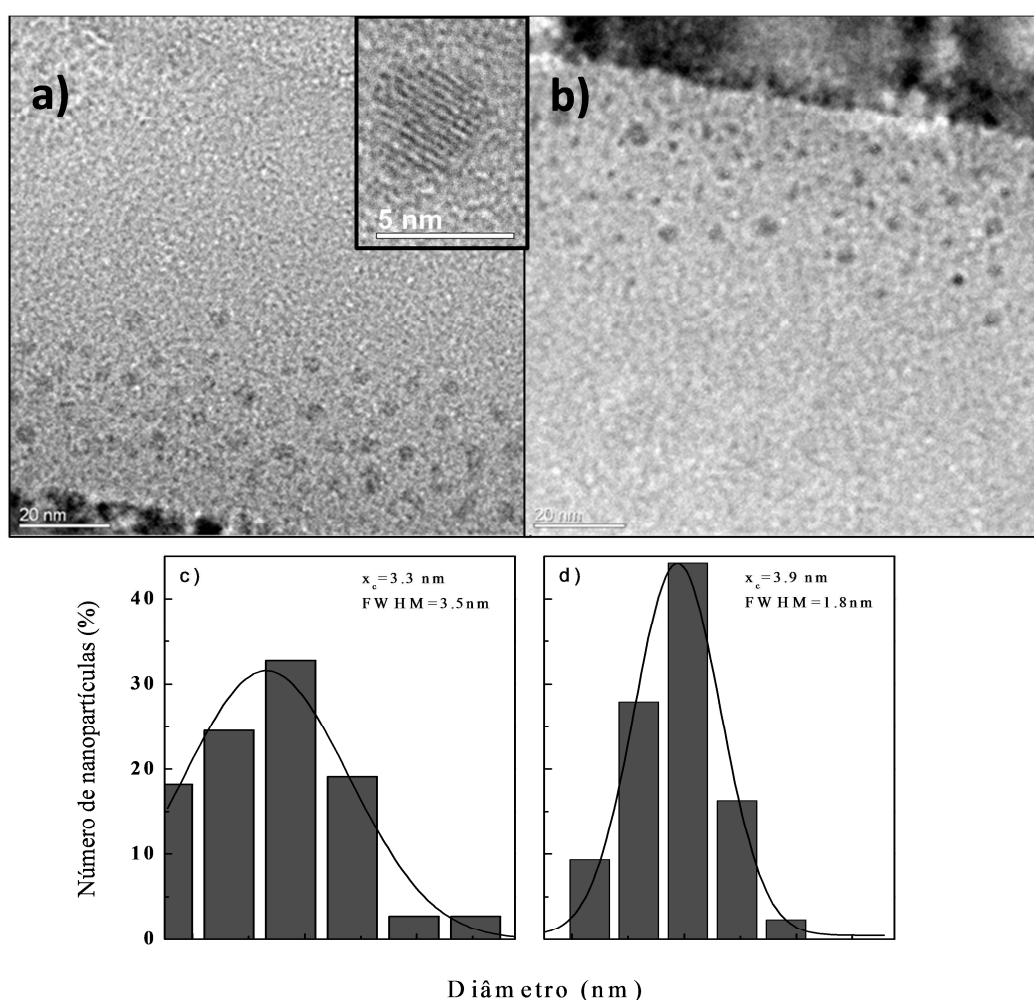


Figura 4.9: Micrografia de TEM mostrando a distribuição de nanopartículas de amostras irradiadas com $3 \times 10^{14} \text{ Si/cm}^2$, como irradiadas (a) e irradiadas e recozidas a 900 °C por 1 h (b), bem como seus respectivos histogramas (c) e (d). No quadro: nanocristal remanescente após o bombardeamento iônico.

Pelos histogramas da Fig. 4.9, os tamanhos médios das nanopartículas irradiadas são de 3,3 nm e de 3,9 nm após o recozimento pós-irradiação. Nota-se que ao final do recozimento pós-irradiação, o diâmetro médio das nanopartículas é 30 % superior ao das amostras não-irradiadas, e semelhante ao de uma amostra não-irradiada recozida por 2 h, como visto na seção 4.2.3. Também é importante frisar que mesmo após o processo de irradiação com uma fluência de 3×10^{14} Si/cm², algumas nanopartículas continuam apresentando características cristalinas, como evidenciado no quadro da Fig. 4.9.

Na tabela 4.1 estão sumarizados os diâmetros médios das nanopartículas obtidos através dos histogramas das imagens de TEM.

Tabela 4.1: Sumário dos diâmetros médios das nanopartículas de Ge de acordo com os parâmetros de preparação:

Processos (sequência de produção)	Implantadas a 350 °C \bar{d} (nm)	Implantadas a RT \bar{d} (nm)
1h	3,0	3,6
1h + irradiação	3,3	3,2
1h + irradiação + 1 h	3,9	4,3
2h	3,9	4,3
2h + irradiação	3,3	3,3

Observando a tabela 4.1, nota-se que a distribuição final, após o último recozimento, possui diâmetros médios que são dependentes somente do tempo total de tratamento térmico e da temperatura de implantação. Portanto, a etapa de irradiação não produz efeitos significativos nas características morfológicas das nanopartículas.

4.3 – Resultados de eletroluminescência

Nesta parte do trabalho, analisaremos um conjunto de dispositivos MOSLED fabricados conforme os processos descritos no Capítulo 3. Foram fabricados quatro tipos de dispositivos distintos, os quais diferem entre si pela temperatura (RT ou 350 °C) e fluência ($0,5$ ou $1,0 \times 10^{16}$ Ge/cm²) das implantações.

4.3.1 - Curvas $i(V)$: Dependência da corrente com a tensão aplicada

Primeiramente, submetemos os MOSLEDs a medidas da corrente que atravessa o dispositivo em função da tensão externa aplicada [curvas $i(V)$]. O equipamento de medida aplica a tensão e registra o valor da corrente elétrica que atravessa o dispositivo. Então, a tensão vai sendo elevada a uma taxa de 0,1 V/s até que ocorra a ruptura do mesmo. Isto é feito para ambas as polaridades de injeção (direta e reversa). Os resultados estão ilustrados na Fig. 4.10.

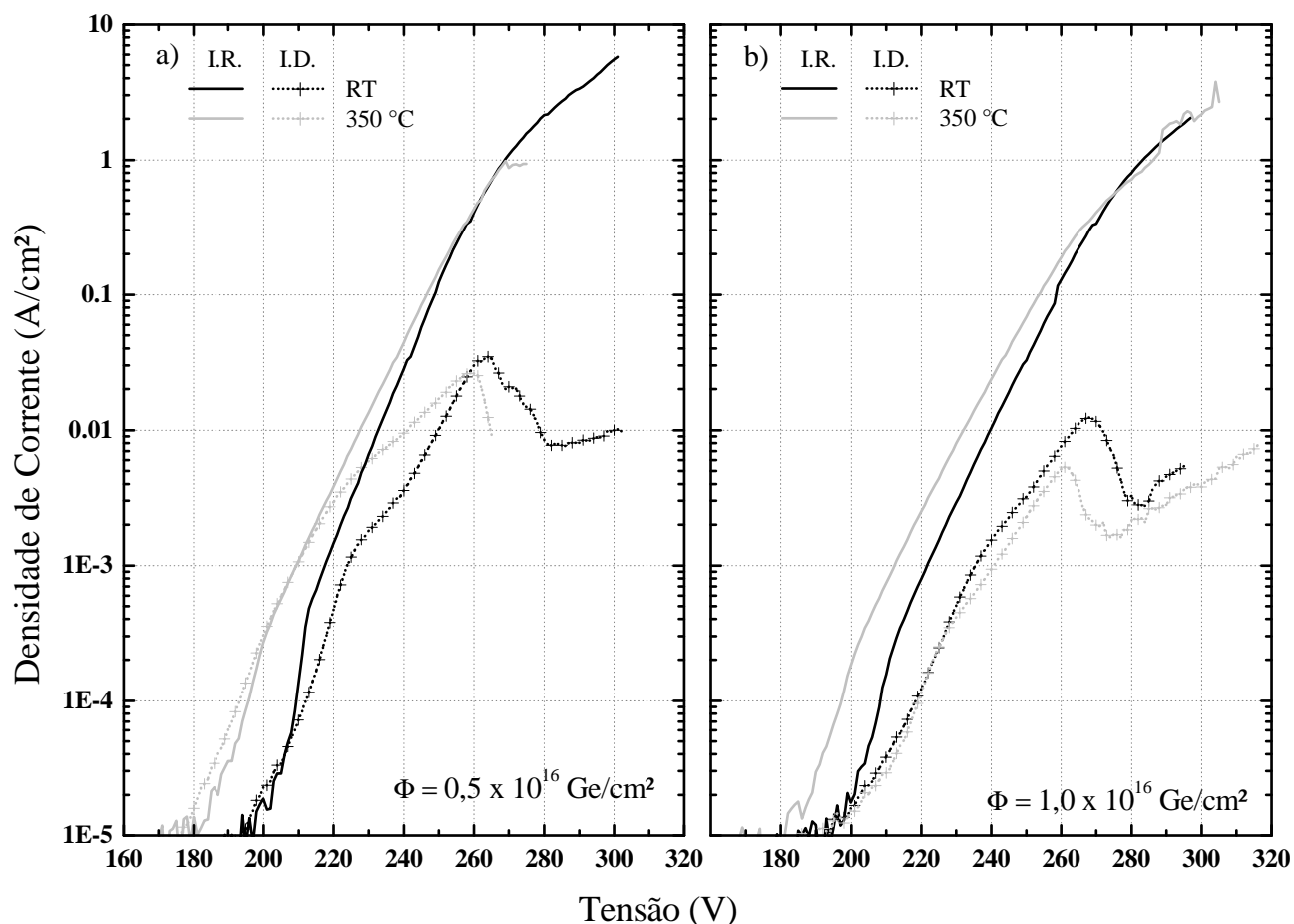


Figura 4.10: Dependência da corrente com a tensão aplicada, para amostras implantadas a quente (linhas cinzas) e a RT (linhas pretas), em direção de injeção reversa (linhas) e reversa (pontilhados), para amostras implantadas com a) $\Phi = 0,5 \times 10^{16} \text{ Ge/cm}^2$ e b) $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ Ge/cm}^2$.

Conforme os gráficos apresentados na Fig. 4.10, um primeiro fato interessante é que as características das curvas $i(V)$ dependem fortemente da direção de injeção (polaridade) para todas as amostras. A direção preferencial de injeção, que proporciona uma maior intensidade de EL para uma determinada tensão e suporta maiores tensões de operação, é a direção na qual os elétrons são injetados pela parte superior do dispositivo, através do contato de ITO (sentido $ITO \rightarrow SiON \rightarrow SiO_2 \rightarrow Si \rightarrow Al$), ou seja, em polaridade reversa.

Além disso, é possível notar que as amostras implantadas a quente necessitam de uma tensão de operação menor (em torno de -10 V) para um mesmo valor de densidade de corrente (J) no início do regime linear (linha pontilhada horizontal – $J = 320 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), em relação às amostras implantadas a RT. Este valor de densidade de corrente e polaridade são utilizados nas medidas subsequentes.

4.3.2 - Espectros de EL no regime de corrente constante

No presente conjunto de experimentos, investigamos as características elétricas dos dispositivos MOSLED. Na figura 4.11 estão os espectros de eletroluminescência (EL) dos dispositivos quando submetidos a uma corrente constante de injeção $J = 320 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A tensão de operação foi variada em tempo real pela fonte para manter a corrente fixa.

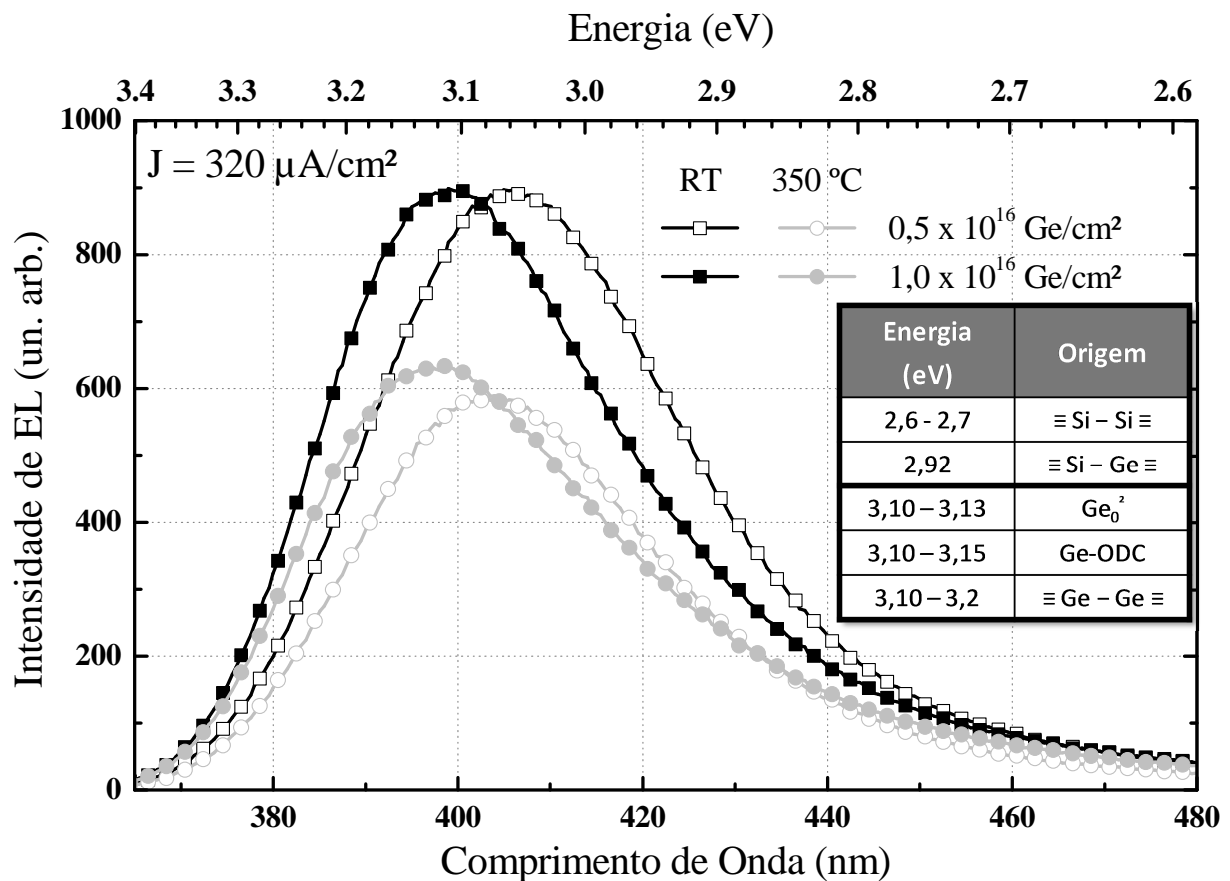


Figura 4.11: Espectros de EL dos MOSLEDs, implantados a (RT, linha cinza e 350 °C, linha preta) e com fluências de ($1 \times 10^{16} \text{ Ge}/\text{cm}^2$, quadrados cheios, e $5 \times 10^{15} \text{ Ge}/\text{cm}^2$, círculos vazios). Quadro: Tabela contendo os principais centros de defeitos radiativos envolvidos na emissão da amostra com suas respectivas energias de emissão.

Uma primeira característica a ser observada é o fato da intensidade de EL das amostras implantadas a quente ser em torno de 30 % menor do que das amostras implantadas a RT. Além

disso, um deslocamento do pico da emissão de EL para o azul (*blueshift*), da ordem de 8 nm, é observado nas amostras implantadas com a maior fluência ($\Phi = 1 \times 10^{16}$ Ge/cm²), em comparação às amostras implantadas com a menor fluência ($\Phi = 0,5 \times 10^{16}$ Ge/cm²). É importante salientar que a banda de PL centrada em 305 nm não é observada devido às características do equipamento de medida, porque a óptica utilizada não era transparente na região do UV, e também da camada de ITO.

4.3.3 - Evolução temporal da intensidade de EL

Na figura 4.12 é mostrada a intensidade da EL em função do número de portadores injetados, também no regime de corrente constante ($J = 320 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), com o espectrômetro centrado no pico de emissão de EL de cada dispositivo. Após a realização de diversas medidas verificamos que as amostras implantadas a quente possuem uma estabilidade elétrica aproximadamente três vezes maior que as amostras implantadas a RT.

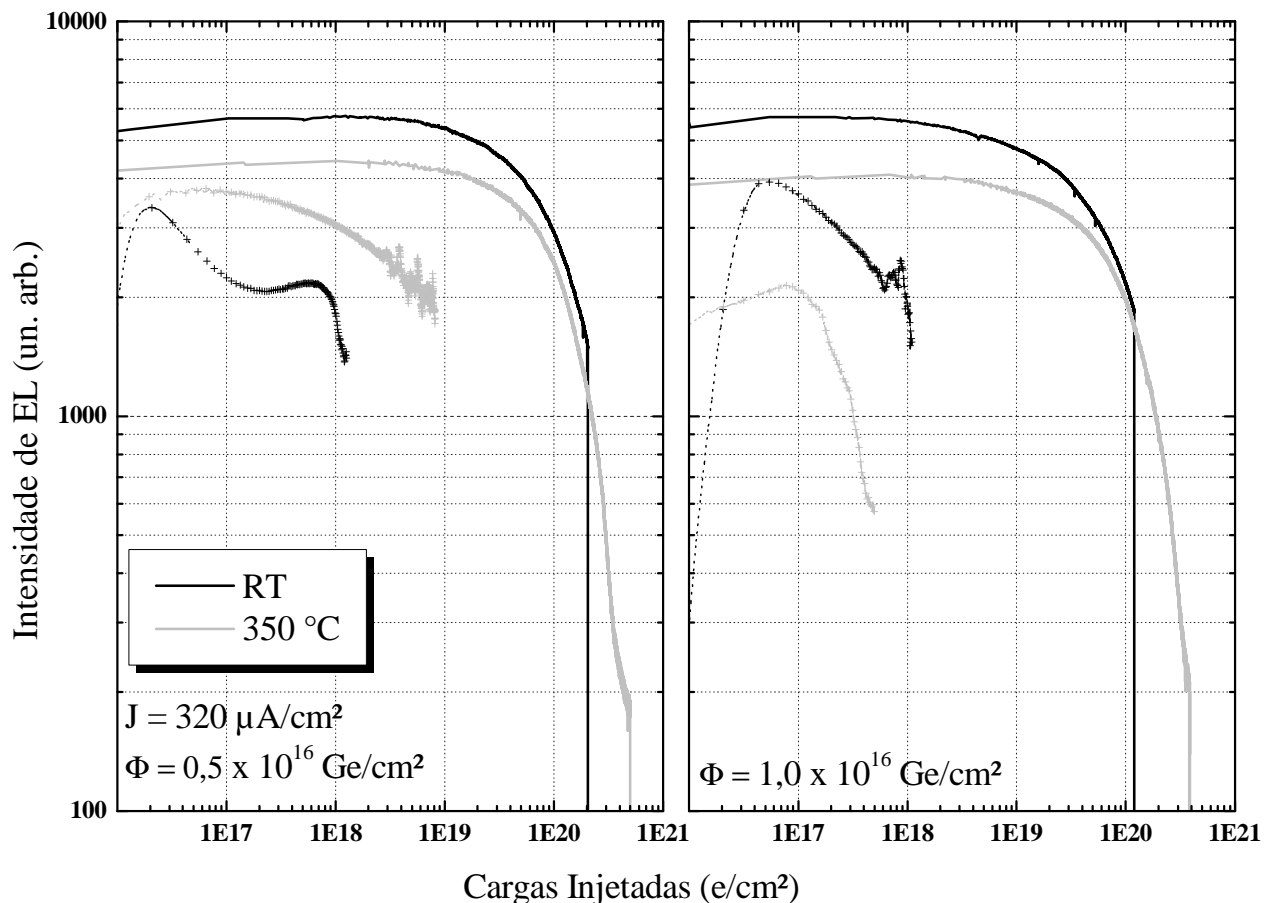


Figura 4.12: Intensidade de EL do pico da emissão dos MOSLEDs implantados a (RT, linha cinza e 350 °C, linha preta) e com fluências de a) $0,5 \times 10^{16}$ Ge/cm² e b) 1×10^{16} Ge/cm², círculos vazios). As linhas verticais denotam o momento em que houve a ruptura do dispositivo (emissão cessou abruptamente).

4.4 – Discussão

Em trabalhos anteriores ^{13, 17}, nanocristais de Ge em matrizes de SiO₂ foram obtidos por implantação com os substratos mantidos à temperatura ambiente e posterior tratamento térmico. Quando excitados com a energia de 5,1 eV, duas bandas de PL foram obtidas, uma centrada em 305 nm e outra, com uma intensidade muito mais alta, centrada em 385 nm.

A origem destas bandas foi atribuída ¹³ a centros de defeitos radiativos presentes na interface nanocristal/matriz, mais especificamente, vacâncias neutras de oxigênio (NOV) como $\equiv \text{Ge} - \text{Si} \equiv \text{e}/\text{ou} \equiv \text{Ge} - \text{Ge} \equiv$ produzidos pela deficiência local de oxigênio e a incorporação de Ge na rede de SiO₂ em torno das nanopartículas ^{10, 13, 101}. Em nosso estudo, a realização da implantação a quente não interferiu no mecanismo de emissão desse sistema. De fato, nossos resultados confirmam esse mesmo mecanismo, já que a posição e a forma das bandas independem dos parâmetros de crescimento utilizados, os quais geram distribuições distintas de tamanhos de nanopartículas, descartando-se então efeitos de confinamento quântico.

De acordo com as medidas de PL, a implantação a 350 °C (“implantação a quente”) proporcionou um aumento na intensidade de emissão de aproximadamente três vezes – Fig. 4.1, quando comparado com as amostras implantadas a RT. A explicação para o ganho obtido pode ser apontada baseando-se nos resultados de TEM.

As análises dos dados de TEM obtidos da Fig. 4.2 revelam dados bastante interessantes sobre a distribuição das nanopartículas. É sabido que a emissão de PL no presente sistema estudado é devida a centro de defeitos radiativos presentes majoritariamente na superfície das nanopartículas, ou seja, a intensidade da PL depende, basicamente, de dois fatores: o número total de nanopartículas e a razão superfície/volume das mesmas, ou seja, a área de superfície total das mesmas. Para tentar quantificar as diferenças apresentadas entre a implantação RT e a quente, foi realizada uma análise detalhada das imagens de TEM, conforme descrito a seguir.

Podemos assumir que as amostras implantadas a RT e a quente possuem o mesmo volume de Ge precipitado, para o mesmo tempo total de tratamento térmico, o que é plausível visto que o recozimento térmico a 900 °C realizado posteriormente é o fator dominante na determinação da quantidade de Ge dissolvido remanescente na matriz. Uma explicação qualitativa simples pode ser baseada nas propriedades geométricas da distribuição de nanopartículas para explicar o ganho

observado na intensidade da PL das amostras implantadas a quente. É importante ressaltar que precipitados de diâmetro muito reduzido ($< 1,5$ nm), localizados nas extremidades da distribuição não podem ser identificados pelas imagens de TEM e, portanto, não foram levados em conta na explicação que se segue. Porém, é razoável estimar que o número deles seja aproximadamente o mesmo para ambas as temperaturas de implantação.

O volume de Ge precipitado é o mesmo para as amostras implantadas a quente e a RT. Se levarmos em conta a diferença dos diâmetros médios das nanopartículas entre as mesmas (3,0 nm vs 3,6 nm), após recozimento por 1 h, vê-se que amostras implantadas a quente têm, necessariamente, um número maior de nanopartículas, o que é diretamente relacionado com o ganho de PL, pois mais partículas contribuem na emissão.

Além disso, como mencionado acima, o diâmetro médio das nanopartículas das amostras implantadas a quente é menor que das implantadas a RT. Isto significa que, proporcionalmente, há um maior número de estados de interface localizados na superfície das nanopartículas das amostras implantadas a quente.

Por outro lado, a implantação a quente tende a reduzir o número de defeitos não-radiativos causados pelo processo de implantação. Para amostras implantadas em temperaturas superiores a 350 °C, a intensidade de PL diminui como consequência da formação de nanopartículas maiores, reduzindo assim a razão de superfície/volume e o número total das mesmas. Já para temperaturas menores de implantação, especulamos que a temperatura não seja suficiente para a nucleação de sementes de nanopartículas na matriz e que a energia térmica não seja suficiente para a passivação dinâmica dos defeitos não-radiativos durante o processo de implantação.

É possível que outros mecanismos contribuam para o ganho da intensidade da PL, em particular, a temperatura de implantação poderia contribuir para aumentar a difusão do oxigênio presente na matriz e/ou o eventual aprisionamento de átomos de Ge livres, gerando centros de defeitos radiativos presentes na região da interface.

Levando em conta os fatores acima mencionados, é possível estimar que a implantação a quente deva proporcionar um ganho de intensidade de PL em relação ao obtido para amostras implantadas a RT. De fato, isto está em concordância com os resultados experimentais, que

demonstram que a intensidade de PL das amostras implantadas a quente é aproximadamente três vezes maior que a das amostras implantadas a RT – Fig. 4.1.

Com relação à fluência de implantação, os resultados obtidos – ver Fig. 4.4 – podem ser explicados da seguinte forma: Para fluências baixas ($\leq 0,5 \times 10^{16}$ Ge/cm², $C_p = 0,75$ at. %) a quantidade de Ge introduzido na matriz é muito pequena, o que resulta em um número muito reduzido de nanopartículas posteriormente ao recozimento a 900 °C. Apesar de relativamente pequenas, as nanopartículas geradas apresentam uma razão superfície/volume maior. Entretanto, em função do seu reduzido número, resulta em uma quantidade menor de estados de interface, que é a causa da baixa intensidade de PL. Além disso, como citado anteriormente, nanopartículas com diâmetro menor que 1,5 nm não são possíveis de serem observadas pela técnica de TEM a nós disponível e, portanto, não sendo contabilizadas na análise. De fato, as micrografias feitas em amostras implantadas com fluências baixas não revelam a presença de nanopartículas observáveis, impossibilitando a criação de um histograma. Já para grandes fluências ($\geq 2,2 \times 10^{16}$ Ge/cm², $C_p = 6$ at. %), acontece o contrário, como pode ser visto pela Fig. 4.7. A grande quantidade de Ge introduzido na matriz resulta em nanopartículas muito grandes e também em baixo número, pois elas coalescem após o crescimento competitivo. Então, a maior parte dos átomos de Ge está dentro das nanopartículas, não contribuindo para a emissão, o que acaba por diminuir a intensidade da PL.

No estudo do tempo de recozimento, com amostras implantadas com $\Phi = 0,6 \times 10^{16}$ e $1,2 \times 10^{16}$ Ge/cm², foi observado um ganho de 45 % na intensidade da PL quando o tempo de recozimento foi estendido de 1 h para 2 h – Fig. 4.11. Para tempos maiores, a intensidade da PL permanece constante independente do tempo de recozimento, o que sugere que um estado estacionário tenha sido atingido e, possivelmente, não haja mais Ge sobre a forma de soluto livre na matriz para promover o crescimento dos precipitados ou então a precipitação do Ge livre remanescente na matriz, que promove o aumento da intensidade da PL, é compensada pelo aumento do tamanho dos precipitados, o que diminui a intensidade da PL.

No estudo sobre a influência da pós-irradiação e a consequente redução da intensidade da PL, deve ser mencionado que num estudo anterior sobre NCs de Si em matrizes de SiO₂ produzidos por implantação a quente³⁰, foi relatada emissão de PL proveniente de duas bandas, cada uma delas tendo origem um mecanismo distinto de emissão. Estas amostras, quando bombardeadas com íons de Si de 2 MeV de energia, apresentaram uma completa extinção na emissão de PL com

uma fluência de irradiação de 2×10^{13} Si/cm². A recuperação da PL de cada banda era dependente da atmosfera particular do tratamento térmico realizado após a irradiação, e a recuperação era atingida após 3,5 h de tempo de recozimento.

No presente estudo, sobre a evolução da PL de NCs de Ge em matrizes de SiO₂ sob irradiação iônica, um quadro bem diferente é apresentado. Neste caso, a atmosfera de tratamento térmico não apresenta um papel importante na recuperação da PL. Além disso, existe uma emissão residual de PL mesmo para fluências muito superiores, como 2×10^{15} Si/cm². No caso do sistema de NCs de Si em matrizes de SiO₂, a emissão provém predominantemente do mecanismo de confinamento quântico, e um único defeito dentro de um nanocristal é suficiente para extinguir completamente sua emissão de PL. Com uma fluência de 2×10^{13} Si/cm², um grande número de nanocristais tornam-se amorfos e provavelmente uma parcela significativa dos mesmos possui defeitos pontuais em seu interior, extinguindo assim sua emissão de PL³⁰. Por outro lado, no presente trabalho, foi observado a sobrevivência de nanocristais de Ge mesmo após a fluência de irradiação mais elevada (2×10^{15} Si/cm²) – veja quadro da Fig. 4.9. A emissão residual de PL é provavelmente associada aos centros de defeitos radiativos remanescentes, os quais sobreviveram ao processo de irradiação. Concomitantemente, um grande número de defeitos não-radiativos são gerados na matriz durante a irradiação, o que também contribui de forma significativa na redução da intensidade de PL das amostras irradiadas.

Em relação às análises das imagens de TEM das amostras irradiadas, foi observado que o diâmetro médio das nanopartículas após a irradiação é praticamente o mesmo, independente da temperatura de implantação da amostra. Esta característica pode ser esclarecida baseando-se no fato de que o excesso de Ge introduzido na amostra é o mesmo em ambos os casos, que também é independente do tempo de recozimento. Então, quando o sistema é perturbado pela alta fluência de íons de Si durante a irradiação, a distribuição de tamanhos das nanopartículas converge para uma configuração similar ao final do processo de irradiação. Todavia, uma memória da distribuição de tamanhos original é preservada, pois o tamanho médio e a distribuição em tamanhos têm as mesmas características de amostras não-irradiadas submetidas a um tratamento térmico adicional de 1 h (totalizando um tempo total de 2 h de recozimento a 900 °C) – veja Tabela 4.1. Isto pode ser atribuído ao fato de que o processo de irradiação age principalmente na fragmentação das nanopartículas e não contribui de forma significativa na redistribuição de átomos de Ge devido ao

fenômeno de difusão induzida por irradiação, pois os íons de Si durante a irradiação possuem energia suficiente para atravessar todo o filme no regime de onde domina o poder de freamento eletrônico. Ou seja, os íons de Si durante a irradiação transferem parte de sua energia cinética para os elétrons dos átomos da matriz de SiO₂, provocando a quebra de ligações, mas não provocam a redistribuição dos átomos na matriz pois possuem energia cinética elevada demais para interagir com os núcleos dos átomos da matriz sobre a forma de colisões inelásticas.

A recuperação da PL está em acordo com o parágrafo acima, pois para amostras irradiadas a intensidade de PL aumenta após o tratamento térmico pós-irradiação, atingindo o mesmo valor de uma amostra não-irradiada, porém recozida por 1 h adicional.

Na Fig. 4.8b é observado que, quanto menor a fluência de irradiação, menos eficiente é a recuperação da PL. Isto pode ser explicado através de um efeito seletivo da irradiação nas nanopartículas. O efeito global a baixas fluências de irradiação é mais pronunciado nas nanopartículas de menor tamanho, que são a principal fonte de emissão de PL, pois possuem uma razão superfície/volume mais favorável (maior parcela dos átomos de Ge na superfície), do que as nanopartículas maiores. Esta colocação tem suporte em um trabalho que usou uma combinação de simulações de dinâmica molecular (MD – *molecular dynamics*) e espectroscopia por absorção de raios-X (XAS – *x-ray absorption spectroscopy*) para estudar a amorfização de nanocristais de Ge e Si em matrizes de SiO₂ por irradiação iônica, publicado por M. Backman et al.¹⁰². Nesse trabalho, é mostrado que a susceptibilidade à amorfização é inversamente proporcional ao tamanho do nanocristal. No presente caso, após o recozimento, os fragmentos dessas nanopartículas menores podem se aglutinar, resultando em um aumento do tamanho médio da distribuição, o que acaba por diminuir a eficiência da PL.

Por outro lado, para nanopartículas maiores, um número maior de íons é necessário para fragmentá-las consideravelmente, o que, após o recozimento, proporcionaria a formação de nanopartículas menores, resultado em um tamanho médio menor e, conseqüentemente, um ganho na emissão de PL.

Um último ponto importante em relação ao estudo da pós-irradiação deve ser mencionado, mais especificamente o fato de termos observado a sobrevivência de alguns nanocristais de Ge em amostras submetidas à irradiação mesmo para as fluências mais altas (2×10^{15} Si/cm²) – veja

Fig. 4.9. Esta observação está em discordância com resultados publicados por Djurabekova et al., em um estudo sobre o comportamento de Ge nanoestruturado e em *bulk* submetidos a um processo de irradiação iônica com um feixe de Si^+ de 5 MeV de energia, a temperatura de nitrogênio líquido¹⁰³. Pela técnica de espectroscopia de absorção de raios-X estendida de estrutura fina (EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure), eles observaram sinais claros de amorfização dos NCs de Ge já com uma fluência de 2×10^{13} Si/cm². Esta divergência pode ser atribuída às diferentes energias de irradiação e temperaturas dos substratos utilizados durante o processo de irradiação em cada experimento.

Com relação às medidas de EL, a menor tensão de operação para uma mesma corrente – Fig. 4.10, requerida pelas amostras implantadas a quente pode ser explicada pela pequena diferença na quantidade de Ge no início do perfil de implantação (1ª camada) observada nos espectros de RBS – Fig. 4.3. Isso facilita a injeção dos portadores devido a um maior número de impurezas (defeitos) perto da interface SiON/Si. O que faz com que os portadores possam atravessar esta região mais facilmente, através dos mecanismos de tunelamento assistido por impureza ou pelo mecanismo de *hopping*, no qual os portadores saltam entre impurezas adjacentes^{13, 25}. É importante destacar que nesta região o diâmetro das nanopartículas é bastante reduzido e, pelo modelo proposto anteriormente, provavelmente, há um grande número delas.

A menor intensidade de EL das amostras implantadas a quente pode ser explicada com base nos resultados de TEM. As amostras implantadas a quente possuem nanopartículas significativamente maiores na região mais profunda do perfil de implantação, quando comparadas às amostras implantadas a RT. Estas grandes nanopartículas agem como centros de espalhamento para os portadores durante o processo de injeção, causando uma perda de energia cinética e, conseqüentemente, provocando uma diminuição na intensidade de EL, já que uma maior fração dos portadores não tem energia suficiente para excitar os centros radiativos.

O deslocamento observado para o azul - Fig. 4.11 - com a maior fluência de implantação pode ser qualitativamente explicado: A EL induzida pelas nanopartículas de Ge é devido a defeitos radiativos do tipo NOV, como $\equiv \text{Ge} - \text{Si} \equiv$ e/ou $\equiv \text{Ge} - \text{Ge} \equiv$, com energias de emissão de 2,92 e 3,1 eV, respectivamente^{13, 97}. Estes dois centros radiativos estão entre aqueles que contribuem mais efetivamente na emissão da banda de EL observada. Como uma fluência maior de implantação de Ge produz nanopartículas maiores após o tratamento térmico, devido a maior concentração de

Ge dissolvido na matriz, a razão dos defeitos $\equiv \text{Ge} - \text{Ge} \equiv \text{para} \equiv \text{Ge} - \text{Si} \equiv$ aumenta. Isto produz um aumento no pico de emissão de 3,1 eV e uma correspondente redução no pico de 2,92 eV, resultando em um pequeno deslocamento do espectro de EL para a região de energia mais alta (para o azul).

A Fig. 4.12 mostra que as amostras implantadas a quente podem suportar aproximadamente três vezes mais portadores injetados do que as amostras implantadas a RT, antes da ruptura do dispositivo (*charges to breakdown* – Q_{BD}). Como Q_{BD} depende, além de outros fatores, da corrente e do tempo de injeção, significa que um MOSLED fabricado por implantação a quente pode sustentar uma corrente de injeção três vezes maior, proporcionando uma maior intensidade de EL, ou, para a mesma corrente de injeção, um tempo de vida do dispositivo três vezes maior. Como a ruptura do dispositivo é um processo estatístico, o fator de melhoria pode variar, mas a tendência é nítida.

Estes fatores podem ser atribuídos ao fato de que a implantação a quente produz menos danos à camada de SiO_2 durante o processo de implantação e uma interface SiO_2/Si de melhor qualidade, o que é muito importante para a injeção de portadores. Tudo isso resulta num menor número de defeitos não-radiativos presentes no óxido e na interface.

Os parâmetros utilizados nas medidas de EL correspondem aos parâmetros otimizados obtidos nas medidas de PL. É possível que os melhores parâmetros para a obtenção de dispositivos MOSLED não sejam os mesmos que os parâmetros otimizados para PL. Neste sentido, o trabalho continua a ser aprimorado.

Capítulo 5

Nanopartículas de Si em matrizes de Si₃N₄: Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes à investigação do sistema de nanoestruturas de Si em matrizes de Si₃N₄ (Si:Si₃N₄). Conforme já foi mencionado anteriormente, esta matriz apresenta uma largura de banda proibida menor em relação à matriz de SiO₂. Além disso, a técnica de implantação iônica foi pouco utilizada na produção de nanoestruturas de Si nessa matriz. Nesse estudo, foi investigada a influência de parâmetros de implantação (fluência e temperatura do substrato) e de tratamento térmico das amostras (temperatura e tempo) no comportamento da fotoluminescência (PL) e na formação das nanopartículas, objetivando otimizar o máximo ganho em intensidade de emissão. Também foi realizado um estudo sobre o comportamento da PL após um processo de bombardeamento iônico (pós-irradiação), bem como sua recuperação após um tratamento térmico adicional. Para caracterização estrutural foram realizadas medidas de microscopia de transmissão eletrônica (TEM). E, para a obtenção do comportamento difusivo dos íons de Si implantado, medidas de espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS).

5.1 – Procedimentos Experimentais

As amostras utilizadas neste estudo consistem de filmes de 340 nm de Si₃N₄ crescidos por deposição de vapor-químico assistida por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD*) em um substrato de Si <100>. Esses substratos foram implantados com íons de Si a uma energia fixa de 170 keV com diferentes fluências (0,5 a até 2,0 x 10¹⁷ Si/cm²) e temperaturas (RT a até 400 °C). Estes parâmetros de implantação produzem um pico de concentração de excesso de Si de 5 a 20,0 at.%, respectivamente, situado em torno de 150 nm da superfície. Todas as implantações foram feitas no acelerador HVEE Tandetron de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS. Após as implantações, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos em uma faixa de temperaturas desde 350 até 900 °C, em diferentes atmosferas (nitrogênio, argônio e *forming gas*) e em tempos que variaram de 15 a 120 min. Para a excitação dos centros luminescentes presentes na amostra, foi utilizado um laser de Ar de 488 nm (2,54 eV).

5.2 - Resultados

5.2.1 - Intensidade da PL em função da temperatura de recozimento

O estudo deste sistema foi iniciado analisando a dependência da PL com a temperatura de recozimento em amostras implantadas a temperatura ambiente com uma fluência de $1,0 \times 10^{17} \text{ Si/cm}^2$, e posteriormente recozidas por 1 h em uma atmosfera de N_2 , em uma faixa de temperaturas de 350 a 900°C.

Na Fig. 5.1 estão ilustrados os espectros de PL para amostras recozidas em diferentes temperaturas. Como pode ser observado, todos os espectros são relativamente largos, apresentando duas bandas de PL sobrepostas, centradas em 760 e 900 nm, respectivamente. Além disso, é importante ressaltar que a posição e forma de cada banda individual independem da temperatura de recozimento.

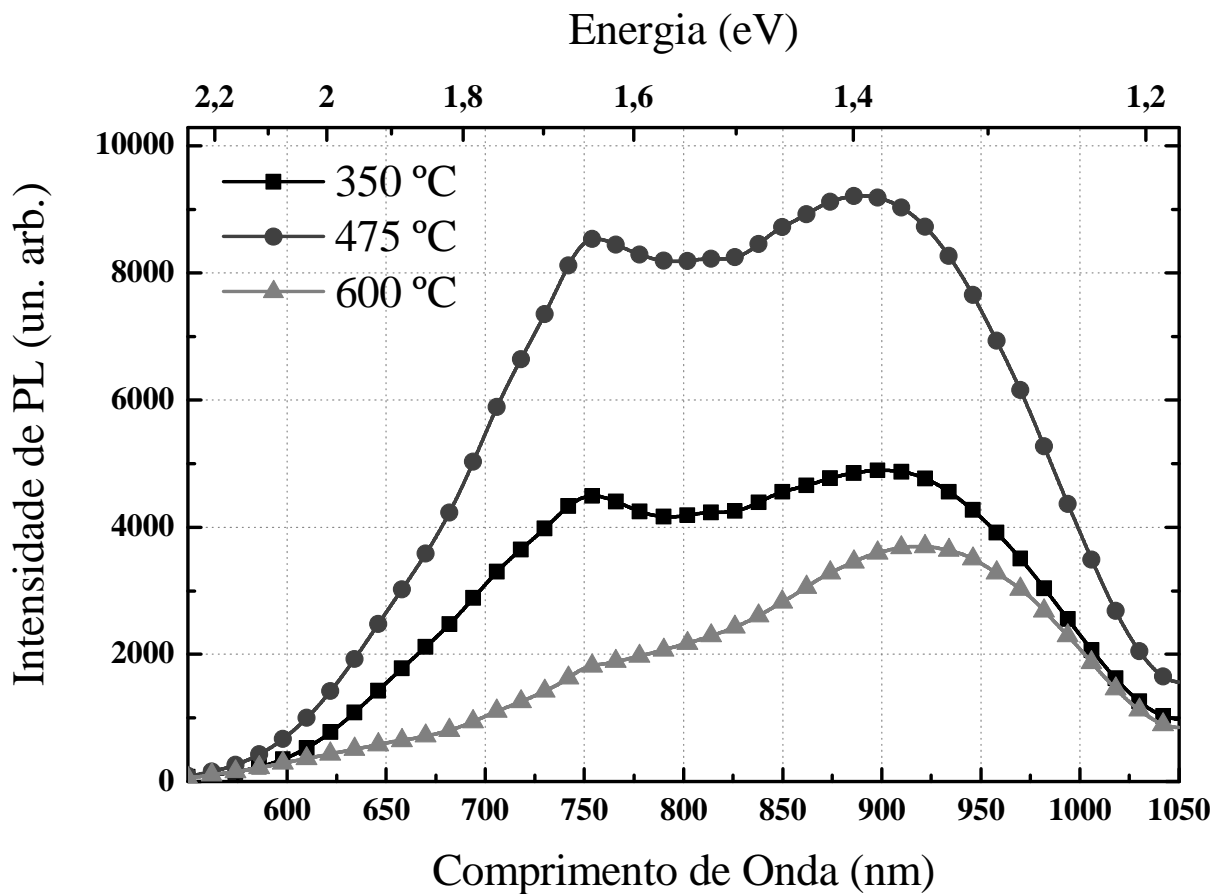


Figura 5.1: Espectros de PL em função da temperatura de recozimento, para amostras implantadas a RT com uma fluência $\Phi = 1.0 \times 10^{17} \text{ Si/cm}^2$ e recozidas por 1 h em atmosfera de N_2 .

Como pode ser visto, a intensidade máxima de PL foi obtida para as amostras tratadas termicamente a 475 °C. Também foram realizados recozimentos em atmosferas de Ar e *forming gas*, sem alteração significativa na forma ou intensidade da PL. Os resultados estão sumarizados na Fig. 5.2, na qual as intensidades integradas das bandas de PL estão representadas em função da temperatura de recozimento, obtidas por um ajuste Gaussiano (em escala de energia) para cada banda, conforme ilustrado no quadro da figura. Pode-se observar que a intensidade de ambas as bandas de PL diminuem para temperaturas de recozimento superiores a 475 °C, porém a banda centrada em 760 nm se extingue com o aumento da temperatura de forma mais acentuada.

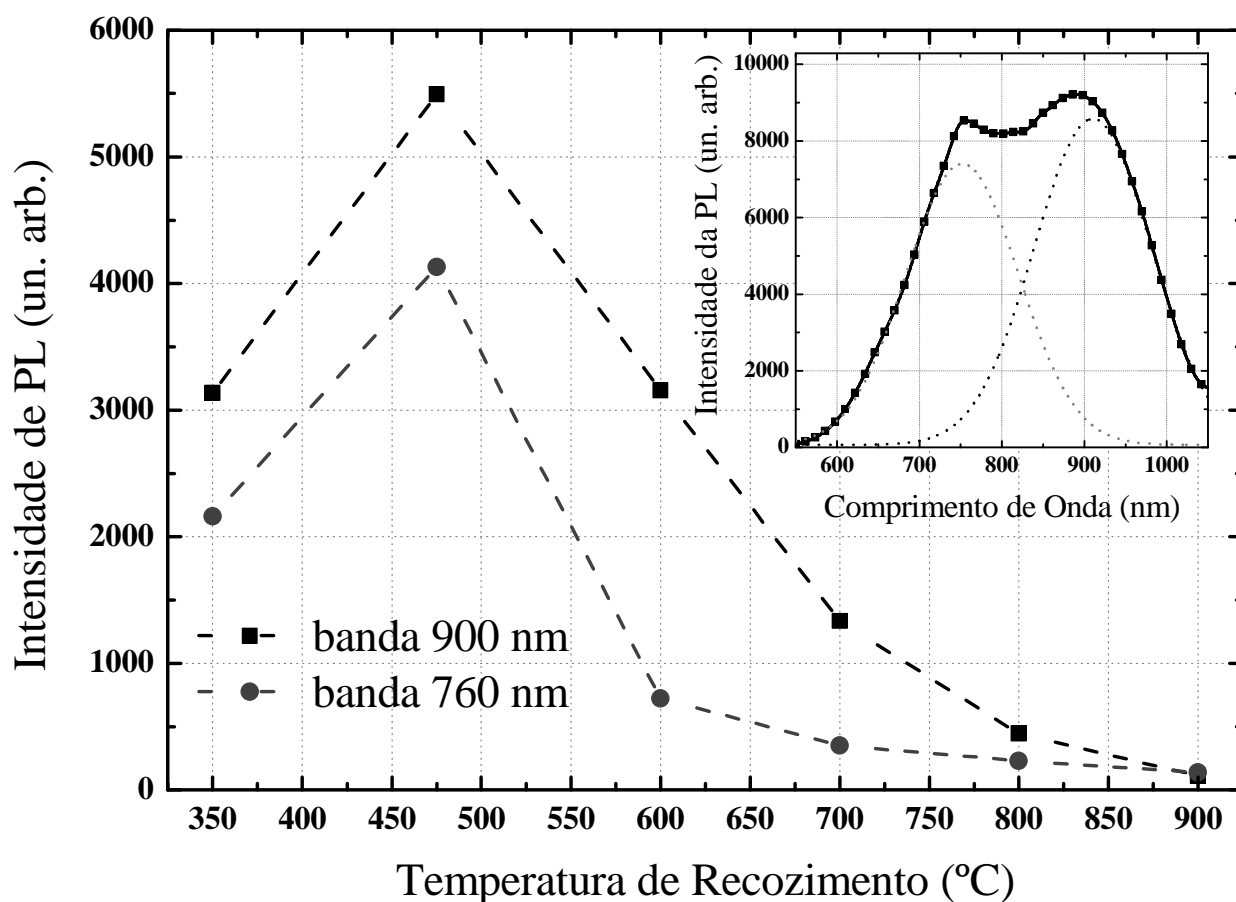


Figura 5.2: Intensidades de PL integradas por banda de emissão como função da temperatura de recozimento. No quadro: procedimento de deconvolução Gaussiana (em escala de energia) utilizado para quantificar as intensidades. Erro de ajuste da ordem de 10 %.

De modo a compreender este comportamento da PL, a evolução microestrutural das amostras foi analisada através da técnica de TEM.

Como ilustrado na imagem de TEM da Fig. 5.3, após o tratamento térmico a 475 °C, observa-se a formação de nanopartículas de Si por quase toda a extensão do filme, porém com uma densidade maior na região centrada no pico do perfil de implantação. Os padrões de difração de área selecionada (*selected area diffraction* – SAD) das amostras (largo halo circular difuso) são característicos de estruturas amorfas.

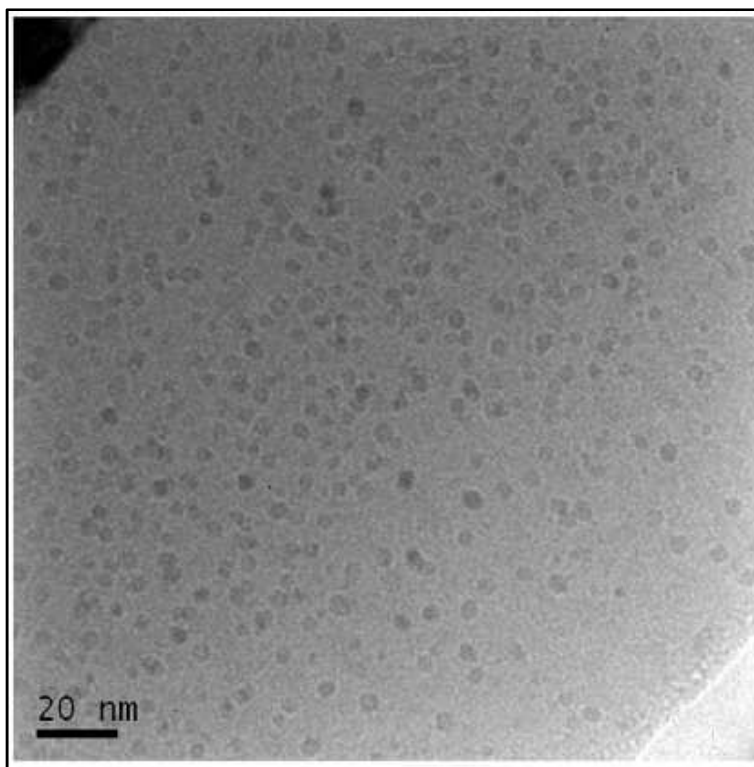


Figura 5.3: Micrografia de TEM mostrando a distribuição de nanopartículas de Si em uma amostra implantada a RT e recozida a 475 °C por 1 h.

De modo a acompanhar a evolução do tamanho médio da distribuição das nanopartículas com a temperatura de recozimento, a Fig. 5.4 mostra os histogramas obtidos a partir de micrografias de TEM de amostras recozidas a 350, 475 e 600 °C, respectivamente.

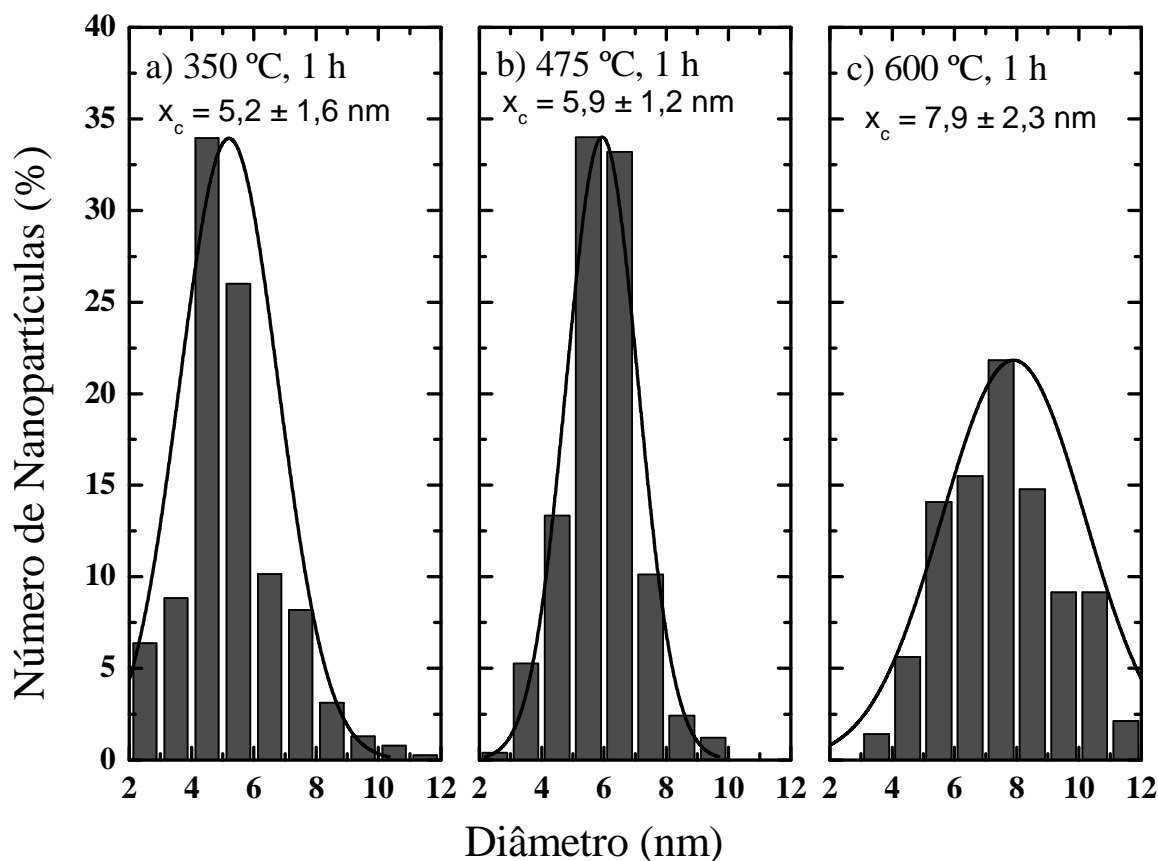


Figura 5.4: Histogramas obtidos a partir das micrografias de TEM para amostras recozidas a: a) 350 °C; b) 475 °C e c) 600 °C.

Os histogramas apresentam resultados similares para as amostras recozidas em 350 e 475 °C, onde as nanopartículas possuem um diâmetro médio em torno de 5,2 e 5,9 nm, respectivamente. Já para amostras recozidas a 600 °C, o diâmetro médio das nanopartículas é significativamente maior, por volta de 8 nm e, além disso, a distribuição de tamanhos é expressivamente mais larga, apresentando nanopartículas de 3 até 14 nm de diâmetro.

5.2.2 - Intensidade da PL em função da temperatura de implantação

A temperatura de implantação foi variada entre RT a 400 °C para amostras implantadas com $1,0 \times 10^{17}$ Si/cm² e posteriormente recozidas a 475 °C por 1 h. Na Fig. 5.5 pode ser observado o comportamento da PL para diferentes temperaturas de implantação. Verifica-se que a intensidade da PL não varia significativamente com a temperatura de implantação, somente cerca de 30 % maior para amostras implantadas a 200 °C, em comparação com amostras implantadas a RT.

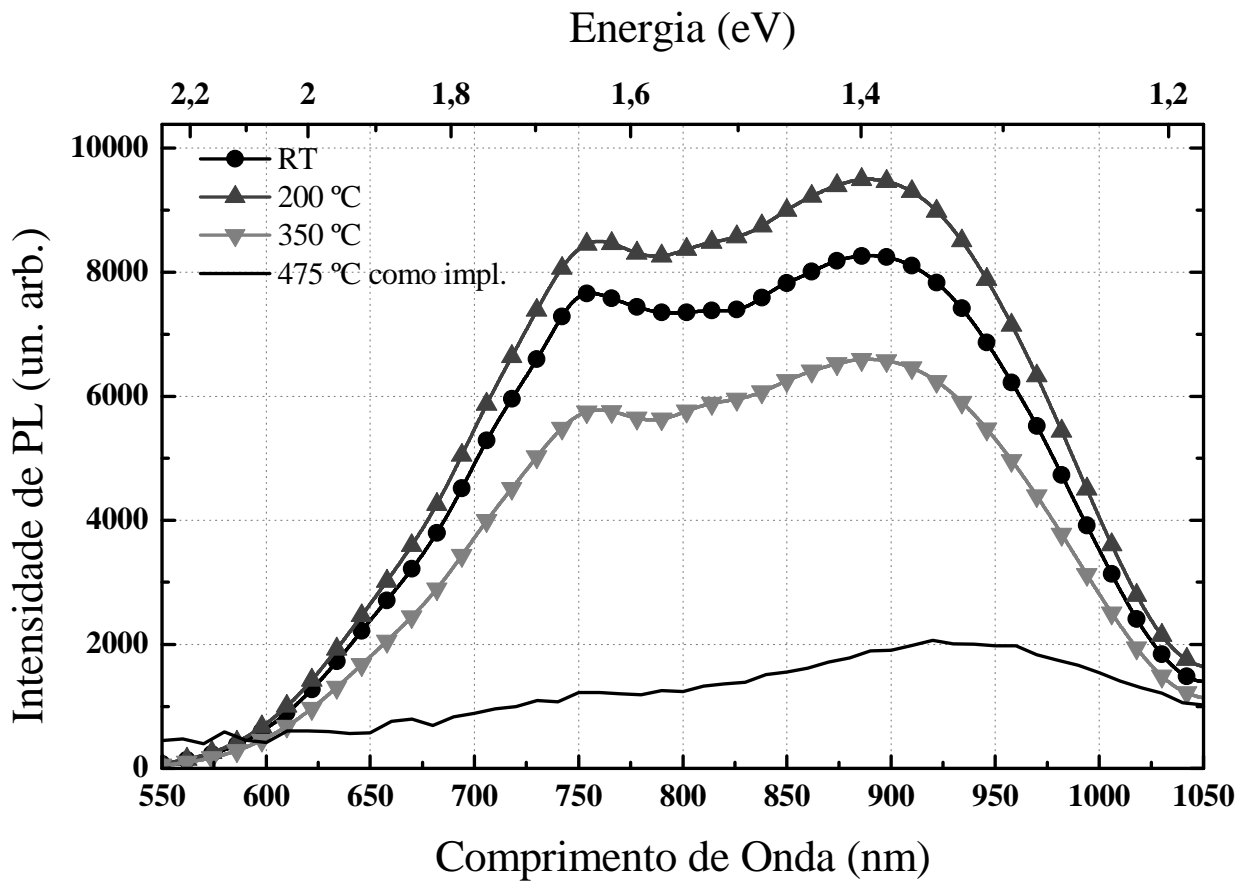


Figura 5.5: Espectros de PL para amostras implantadas com $1 \times 10^{17} \text{ Si/cm}^2$ a diferentes temperaturas, e recozidas por 1 h em N_2 .

5.2.3 - Intensidade da PL em função da fluência de implantação

Nesta etapa do experimento, a fluência de implantação foi variada de 0,5 até $2,0 \times 10^{17} \text{ Si/cm}^2$ (5 e 20 at. %, respectivamente). Apesar da grande variação no excesso de Si implantado, não houve modificação na forma ou posição das bandas de PL. Todavia, a intensidade da PL depende da fluência de implantação e a intensidade máxima foi obtida para $\Phi = 1 \times 10^{17} \text{ Si/cm}^2$.

5.2.4 - Intensidade da PL em função do tempo de recozimento

Nesta parte do experimento, amostras implantadas com $1 \times 10^{17} \text{ Si/cm}^2$ a RT, foram recozidas a 475 °C por intervalos de tempo de 15 a 120 min, em uma atmosfera de N_2 . Os espectros de PL obtidos estão ilustrados na Fig. 5.6. Podemos observar que a intensidade da PL atinge seu máximo após 30 min de recozimento e permanece estável, dentro da margem de erro experimental.

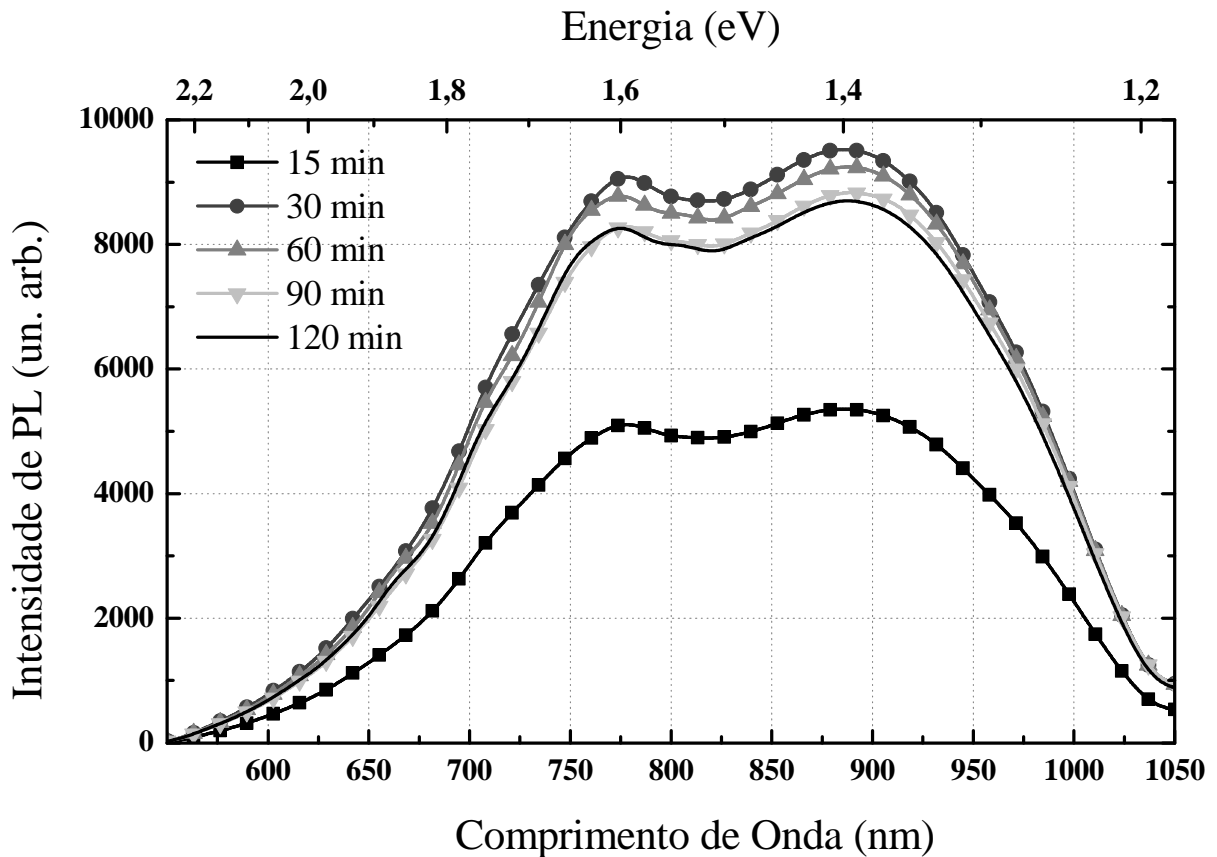


Figura 5.6: Espectros de PL de amostras implantadas com $\Phi = 1 \times 10^{17}$ Si/cm² e recozidas a 475 °C por diferentes tempos.

5.2.5 – Pós-irradiação e recozimento subsequente

Uma vez tendo formado as nanopartículas de Si, as amostras foram bombardeadas por um feixe de Si de 2 MeV com fluências de 2×10^{11} a 2×10^{13} Si/cm². Os resultados estão ilustrados na Fig. 5.7. Como pode ser observado, com o aumento da fluência de irradiação, a intensidade da PL diminui, sendo completamente eliminada para $\Phi = 2 \times 10^{13}$ Si/cm² - Fig. 5.7a. De modo a estudar a recuperação da PL frente à irradiação, as amostras como irradiadas foram recozidas novamente a 475 °C por 1 h – Fig. 5.7b. Nota-se que a recuperação da PL tem uma dependência com a fluência de irradiação. De fato, para a fluência mais alta, a recuperação aparentemente não é completa, atingindo apenas 90 % da intensidade inicial. Considerando um erro experimental de 10 %, a última medida ficaria dentro da margem de erro. Porém, várias medidas foram realizadas e o resultado se mantém. Uma recuperação completa da PL só ocorre para as duas fluências de irradiação mais baixas, mesmo para tempos superiores de recozimento.

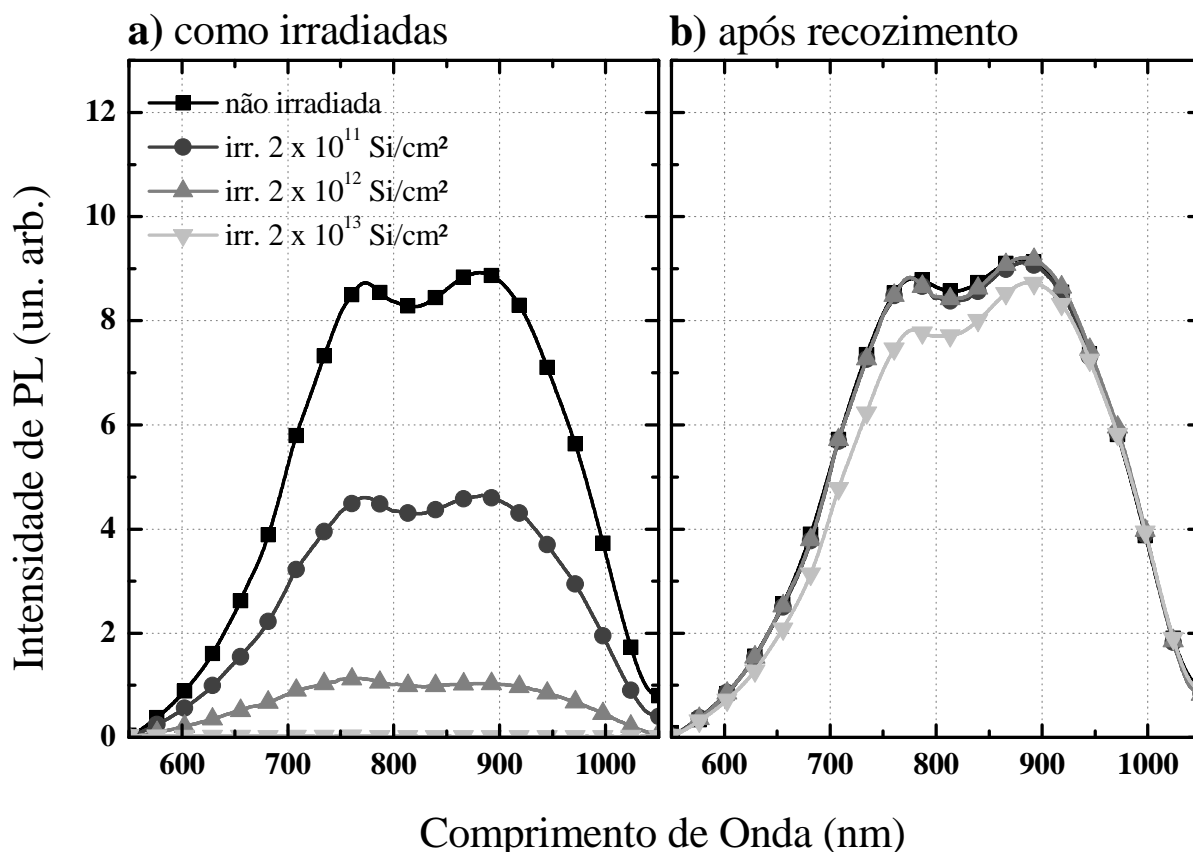


Figura 5.7: a) Espectros de PL de amostras implantadas com $\Phi = 1 \times 10^{17} \text{ Si/cm}^2$ recozidas a 475 °C por 1h. a) Amostras irradiadas; b) Amostras irradiadas e posteriormente recozidas a 475 °C por 1 h.

5.3 – Discussão

Comumente, nanoestruturas de Si são produzidas em filmes de nitreto de silício (Si_xN_y) não estequiométrico ($X > Y$) através de processos como o sputtering⁴⁴ ou deposição de vapor químico (CVD)^{45, 46}. De acordo com o método usado para a fabricação do filme e a energia de excitação utilizada para obter a emissão de PL das nanopartículas de Si, diferentes bandas de PL podem ser reportadas na faixa de 300 a 900 nm (1,4 – 4,0 eV)⁴⁴⁻⁴⁸.

No presente trabalho, a inserção do excesso de Si na matriz de Si_3N_4 estequiométrico foi obtida via implantação iônica e o comportamento da PL foi investigado mediante vários parâmetros utilizados na produção das amostras (temperatura e fluência de implantação, bem como a temperatura, o tempo e a atmosfera dos tratamentos térmicos posteriores). Consequentemente foram obtidas distribuições de nanopartículas de Si com características distintas. Todavia, não houve alteração significativa na forma ou posição das bandas de PL observadas. Isso mostra que, de

fato, a origem da emissão de PL das mesmas é devido a centros de defeitos radiativos, majoritariamente presentes na interface das nanopartículas, e não devido a efeitos de confinamento quântico.

Mesmo que os histogramas das amostras recozidas a 350 e 475 °C sejam similares (Fig. 5.4), a intensidade máxima de PL é encontrada para as amostras recozidas a 475 °C. Provavelmente isso se deve ao fato de que defeitos não-radiativos, produzidos pelo processo de implantação iônica, são passivados no recozimento a 475 °C, o que não ocorre para o recozimento a 350°C, pois não há energia térmica suficiente para a passivação dos mesmos. Por outro lado, para as amostras recozidas a 600 °C, o tamanho médio das nanopartículas de Si é significativamente maior, devido ao processo de *Ostwald ripening* depender fortemente da temperatura de recozimento⁶¹. Como uma distribuição de nanopartículas com um diâmetro médio maior possui uma razão superfície/volume menor, necessariamente há uma menor quantidade das mesmas por volume de Ge implantado, tornando então o número de estados de interface bastante reduzido, causando assim a diminuição na intensidade da PL.

No que diz respeito à banda de PL centrada em 760 nm (1,6 eV), diferentes hipóteses foram levantadas sobre sua origem: a) efeitos de interferência de filmes finos. Entretanto, modificando o ângulo de incidência ou medindo amostras de espessuras diferentes não se observou alteração na posição do pico; b) estados radiativos devido à existência de ligações Si = O^{65, 66}. Para verificar esta hipótese, a concentração de O no interior do filme foi medida através da reação nuclear ressonante $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)\text{O}^{16}$ a 3035 keV e como resultado obteve-se que sua concentração é inferior a 3 %. Além disso, esse tipo de emissão é reportado usualmente para amostras recozidas a temperaturas superiores a 900 °C, o que não é o presente caso; c) a existência de pequenas estruturas (com uns poucos átomos) de Si amorfo (a-Si). A emissão de PL em torno de 770 nm foi relatada na literatura⁶⁶ e atribuída a estruturas desordenadas em multicamadas Si/SiO₂. Acredita-se que de todas as hipóteses levantadas acima, essa é a mais plausível para a emissão de PL centrada em 760 nm (1,6 eV) encontrada no presente trabalho. Um indício que corrobora esta hipótese é a diminuição acentuada da intensidade dessa banda mesma com o aumento da temperatura de recozimento, o que provavelmente significa que essas pequenas estruturas coalesceram em nanopartículas de Si.

Em relação à banda de PL centrada em 900 nm, os resultados observados no presente trabalho estão em acordo com dados encontrados na literatura^{50, 51}. A diferença é que nas referências citadas a técnica de PECVD foi utilizada no crescimento de filmes não-estequiométricos de nitreto de silício e a máxima intensidade de PL foi obtida somente para recozimentos a 700 °C. A origem da banda de PL observada foi atribuída a estados radiativos de interface relacionados às ligações de átomos de nitrogênio presentes na superfície das nanopartículas de Si.

A diferença principal entre o presente trabalho e as referências citadas reside na temperatura de recozimento utilizada para obter a intensidade máxima de PL. Algumas hipóteses podem ser levantadas para explicar essa diferença com base nas técnicas utilizadas para a produção de excesso de Si nos filmes. O processo de implantação iônica produz o excesso de Si em uma região bastante limitada do filme ($R_p = 150$ nm, $\Delta R_p = 40$ nm). Portanto, é possível que o Si implantado difunda durante o tratamento térmico e, sendo assim, forme os precipitados por toda a matriz, conforme observado através das análises de TEM. Porém, dados sobre a difusividade de Si em matrizes de nitreto de silício existem somente para uma faixa de temperaturas mais elevada (1200 a 1700 °C)¹⁰⁴. Extrapolando estes dados para as temperaturas usadas no presente trabalho não seria adequado.

Além disso, é relevante mencionar que existe uma pequena emissão da banda centrada em 900 nm já nas amostras virgens (não-implantadas), bem como nas recém implantadas e sem recozimento posterior. As intensidades correspondentes em ambos os casos foram inferiores a 5 % da intensidade de PL obtida pelas amostras implantadas e recozidas a 475 °C. Isto pode ser atribuído a uma possível flutuação na estequiometria do filme. Para descartar a possibilidade de que este tipo de emissão seja devido somente a defeitos radiativos produzidos pelos danos gerados durante a implantação iônica, filmes de nitreto de silício foram implantados com íons de Ar com parâmetros similares aos usados na implantação de Si e nenhum aumento no sinal de PL foi observado.

O bombardeamento dos filmes de nitreto por íons de Si provoca a diminuição da intensidade na emissão de PL das amostras, como observado em outros sistemas^{100, 105}. Todavia, diferente dos trabalhos citados anteriormente, o recozimento realizado após a irradiação não recupera a intensidade de PL inicial para as fluências de irradiação mais altas, mesmo quando utilizados tempos de recozimento pós-irradiação mais longos.

Isto pode ser interpretado assumindo que as nanopartículas de Si em matrizes de nitreto de Si são mais facilmente dissolvidas que as formadas em outros tipos de matrizes, como SiO₂, onde, nas mesmas condições, uma fluência de 2×10^{13} Si/cm² já é suficiente para extinguir completamente a emissão de PL ⁶⁷. Então, é possível que nas presentes condições algumas nanopartículas de Si sejam completamente destruídas e o excesso de Si disperso na matriz. Consequentemente, na etapa de pós-recozimento esse material disperso não contribuiria de forma integral no processo de reconstrução das nanopartículas. Imagens de TEM de amostras irradiadas e recozidas provêm um substancial suporte a este argumento, nas quais é observada a migração das nanopartículas de Si para as regiões de interface com o substrato.

Mais recentemente, a técnica de implantação iônica foi utilizada com parâmetros similares ao presente trabalho (mesma energia e fluência de implantação) para produzir precipitados de Si em filmes de nitreto de silício ⁴⁹. Como fonte de excitação foi utilizado um laser de 635 nm e a mesma banda centrada em 900 nm foi observada. Todavia, a temperatura de recozimento foi de 1000 °C e os autores relataram um deslocamento para o vermelho (*redshift*) com o aumento da mesma.

É importante ressaltar que, apesar de os parâmetros de implantação serem similares ao do presente trabalho, os resultados obtidos divergem em dois importantes fatores. Primeiro, no presente trabalho a intensidade máxima de PL foi obtida em amostras recozidas a 475 °C ao invés da alta temperatura (1000 °C) utilizada em ⁴⁹. No presente trabalho, para temperaturas de recozimento mais altas que 700 °C, o sinal da emissão é praticamente extinto. Além disso, para a faixa de temperaturas de recozimento investigada, nenhum deslocamento dos picos de emissão foi observado. Este último comportamento está em acordo com as Refs. [50, 51] e em discordância com a Ref. [49].

Capítulo 6

Terras Raras em SiO₂: Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos do terceiro sistema estudado neste trabalho: íons de Terras Raras (Tb e Eu) implantados em matrizes de SiO₂ (TR:SiO₂). Neste sistema investigamos o comportamento da fotoluminescência (PL) de amostras implantadas à temperatura ambiente (RT) em comparação com amostras implantadas a quente em função da variação dos parâmetros de tratamento térmico (temperatura, tempo e atmosfera). Para amostras implantadas com Eu, foram realizados experimentos adicionais: submetemos algumas amostras a um processo de tratamento térmico que simula o envelhecimento da amostra quando exposta ao ambiente atmosférico natural e medidas de PL à baixa temperatura. Para a caracterização microestrutural, micrografias de microscopia eletrônica de Transmissão (TEM) serão mostradas para os casos mais relevantes, juntamente com resultados de medidas de espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS), a qual fornece informações sobre o comportamento difusivo dos íons implantados.

6.1 – Procedimento Experimental

Filmes de 100 nm de SiO₂ foram crescidos por oxidação seca sobre um substrato de Si <100> tipo-n de baixa dopagem. As implantações de Tb e Eu foram realizadas com uma fluência de 3×10^{15} íons/cm², com uma energia de 100 keV ($R_p = 45$ nm, $\Delta R_p = 9$ nm), resultando em uma concentração de pico de aproximadamente 1,1 at. %. As amostras foram implantadas em um intervalo de temperaturas entre a ambiente (RT) e 350 °C. Entretanto, durante cada implantação, a temperatura do substrato foi mantida constante. Posteriormente, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de 1h em atmosferas de N₂, O₂ e argônio numa faixa de temperaturas de 500 a 800 °C. O principal objetivo deste procedimento é passivar os defeitos presentes no óxido produzidos durante o processo de implantação iônica.

O espectros de PL foram obtidos usando fótons de excitação com energia de 4,66 eV (266 nm) provenientes de um laser UV de estado sólido, com uma potência de excitação incidente

na amostra de 7 mW. Para a detecção, foi utilizada uma câmera CCD com tempo de aquisição de 10 s por janela. Todos os espectros mostrados aqui possuem a mesma escala de intensidade, de modo a permitir a sua comparação relativa.

Mais detalhes sobre a preparação das amostras e os procedimentos experimentais estão descritos no Capítulo 3.

6.2 - Resultados

6.2.1 – Térbio

6.2.1.1 – Intensidade da PL em função da temperatura de implantação

Na figura 6.1a está ilustrado um espectro típico de PL de uma amostra implantada com Tb a 200 °C e recozida por 1 h a 500 °C em uma atmosfera de N₂. O espectro de PL apresenta várias linhas de emissão que correspondem às transições eletrônicas de níveis atômicos no Tb encontradas na literatura^{54,55}. O pico duplo, mais intenso, centrado aproximadamente em 542 nm é devido à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, que corresponde a uma contribuição de mais de 45 % da intensidade integrada de emissão de PL. A duplicidade do mesmo é devido ao desdobramento do campo cristalino (*crystal field splitting*)⁵⁵, e além dessa transição, há também as demais transições a partir do nível 5D_4 . Nota-se também a presença de uma larga banda de PL na região azul-verde do espectro, essa banda tem origem nas transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_{6..0}$.

A forma de linha dos espectros de emissão das amostras contendo Tb não se altera com a modificação dos parâmetros estudados (temperatura de implantação ou temperatura e atmosfera de recozimento), variando apenas a sua intensidade. Além disso, as linhas de emissão mantêm entre si a mesma intensidade relativa. Portanto, no que segue, nós nos referiremos à linha dupla de emissão em 542 nm, que é a mais intensa.

Sumarizamos os resultados desse estudo na Fig. 6.1b, a qual apresenta o pico de intensidade da PL da linha de 542 nm como função da temperatura de recozimento para amostras implantadas a diversas temperaturas.

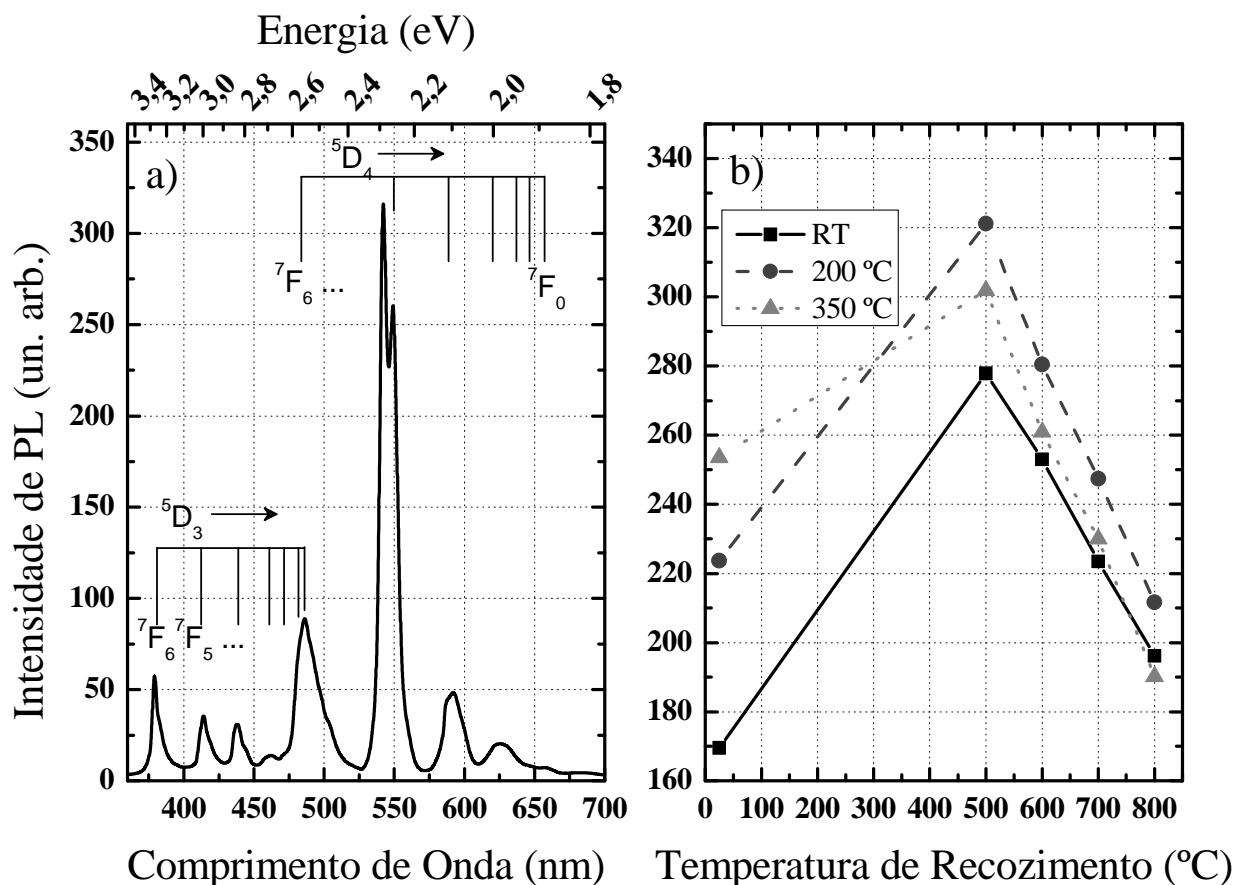


Figura 6.1: a) Espectro típico de PL de uma amostra implantada a 200 °C e recozida a 500 °C, ilustrando as transições eletrônicas de níveis atômicos para o íon Tb^{3+} . b) Intensidade de PL da linha de 542 nm em função da temperatura de recozimento para amostras implantadas a diferentes temperaturas.

Ao analisarmos a Fig. 6.1b, podemos notar que a intensidade de PL depende fortemente da temperatura de implantação. No gráfico dessa figura estão inclusos os dados de intensidade de amostras que não sofreram tratamento térmico posterior à implantação (amostras como implantadas). Para essa condição observamos que a emissão de PL de amostras implantadas a 350 e 200 °C é 50 % e 32 %, respectivamente mais intensa que uma amostra implantada a RT. Também podemos observar que, independente da temperatura de implantação, o máximo da intensidade de PL é alcançado para o recozimento realizado a 500 °C, diminuindo progressivamente para temperaturas maiores. Para a temperatura de recozimento de 500 °C, a maior intensidade de PL é obtida para a amostra implantada a 200 °C. Cabe ainda ressaltar que a amostra implantada a 350 °C sem recozimento posterior já apresenta 90 % da intensidade de PL de uma amostra implantada a RT e recozida a 500 °C.

Também foram realizados recozimentos em atmosfera de argônio e oxigênio, e os resultados são similares a aqueles realizados em nitrogênio.

6.2.1.2 – Caracterização Estrutural

De modo a extrair informações sobre a evolução estrutural do sistema e o perfil de concentração em profundidade dos íons implantados em função da temperatura de implantação e tratamento térmico posterior utilizamos as técnicas de TEM e RBS.

As micrografias de TEM revelam que há a formação de nanopartículas de Tb já para amostras implantadas a 350 °C sem recozimento posterior – Fig. 6.2a. Além disso, pelos histogramas obtidos a partir dessas micrografias, determinamos a distribuição em tamanho das nanopartículas de Tb no filme de SiO₂, obtendo um diâmetro médio de 2,3 nm para uma amostra como implantada a 350 °C (Fig. 6.2d) e para as amostras implantadas a RT e a 350 °C recozidas a 800 °C (Fig. 6.2e e Fig. 6.2f) obtivemos, respectivamente, 3,2 e 3,9 nm.

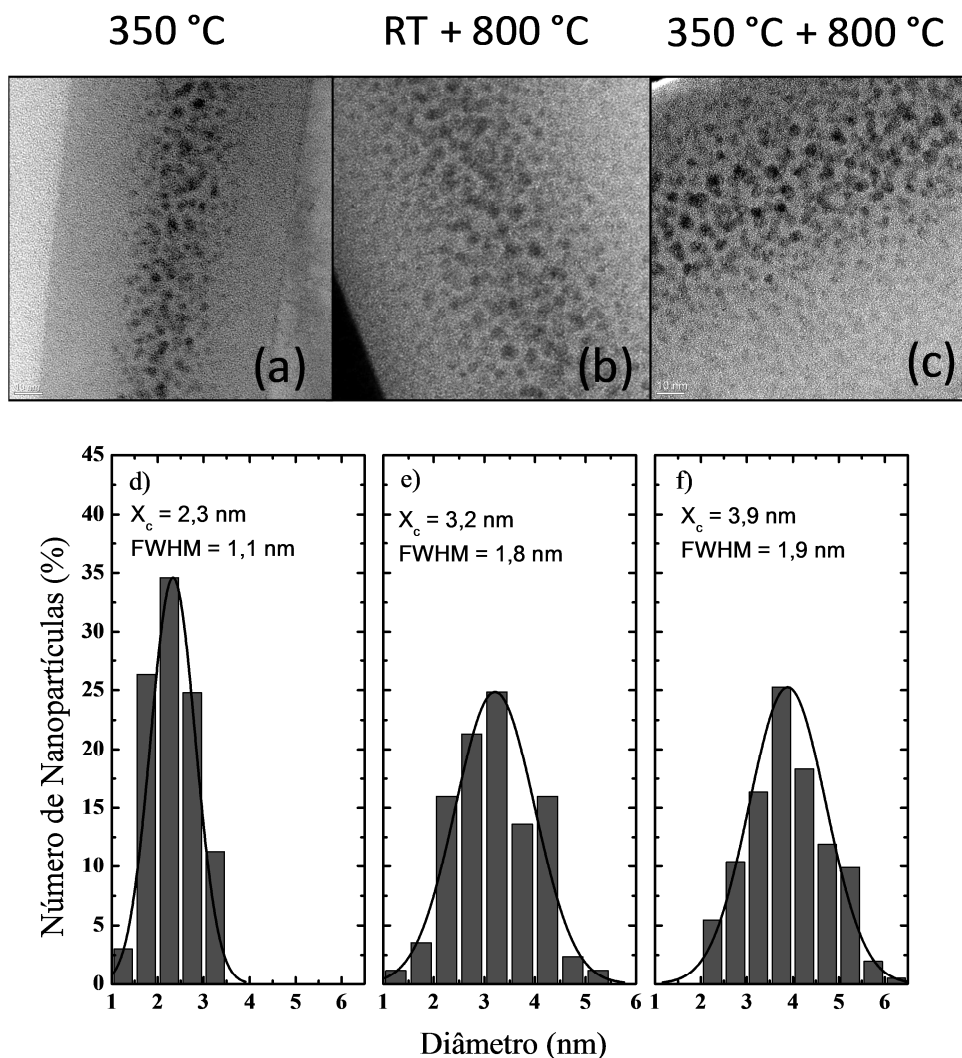


Figura 6.2: Micrografias de TEM de uma amostra de Tb: a) implantada a 350 °C; b) implantada a RT e recozida a 800 °C; c) implantada a 350 °C e recozida a 800 °C, e seus respectivos histogramas: (d), (e) e (f).

A partir das análises de TEM, pode-se verificar que a amostra implantada a 350 °C sem recozimento posterior é a que possui nanopartículas com o menor diâmetro médio (2,3 nm). O recozimento posterior, particularmente a temperaturas mais elevadas (> 700 °C), acaba por produzir nanopartículas maiores diminuindo, conseqüentemente, a emissão de PL.

Na Fig. 6.3 mostramos os espectros de RBS para amostras implantadas a RT e a 350 °C, antes e depois de um recozimento em N₂ por 1 h a 800 °C.

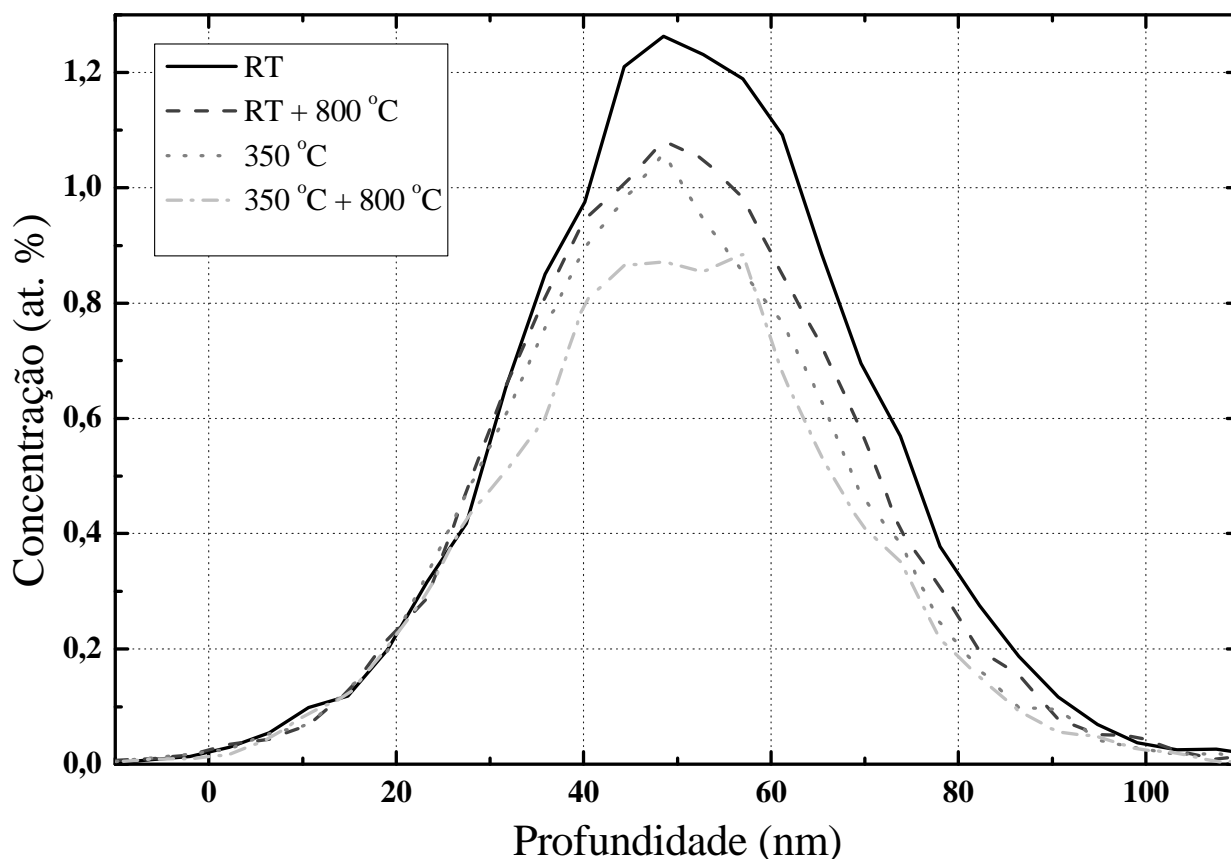


Figura 6.3: Espectros de RBS para amostras implantadas a RT e 350 °C, antes e depois do tratamento térmico a 800 °C por 1 h em N₂.

Os espectros de RBS evidenciam que não há diferenças significativas em relação à forma da distribuição dos íons implantados. Entretanto, quanto maior a temperatura de implantação ou recozimento, maior a difusão de Tb para as interfaces. Para a amostra implantada a 350 °C e recozida a 800 °C por 1 h, 70 % do Tb implantado ficou remanescente na camada de óxido. Estima-se que o restante tenha difundido para as interfaces. Para amostras recozidas a 500 °C os perfis de concentração são idênticos aos das amostras como implantadas (não mostrado aqui).

6.2.2 – Európio

6.2.2.1 - Intensidade de PL em função da temperatura de implantação

Na figura 6.4 estão ilustrados espectros de PL de amostras implantadas a diferentes temperaturas, sem tratamento térmico posterior. Conforme podemos observar, a região de emissão correspondente ao azul-verde (400 – 550 nm) apresenta uma larga banda de emissão de PL. Por outro lado, na região do vermelho (550 – 800 nm), consegue-se definir algumas linhas de emissão. De acordo com a literatura^{54,55}, na região do vermelho, a linha mais intensa centrada aproximadamente em 618 nm refere-se à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ dos íons Eu^{3+} . As demais linhas de emissão são provenientes das outras transições a partir do estado 5D_0 . Como as transições do Eu^{3+} são internas a camada 4f, elas apresentam uma largura de emissão relativamente estreita, pois essa camada eletrônica é blindada do ambiente químico ao redor do íon. Já a banda azul-verde tem origem no nível eletrônico 5d para a camada 4f do íon de Eu^{2+} . O nível 5d é bem menos blindado do ambiente químico local, por isso é a banda de emissão é razoavelmente larga. Além disso, defeitos radiativos presentes no óxido produzidos durante o processo de implantação iônica também contribuem para a emissão na região azul-verde^{56,106,107}.

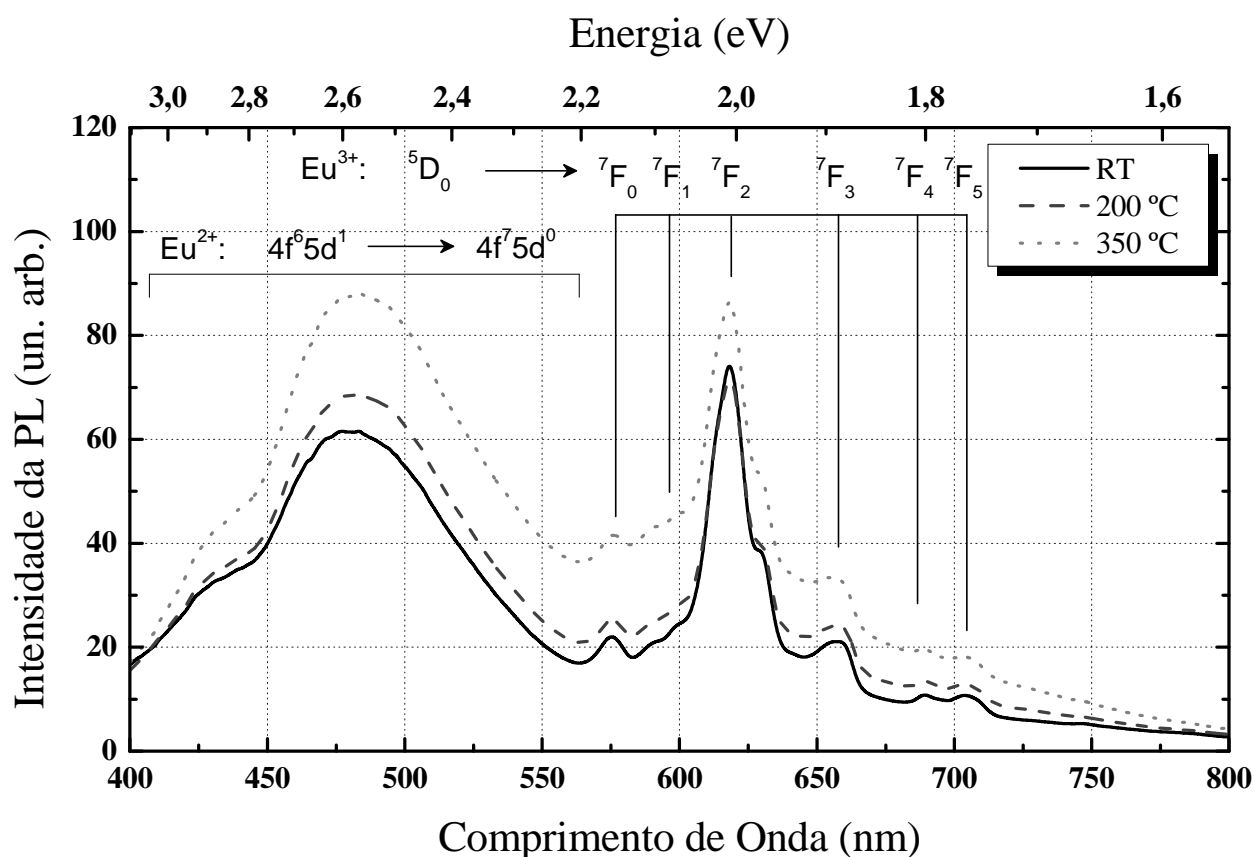


Figura 6.4: Espectros de PL de amostras implantadas com Eu, com o substrato mantido a diferentes temperaturas. (RT: linha preta, 200 °C: linha pontilhada, 350 °C: linha cinza). Em detalhe, as transições eletrônicas de níveis atômicos.

Observando a Fig. 6.4, nota-se que a intensidade da PL varia com a temperatura de implantação. Para amostras implantadas a RT e 200 °C, a intensidade é praticamente a mesma. Por outro lado, a amostra implantada a 350 °C apresenta um aumento de 20 % na intensidade de PL das linhas de emissão na região do vermelho, e de 45 % para a banda de emissão na região do azul-verde, quando comparada com a amostra implantada a RT.

6.2.2.2 - Intensidade de PL em função da temperatura e atmosfera de tratamento térmico

a) Recozimento em Nitrogênio

Na Fig. 6.5 estão ilustrados os espectros de PL de amostras implantadas a 350 °C e tratadas termicamente por 1 h em uma atmosfera de N_2 em diferentes temperaturas. Nesta seção, apresentaremos somente os espectros de amostras implantadas a 350 °C a partir da observação de que a temperatura de implantação não influencia significativamente na forma ou intensidade do espectro de emissão após o recozimento em N_2 , conforme observado na Fig. 6.4.

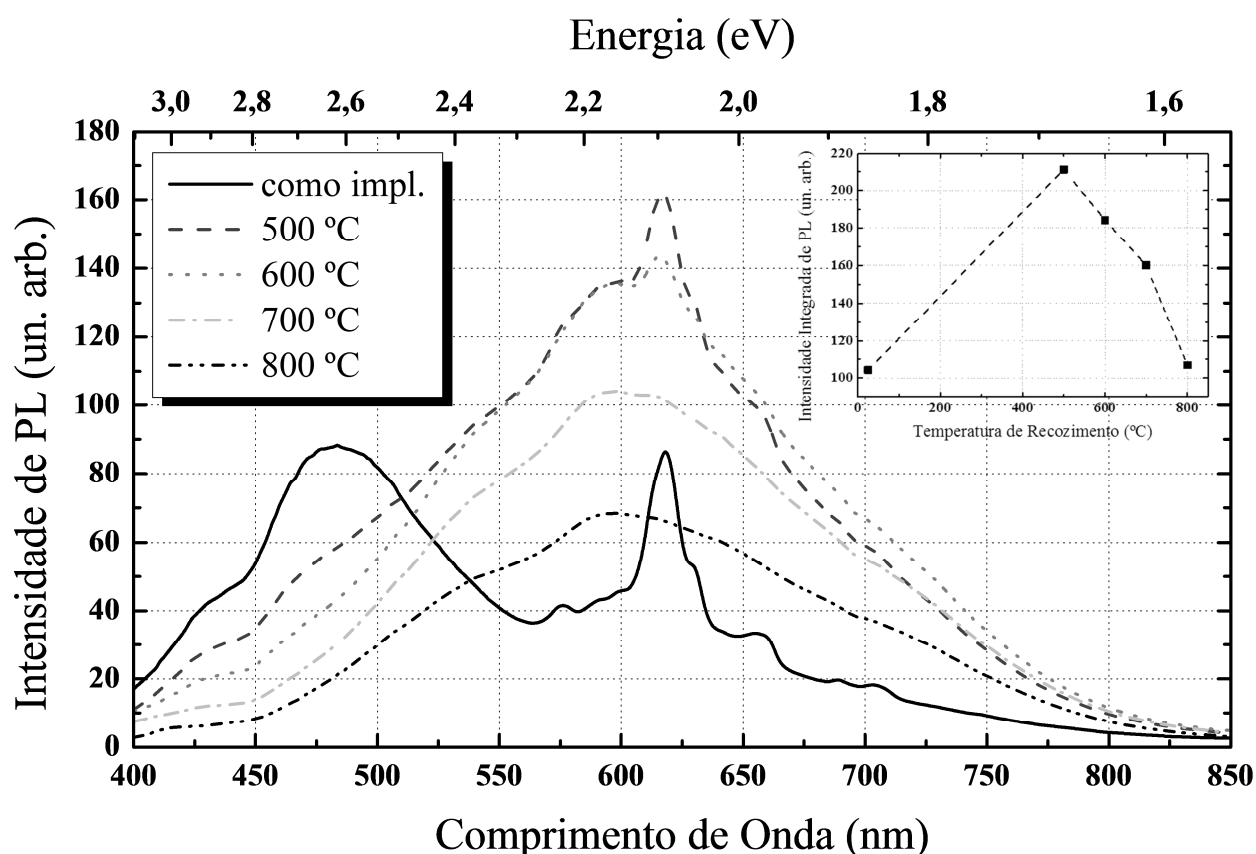


Figura 6.5: Espectro de PL de amostras implantadas a 350 °C e tratadas termicamente por 1 h em uma atmosfera de N₂ a diversas temperaturas. No quadro: Intensidade integrada de PL em função da temperatura de recozimento.

Cabe ressaltar que os espectros de PL de amostras recozidas em atmosfera de argônio não apresentaram diferenças em comparação com aquelas recozidas em atmosfera de nitrogênio.

De acordo com a Fig. 6.5, após os tratamentos térmicos, todos os espectros apresentam uma larga banda de emissão que vai de 370 a 840 nm. Para temperaturas de recozimento superiores a 600 °C, a linha de PL centrada em 618 nm deixa de ser perceptível.

Devido à mudança significativa na forma do espectro após o tratamento térmico em atmosfera de N₂, fica difícil uma comparação quantitativa em relação aos espectros de PL das amostras como implantadas. Todavia, para amostras recozidas, é nítida a diminuição na intensidade de emissão com o aumento da temperatura de recozimento a partir de 500 °C. A amostra recozida a 500 °C apresenta o dobro da intensidade de emissão integrada em comparação à amostra como implantada. O quadro inserido na Fig. 6.5 sumariza os resultados desse experimento, mostrando a dependência da intensidade integrada de PL em função da temperatura de recozimento.

b) Recozimento em Oxigênio

Na Fig. 6.6, estão ilustrados os espectros de PL de amostras implantadas a RT e 350 °C, tratadas termicamente por 1 h em atmosfera de O₂ em uma faixa de temperaturas entre 500 e 800 °C.

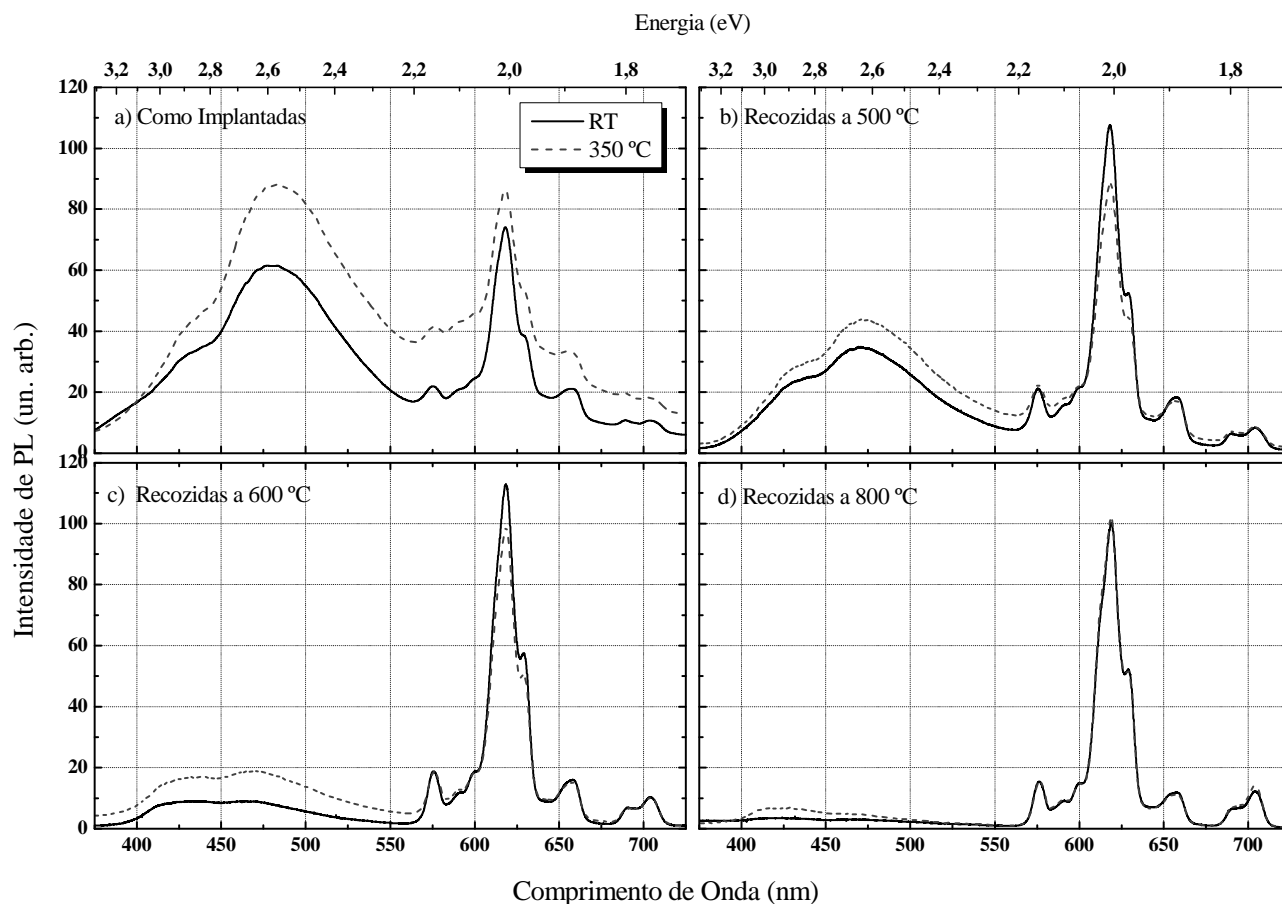


Figura 6.6: Espectros de PL para amostras implantadas a RT (linhas sólidas pretas) e 350 °C (linhas tracejadas cinzas) como implantadas (a), e recozidas por 1 h em O₂ a uma temperatura de 500 °C (b), 600 °C (c) e 800 °C (d).

Observando a Fig. 6.6, percebe-se que os espectros das amostras recozidas em oxigênio diferem substancialmente daqueles obtidos das amostras recozidas em nitrogênio (Fig. 6.5). Nessa condição, em vez da presença de uma larga banda de emissão após o recozimento, os espectros de PL das amostras recozidas preservam as características dos espectros de emissão das amostras como implantadas. Além disso, o ganho de intensidade de PL após o recozimento, bem como a forma do espectro dependem da temperatura de implantação, ao contrário do observado para as amostras recozidas em nitrogênio. É importante ressaltar a extinção quase que completa da banda de emissão azul-verde com o aumento da temperatura de recozimento.

Na Fig. 6.7 estão ilustradas as intensidades de PL integrada das linhas de emissão no vermelho (Fig. 6.7a) e da banda de emissão azul-verde (Fig. 6.7b) para amostras implantadas a RT e a 350 °C, resumando os resultados obtidos após os tratamentos térmicos em O₂.

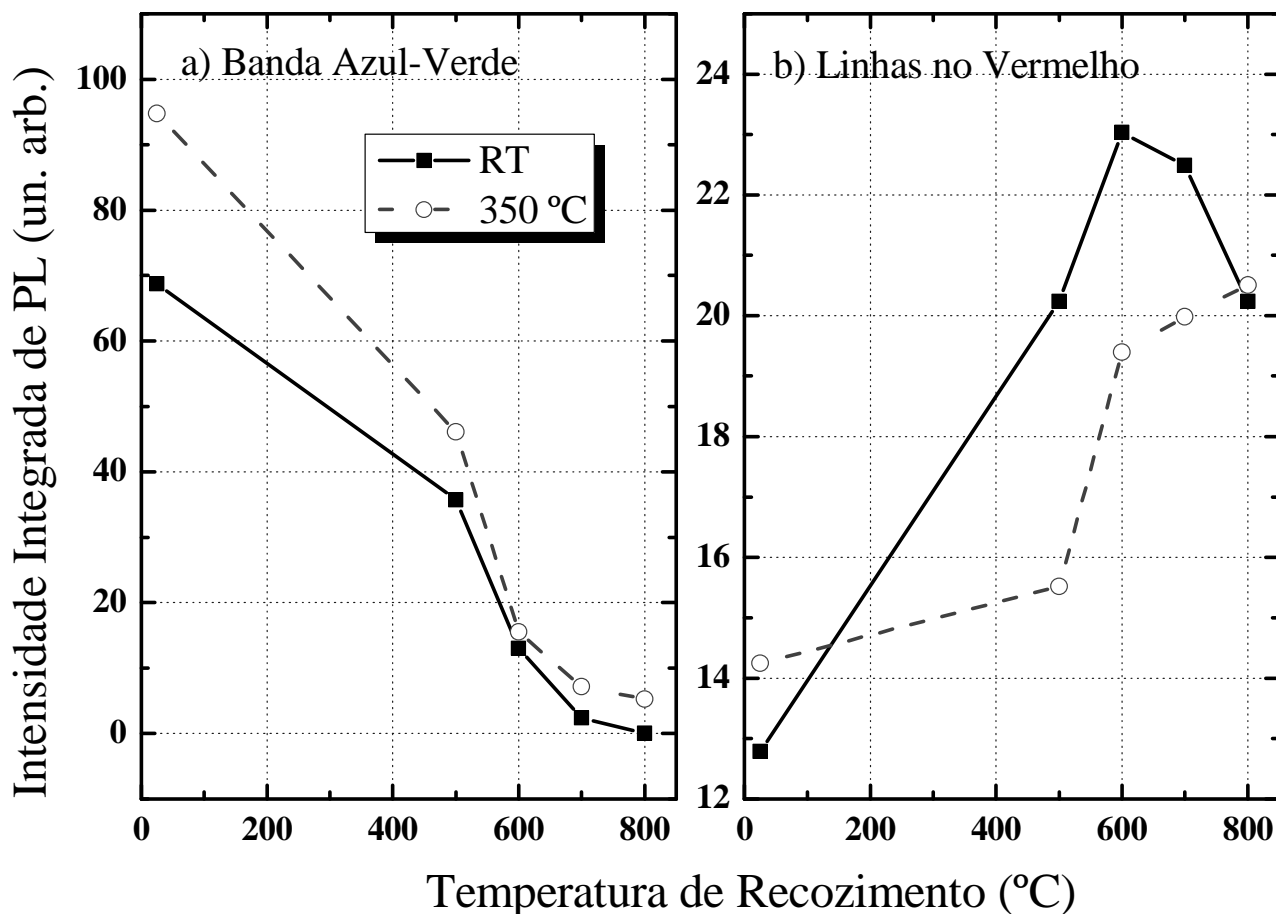


Figura 6.79: Intensidade de PL integrada da banda azul-verde (a) e das linhas de emissão no vermelho (b), para amostras implantadas a RT e a 350 °C em função da temperatura de recozimento em oxigênio.

Através da Fig. 6.7, vemos que a intensidade integrada das linhas de emissão no vermelho aumenta com a temperatura de recozimento, enquanto que a intensidade da banda azul-verde diminui. Esse comportamento é similar para ambas as temperaturas de implantação. Por exemplo, a intensidade integrada das linhas espectrais na região do vermelho dobra de intensidade com o recozimento a 600 °C para amostras implantadas a RT (Fig. 6.7b). Já para a banda azul-verde (Fig. 6.7a), em relação à amostra como implantada a 350 °C, a amostra recozida a 500 °C apresenta uma redução de 50 % na intensidade de emissão dessa banda e para a amostra recozida a 800 °C a intensidade residual é de apenas 7 %.

c) Recozimentos sucessivos em atmosferas distintas

Neste experimento investigamos o comportamento de emissão de PL de amostras submetidas a dois tratamentos térmicos sucessivos em atmosferas diferentes. Isto tem como objetivo verificar se a ordem em que os recozimentos são realizados influencia no espectro final. Submetemos, então, uma amostra previamente recozida a 700 °C em N₂ a um segundo recozimento a 700 °C em O₂ e uma amostra previamente recozida a 700 °C em O₂ a um segundo recozimento 700 °C em N₂. Na Fig. 6.8 estão ilustrados os espectros de PL de amostras antes e depois de serem submetidas ao segundo recozimento.

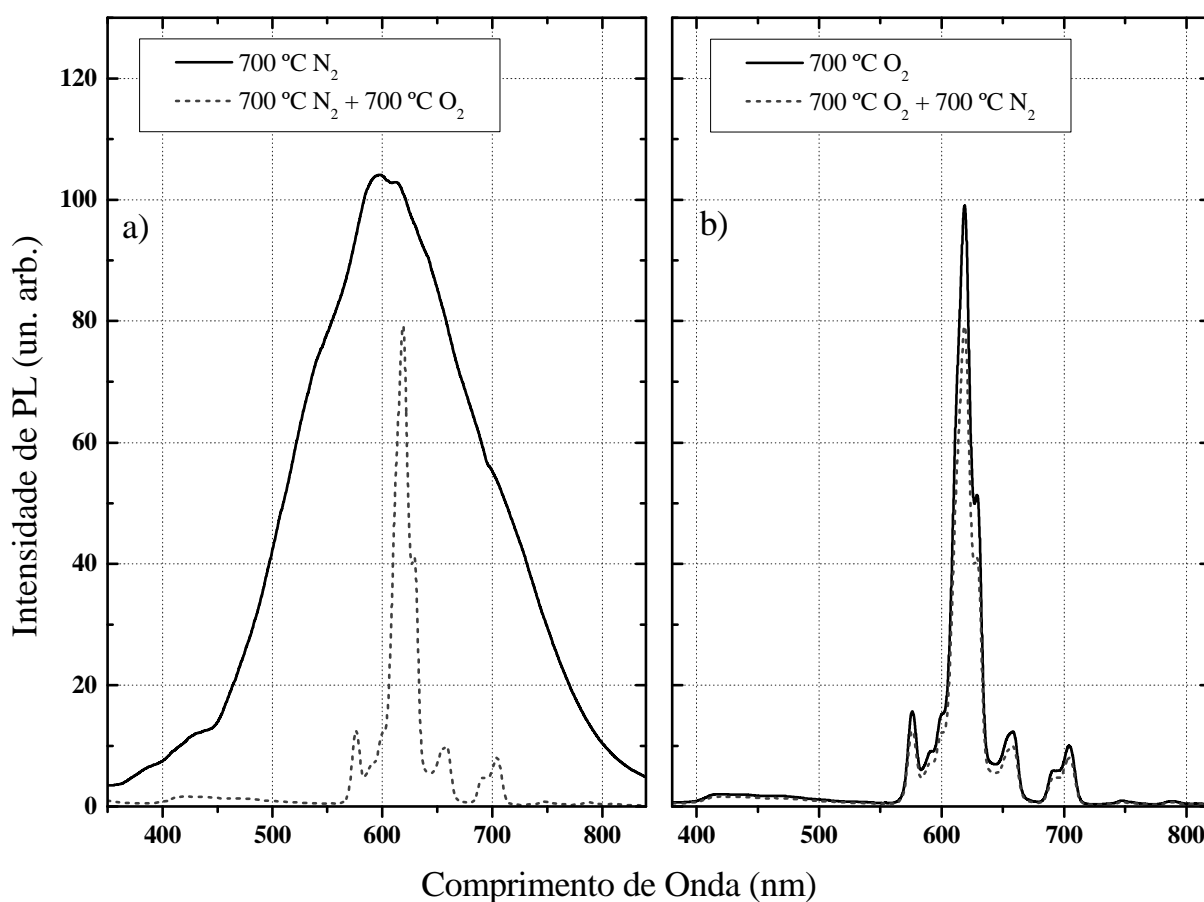


Figura 6.8: Espectros de PL de amostras antes e depois de serem submetidas a um segundo tratamento térmico de 700 °C em atmosfera distinta. a) N₂ + O₂; b) O₂ + N₂

Os resultados deste experimento foram bastante interessantes, conforme ilustrado pela Fig. 6.8. Para a amostra recozida primeiramente em N₂ e posteriormente recozida em O₂ (Fig. 6.8a), a forma do espectro muda substancialmente e fica quase idêntica ao de uma amostra recozida unicamente em O₂, salvo por uma pequena redução da ordem de 25 % na intensidade. Já para a amostra recozida em O₂ e subsequentemente recozida em N₂ (Fig. 6.8b), não há alteração na forma

do espectro, apenas uma redução na intensidade também da ordem de 25 %, de modo que os dois espectros resultantes ($N_2 + O_2$ e $O_2 + N_2$) são praticamente idênticos em forma e em intensidade. Podemos concluir que o recozimento realizado em O_2 é determinante na forma final do espectro, sendo irreversível frente ao recozimento em N_2 .

d) Efeito de envelhecimento na PL de amostras como implantadas

Um último tratamento térmico realizado nas amostras implantadas com Eu objetiva investigar a estabilidade da emissão de PL frente a um processo de envelhecimento forçado (*aging*). Esse recozimento consiste em submeter as amostras a um tratamento térmico de longa duração em pressão ambiente, simulando a oxidação que uma amostra como implantada sofreria ao longo de um ano exposta à atmosfera em temperatura ambiente^{108, 109}. No presente caso, as amostras foram mantidas a 200 °C por 120 h.

Na Fig. 6.9 estão os resultados deste experimento, onde estão ilustrados os espectros de PL de cada etapa de uma amostra como implantada a 350 °C, envelhecida e finalmente submetida a um segundo recozimento por 1 h a 500 °C em N_2 .

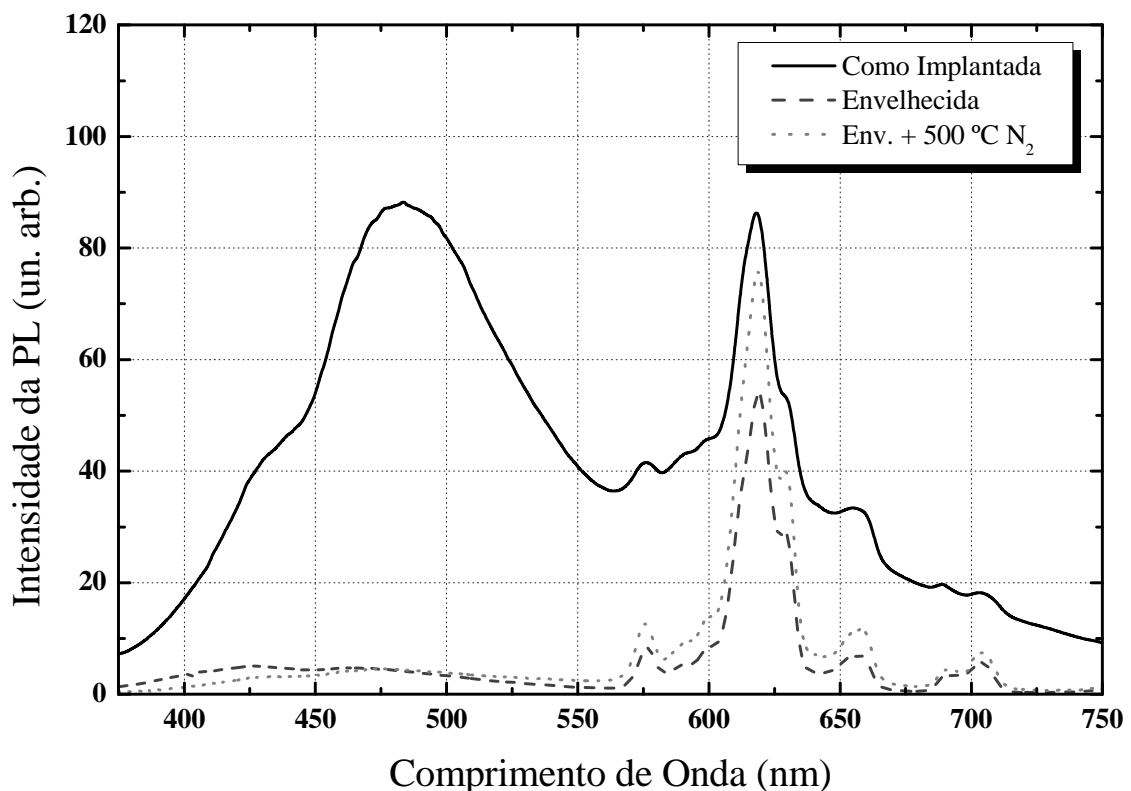


Figura 6.9: Espectros de PL de amostras como implantadas a 350 °C, antes e depois do envelhecimento, e também submetidas a um segundo recozimento por 1 h a 500 °C em uma atmosfera de N_2 .

Pode-se notar que o envelhecimento tem um efeito na forma do espectro semelhante ao recozimento em O₂ a 800 °C (Fig. 6.6d), resultando numa quase extinção da banda azul-verde ($\approx 5\%$ da intensidade original). Após o recozimento em N₂ a 500 °C, a forma do espectro não se altera significativamente, apenas as linhas no vermelho aumentam de intensidade em 50 %, com a linha em 618 nm tendendo para a intensidade que tinha na amostra como implantada antes dos recozimentos.

6.2.2.3 - Intensidade de PL como função da temperatura da amostra durante a medida

Neste experimento, realizamos medidas de PL mantendo a amostra a diferentes temperaturas. Para esse fim, colocamos uma amostra como implantada a 350 °C em um criostato de He de ciclo fechado, de modo a poder variar a temperatura da amostra entre 12 e 300 K. A Fig. 6.10 mostra os espectros de PL obtidos a diversas temperaturas.

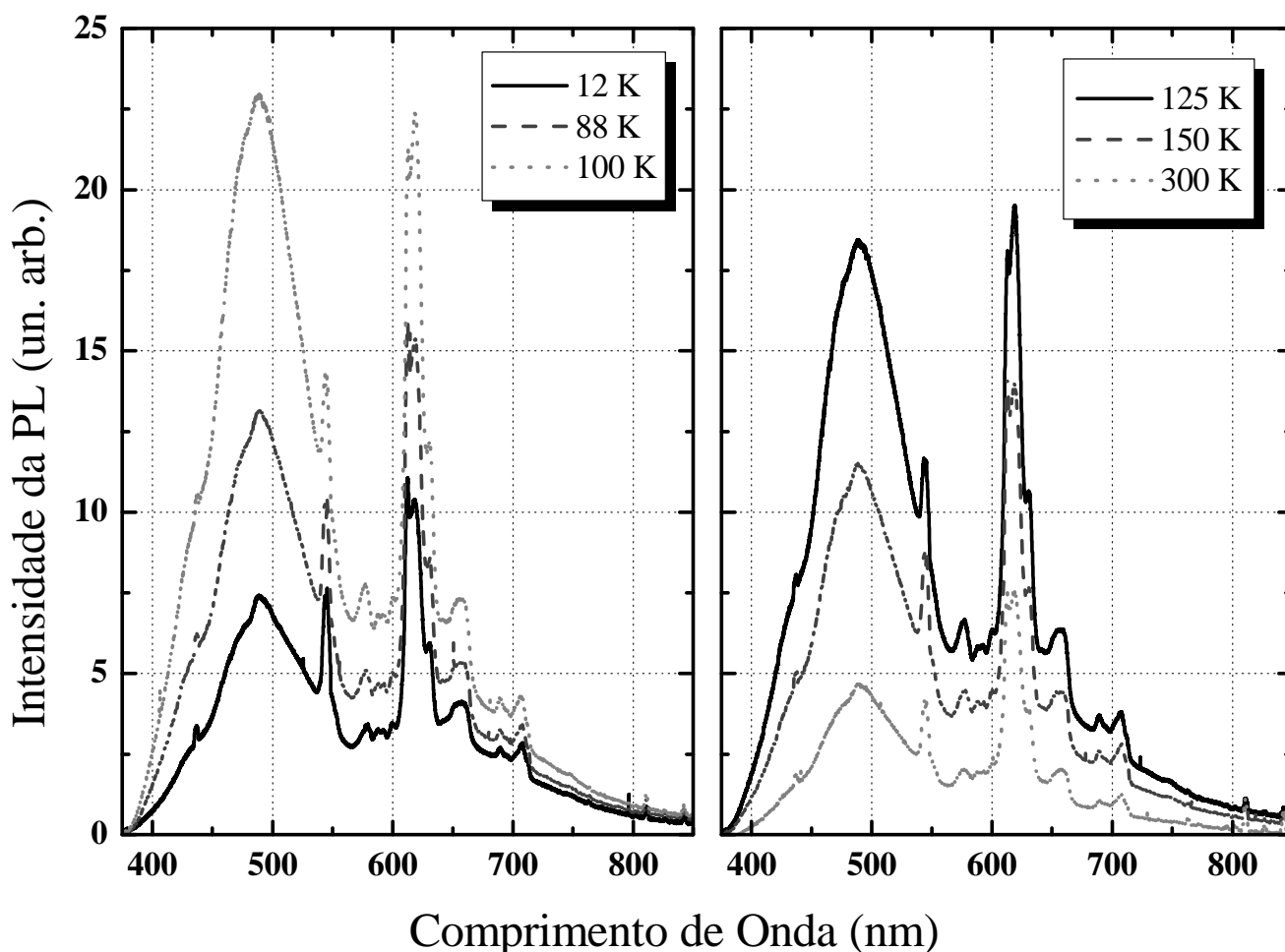


Figura 6.10: Espectros de PL de medidas realizadas mantendo a amostra a uma faixa de temperaturas de 12 a 300 K, de uma amostra implantada a 350 °C sem recozimento posterior.

É importante frisar que os espectros apresentados aqui são ligeiramente diferentes dos apresentados anteriormente, visto que para a coleta da luz proveniente da amostra, que estava inserida em um criostato, foi utilizada uma óptica não-transparente na região do UV. Além disso, linhas de emissão adicionais estão presentes no espectro devido à captura de luz espúria presente durante as medidas (em particular, as linhas de 436 e 544 nm).

Na Fig. 6.11 estão sumarizados os resultados das medidas, evidenciando a dependência da intensidade integrada de emissão de PL da banda azul-verde e das linhas no vermelho com a temperatura da amostra.

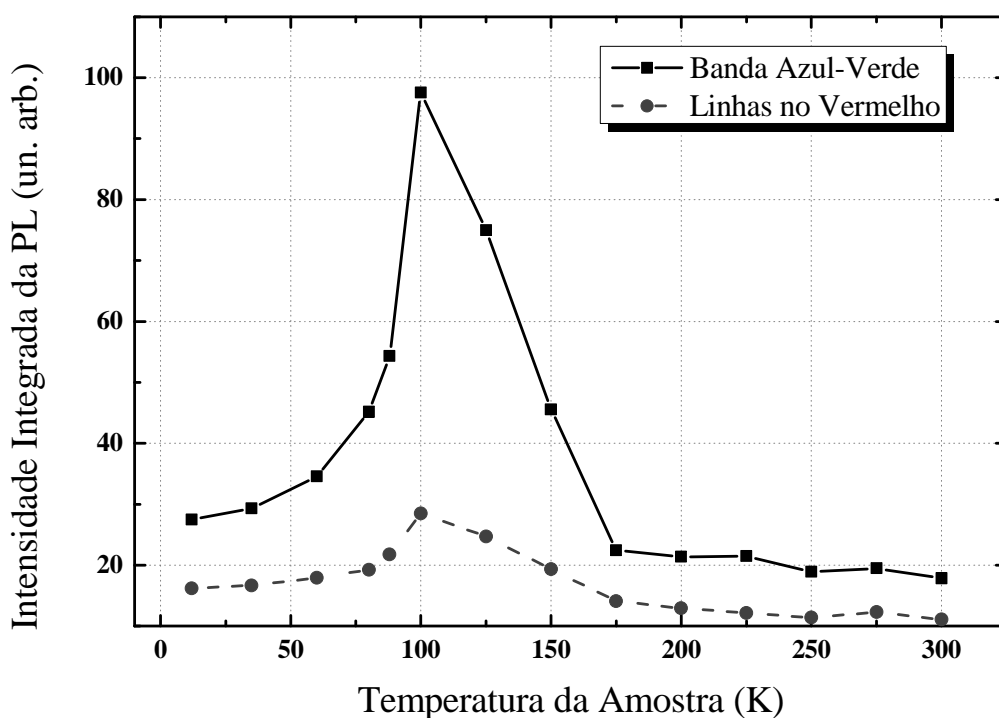


Figura 6.11: Intensidade integrada das bandas de emissão pela temperatura da medida de uma amostra como implantada a 350 °C.

Pela figura, podemos ver que o comportamento de ambas em função da temperatura é similar. Partindo 12 K a intensidade sobe exponencialmente em função da temperatura até 100 K. Nessa temperatura, a intensidade de PL é 3,6 vezes maior para a banda azul-verde e 1,75 vezes, para as linhas de emissão no vermelho em relação à mesma medida em 12 K. A partir desse máximo, a intensidade de ambas decresce rapidamente, de forma linear, até 175 K. De 200 a 300 K, sofrem uma nova redução da intensidade em torno de 20 %. Finalmente, em 300 K, ambas as bandas possuem 60 % da intensidade de PL de quando a amostra estava mantida a 12 K.

6.2.2.4 – Caracterização Estrutural

Nesta seção, discutiremos os resultados obtidos através das medidas de TEM e RBS, para obter informações sobre a evolução estrutural do sistema e o comportamento difusivo do Eu em na matriz SiO_2 .

Analisando as micrografias de TEM (Fig. 6.12a) verificamos a formação de precipitados já ocorre mesmo durante a implantação a quente, resultando em uma distribuição de nanopartículas com diâmetro médio de 4,4 nm (Fig. 6.12c). Para as amostras recozidas a 800 °C em N_2 (Fig. 6.12b), esses precipitados coalescem e formam nanopartículas de grande diâmetro, de até 20 nm em uma distribuição com um diâmetro médio de 9,5 nm (Fig. 6.12d). Além disso, pode-se observar na imagem da Fig. 6.12b que o Eu difunde até a interface com o substrato de Si, formando domos (conforme indicado pela seta branca).

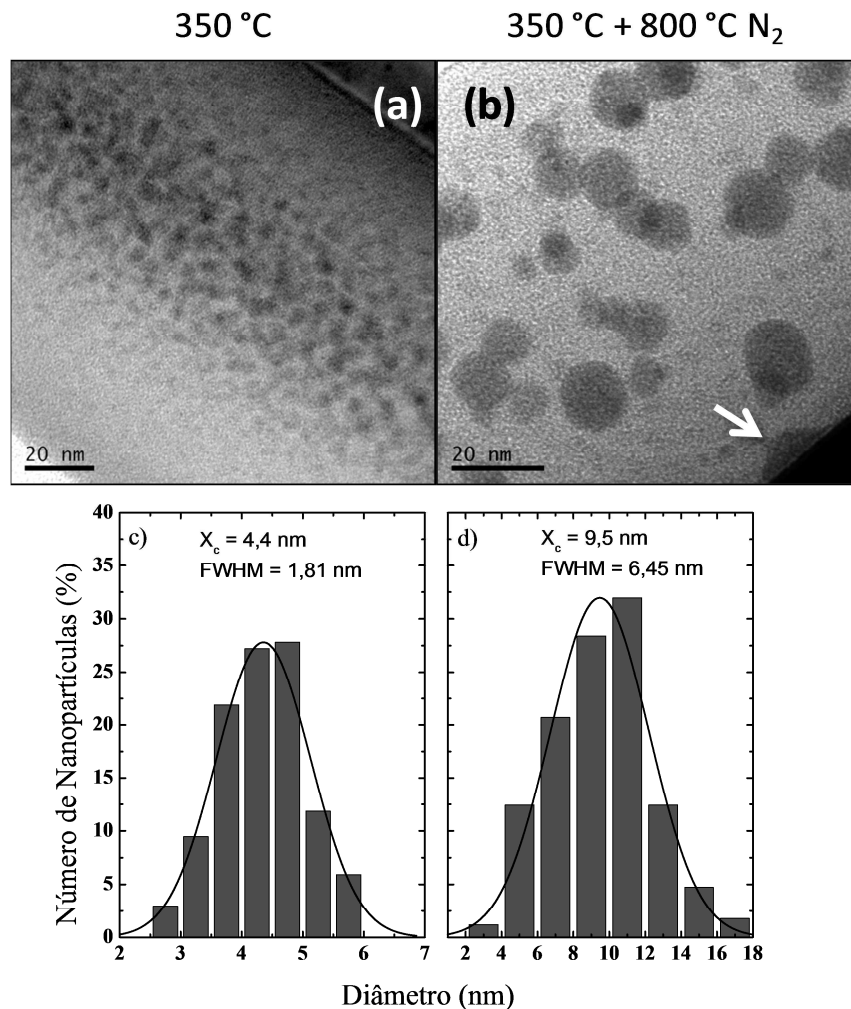


Figura 6.12: Micrografias de TEM de uma amostra de Eu: a) implantada a 350 °C e b) implantada a 350 °C e recozida a 800 °C em N_2 , e seus respectivos histogramas c) e d).

Na Fig. 6.13, estão os espectros de RBS correspondentes às amostras de Eu implantadas a RT e a 350 °C, antes e depois de um recozimento térmico a 800 °C em N₂ por 1 h.

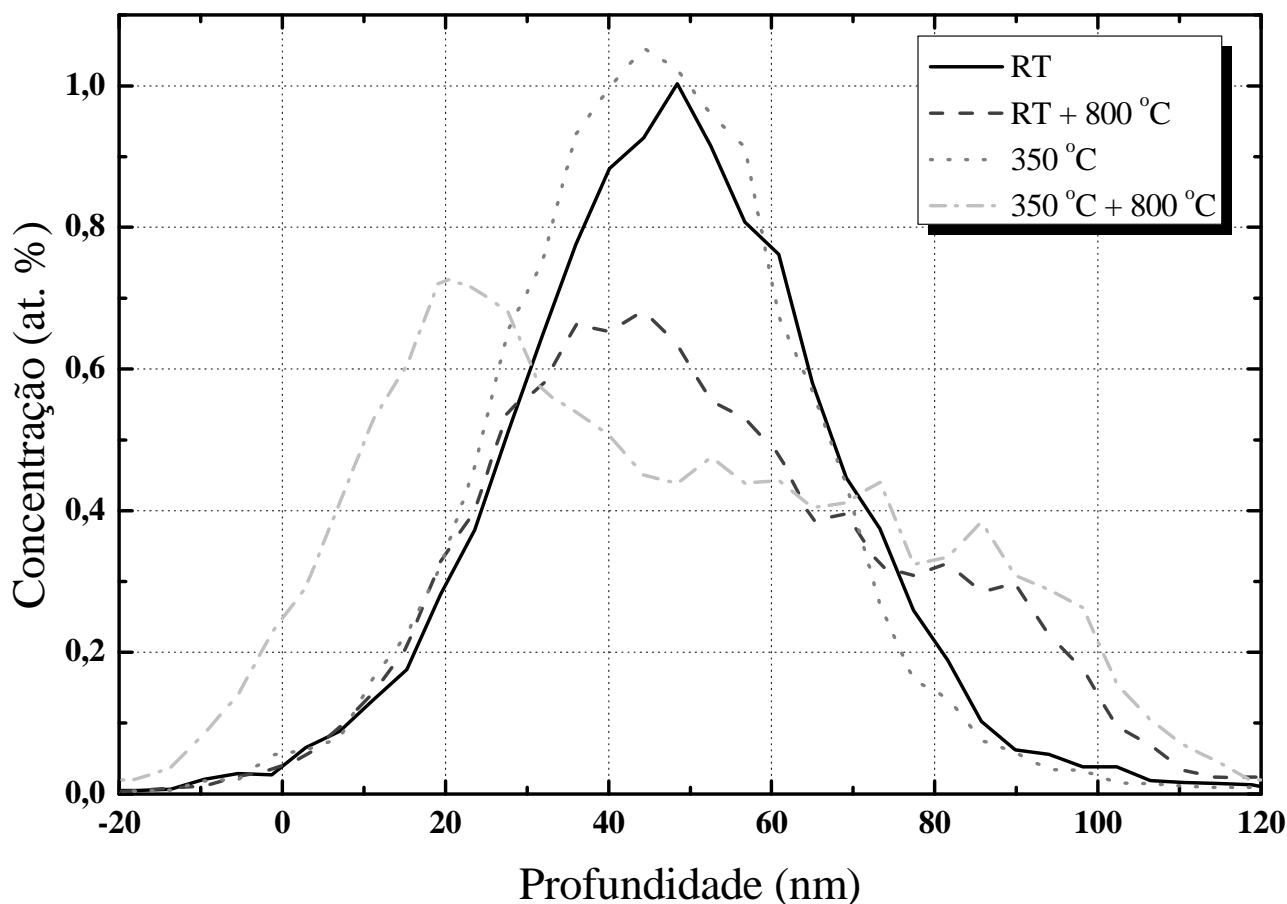


Figura 6.13: Espectros de RBS para amostras implantadas a RT e 350 °C, antes e depois do tratamento térmico de 800 °C por 1 h.

Inspecionando a Fig. 6.13, vemos que não há diferenças significativas em relação à forma da distribuição dos íons implantados para amostras como implantadas. Porém, diferentemente do observado para o Tb, para o Eu o recozimento térmico a 800 °C provoca uma difusão acentuada dos átomos de Eu em direção ao substrato. Além disso, no caso da amostra implantada a 350 °C e recozida a 800 °C, também houve uma difusão significativa em direção à superfície da amostra. Diferentemente ao observado para o Tb, não há perda de Eu implantado na camada de óxido. De acordo com os espectros de RBS (Fig. 6.13) e a imagem de TEM dessa amostra (Fig. 6.12b), concluímos que uma parcela do Eu difundiu até as interfaces, porém permaneceu na camada de óxido. Também foram medidos espectros de amostras recozidas a 500 °C, onde foi verificado que os perfis de concentração são idênticos aos das amostras como implantadas (não mostrado aqui).

6.3 - Discussão

No presente trabalho, investigamos a influência da temperatura de implantação nas propriedades fotoluminescentes de amostras produzidas pela implantação de Tb e Eu realizadas desde RT até 350 °C. Após a implantação, as amostras foram tratadas termicamente por 1 h em temperaturas que variam de 500 °C a 800 °C em atmosferas de N₂, O₂ e argônio.

6.3.1 - Térbio

Para o Tb, observa-se que amostras como implantadas a 350 °C proporcionam um aumento de 50 % na intensidade de PL quando em relação a amostras implantadas a RT. Cabe ressaltar que mesmo sem recozimento algum, a amostra implantada a 350 °C já possui uma intensidade de PL comparável (≈ 90 %) a uma amostra implantada a RT e recozida a 500 °C.

O recozimento realizado a 500 °C proporciona um ganho de intensidade significativo em comparação com as amostras como implantadas. A amostra com a maior intensidade de PL foi a amostra implantada a 200 °C e recozida a 500 °C, que apresentou uma intensidade 16 % superior a amostra como implantada a RT. Para recozimentos a temperaturas superiores a 500 °C, a intensidade da PL diminui. Além disso, quanto maior a temperatura de recozimento das amostras, menor a influência da temperatura de implantação na intensidade da PL.

A intensidade de PL em função da temperatura de implantação e recozimento depende basicamente de dois aspectos antagônicos. Por um lado, a luminescência de Terras Raras (TR) implantados em filmes de SiO₂ ser devida a transições eletrônicas de níveis atômicos dos íons de TR²⁵, desse modo, a formação de nanopartículas de TR, além de não ser necessária, prejudica a intensidade de emissão. Isto ocorre em função de que os íons de TR no interior das nanopartículas não contribuem para a emissão de PL pelo fato dessas nanopartículas apresentarem uma alta opacidade²⁵. Por outro lado, defeitos não-radiativos, presentes principalmente em amostras como implantadas, competem na captura dos fótons de excitação e até mesmo dos fótons emitidos pelos centros luminescentes, prejudicando, assim, a emissão de PL.

Tendo em mente esses dois fatores, fica claro que um modo de maximizar a emissão de PL desse sistema consiste em passivar os defeitos não-radiativos causados pela implantação e, ao mesmo tempo, não provocar a formação de precipitados. Ou seja, existe um compromisso em aplicar uma energia térmica total adequada (temperatura de implantação e temperatura e tempo

de recozimento), que seja alta o suficiente para passivar os defeitos não-radiativos, porém baixa o suficiente de modo a minimizar precipitação dos íons implantados. A implantação a quente elimina parte dos defeitos presentes na matriz de SiO₂ gerados durante o processo de implantação. Por isso os espectros de PL das amostras implantadas a quente são sempre mais intensos que os de amostras implantadas a RT, antes dos recozimentos térmicos.

Para as amostras implantadas com Tb, o melhor compromisso foi obtido implantando as amostras a 200 °C e realizando posteriormente o recozimento a 500 °C por 1 h. O uso de diferentes atmosferas de recozimento não influenciou significativamente na forma ou intensidade dos espectros. As micrografias de TEM evidenciam que o diâmetro médio das nanopartículas aumenta com a temperatura de implantação e, mais significativamente, com a de recozimento. Além disso, espectros de RBS de amostras recozidas a temperaturas superiores a 700 °C evidenciam que ocorre um aumento acentuado na difusão dos íons de Tb, ocasionando uma perda de até 30 % dos mesmos para as interfaces. Esses dois fatores explicam a forte redução na intensidade de PL das amostras recozidas a 800 °C.

6.3.2 - Európio

Uma característica peculiar do Eu é que o máximo de sua energia de ionização está entre os estados Eu²⁺ e Eu³⁺, sendo possível a presença de ambos estados de ionização na matriz de SiO₂⁸². Isto é evidenciado pela presença das linhas estreitas de emissão na região vermelha do espectro, devido aos íons Eu³⁺, e também na presença de uma larga banda de emissão na região do azul-verde que se deve a emissão dos íons Eu²⁺ e de centros de defeitos radiativos presentes na matriz⁸².

O fato do Eu presente na matriz também apresentar dois estados de ionização explica a diferença nos espectros de PL das amostras recozidas em N₂ e O₂. Durante a implantação, os íons incidentes acabam por produzir danos no interior da matriz de SiO₂, sob a forma de ligações quebradas na rede da mesma. Como a entalpia de formação dos óxidos de Eu (Eu_xO_y) é menor que a entalpia de formação necessária para restaurar as ligações Si-O quebradas na rede de SiO₂, ocorre uma competição entre os átomos de Si e os átomos de Eu pelo oxigênio presente na matriz.

Para as amostras recozidas em atmosfera de nitrogênio, não há interação do mesmo com o sistema, nas temperaturas de recozimento estudadas, o nitrogênio não interage com a matriz de

SiO₂. A implantação de Eu na matriz e sua subsequente ligação com uma parcela dos átomos de oxigênio presentes na mesma provoca uma deficiência local de oxigênio. Essa deficiência de oxigênio acaba por produzir uma série de defeitos radiativos tais como ODCs, NOVs, NBOHCs (Cap. 2) e pequenos precipitados de silício amorfo (a-Si) ²⁵. Esse grande número de defeitos radiativos, somado às transições envolvendo os íons Eu²⁺ e Eu³⁺ acabam por produzir uma larga banda de emissão. Uma larga banda de emissão, similar a do presente trabalho, foi observada por Amekura et al. ¹¹⁰ em um estudo sobre a fotoluminescência de Tb implantado em SiO₂. Eles observaram a presença de uma larga banda de emissão com uma taxa radiativa bastante rápida, a qual atribuíram a defeitos radiativos presentes no óxido, sobreposta às linhas de emissão características do Tb. Em um trabalho sobre a eletroluminescência de amostras de SiO₂ implantada com Eu, publicado por Rebohle et al. ¹⁰⁶, foi demonstrado que a luminescência das linhas no vermelho é favorecidas por menores concentrações de Eu implantado, tempos e temperaturas de recozimento, este realizado em atmosfera de nitrogênio. O contrário acontece para a luminescência da banda de emissão banda azul-verde, que é favorecida pelo uso de maiores fluências de implantação, tempos e temperaturas de recozimento. Eles atribuíram este comportamento a deficiência de oxigênio, que é mais pronunciada para concentrações mais elevadas de Eu. Como não há oxigênio suficiente, uma grande parcela dos íons de Eu não conseguiria oxidar-se no estado Eu³⁺, restando uma parcela maior deles no estado Eu²⁺. Isto explica a drástica redução na intensidade do pico de emissão na linha do vermelho (618 nm) para amostras recozidas em N₂ e seu desaparecimento para temperaturas de recozimento maiores que 600 °C.

Por outro lado, para as amostras recozidas com O₂, é fornecido um excesso de oxigênio para o sistema. Sendo assim, o recozimento em atmosfera de O₂ acaba por favorecer o estado de ionização Eu³⁺, por haver oxigênio suficiente para a oxidação dos átomos de Eu e a recuperação da rede de SiO₂. Com o aumento da temperatura de recozimento, aumenta também a reatividade desse processo, de forma que para o recozimento a 800 °C, a banda azul-verde, descrita na literatura ser devida a emissão do Eu²⁺ ^{106, 107} é praticamente extinta. Além disso, o oxigênio acaba por passar os centros de defeitos radiativos no óxido, produzidos pela deficiência local do mesmo (ODCs – *oxygen deficiency centers*). Outro fator se deve à redução da difusão do Eu na rede, pois a difusividade de moléculas do tipo Eu_xO_y é significativamente inferior a de um único átomo, o que proporciona nanopartículas de tamanho médio menor em amostras recozidas em O₂.

Mais um indício para este processo é mostrado pelos resultados do experimento descrito na seção (6.2.2.2c), onde amostras recozidas em nitrogênio e, posteriormente, em oxigênio sofrem uma alteração significativa no espectro. Este fato se deve à passivação dos defeitos radiativos e ao favorecimento do estado de ionização Eu^{3+} , devido ao excesso de O_2 . Por outro lado, para amostras recozidas em oxigênio e subsequentemente recozidas em nitrogênio, não há alteração na forma do espectro, pois a maioria dos defeitos radiativos foi passivada previamente pelo recozimento em oxigênio e foi fornecido oxigênio suficiente para o aumento do estado de oxidação de grande parcela dos íons de Eu. A pequena redução na intensidade, da ordem de 25 % se deve provavelmente a um pequeno aumento no tamanho médio das nanopartículas pelo tempo adicional de recozimento.

As amostras submetidas ao envelhecimento (seção 6.2.2.2d) produziram resultados semelhantes aos recozimentos realizados em atmosfera de O_2 a altas temperaturas. O recozimento posterior em N_2 a 500 °C proporcionou um aumento de 50 % na intensidade de PL pela passivação dos defeitos presentes no óxido mesmo após o processo de envelhecimento. A forma do espectro da PL não sofreu alterações, pois é provável que já houvesse sido fornecido oxigênio suficiente durante o primeiro recozimento para a oxidação dos íons de Eu e a passivação dos defeitos no óxido.

As medidas a baixas temperaturas de uma amostra como implantada a 350 °C – Seção 6.2.2.3, evidenciam a dependência da intensidade de emissão de PL como função da temperatura da amostra. As bandas de emissão apresentam comportamento similar, partindo de 12 K a intensidade das mesmas sobe exponencialmente em função da temperatura até 100 K, depois decrescendo rapidamente, de forma linear, até 175 K. De 200 a 300 K, sofrem uma nova redução e finalmente, em 300 K, apresentam 60 % da intensidade de PL de quando a amostra estava a 12 K.

Brongersma et al.³⁷ publicaram um trabalho sobre o estudo da PL de nanocristais de Si em SiO_2 , cuja emissão de PL é devida a recombinação de éxcitons por confinamento quântico no interior desses nanocristais. Através de medidas de vida média a baixas temperaturas eles descobriram a existência de duas vias de decaimento radiativo com taxas de decaimento distintas. Seguindo um modelo proposto por Calcott¹¹¹, eles atribuíram a dependência da intensidade de emissão das bandas de PL em função da temperatura devido ao desdobramento em energia entre os estados excitados de singleto e tripleto dos éxcitons devido à interação de troca do par elétron-

lacuna. Para baixas temperaturas (12 K), somente o estado tripleto está ocupado. Em temperaturas mais altas, o estado singleto começa a ser populado e a taxa radiativa aumenta em mais de uma ordem de magnitude entre 12 e 100 K. Acima disso, a ocupação do estado singleto converge para o seu valor a altas temperaturas (1/3 do total de estados do tripleto) e a taxa de emissão não sofre mais alterações significativas. A taxa de emissão radiativa do estado singleto é de 300 a 800 vezes mais rápida que o estado tripleto. Além disso, estados vibracionais passam a ser acessíveis como formas de decaimento não radiativas.

Devido à diferença nos mecanismos de emissão radiativa entre o sistema descrito acima (confinamento quântico) e o de Terras Raras (transições eletrônicas), a explicação física do modelo proposto por Brongersma et al., em princípio, não pode ser aplicada no presente trabalho, apesar do comportamento semelhante presente em ambos os sistemas. O panorama apresentado em outros trabalhos publicados na literatura sobre a origem da dependência da emissão de PL em função da temperatura da amostra é bastante amplo^{25, 56, 112-115}. Diferentes resultados e explicações sobre essa dependência podem ser encontrados, baseados no íon Terra Rara em questão, na matriz no qual está inserido e até mesmo na transição eletrônica em específica. Em um estudo sobre Er^{3+} em Si cristalino, Priolo et al.¹¹⁶ atribuíram a diminuição na PL a partir de 100 K a um processo de decaimento não-radiativo por relaxação Auger dos elétrons 4f do Er^{3+} , que transferiam sua energia para portadores livres. Morita et al.¹¹⁷, em um trabalho sobre complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} em matrizes de SiO_2 formadas pelo processo sol-gel, também encontraram um decréscimo da intensidade de PL emitida com o aumento da temperatura, a partir de 12 K, atribuindo também a dois processos distintos de decaimento radiativos com vidas médias diferentes, mas não questionam sobre a origem física dos mesmos. No presente trabalho, de acordo com medidas preliminares de vida média realizadas a RT, também encontramos dois tempos de decaimento distintos para as linhas de emissão no vermelho, de 9 μs e 1 ms. Na literatura, a origem desses dois tempos de decaimento foi atribuída a transferência de energia sob a forma não-radiativa entre dois íons de Eu^{3+} adjacentes^{112, 113}. Além disso, estados não-radiativos poderiam passar a ser meios de relaxação disponíveis com o aumento da temperatura¹¹⁸. Medidas de tempo de vida média em baixas temperaturas proporcionariam mais informações sobre esses processos e estão em fase de realização.

De uma forma geral, para ambos os sistemas de terras raras (Tb:SiO₂ e Eu:SiO₂), é possível afirmar que as amostras como implantadas a quente possuem a intensidade mais alta de PL devido ao fato de possuírem um melhor compromisso entre o tamanho médio das nanopartículas e a presença de defeitos não-radiativos, dos quais uma parte já é passivada durante a implantação a quente. A temperatura de recozimento de 500 °C é a temperatura na qual se obtém a maior intensidade de PL para ambos os sistemas, independente da temperatura de implantação, isso se deve ao fato dessa temperatura já ser suficientemente alta para passivar os defeitos não-radiativos presentes no filme de SiO₂ e baixa o suficiente para não favorecer o crescimento competitivo das nanopartículas. Além disso, cabe ressaltar a forte dependência da forma do espectro de PL em função da atmosfera de recozimento para amostras implantadas com Eu, devido à competição pelo oxigênio entre os íons de Eu e o Si presente na rede.

Capítulo 7

Conclusões Gerais

Neste capítulo apresentaremos um breve sumário com as conclusões gerais, destacando os resultados mais importantes observados em cada sistema estudado neste trabalho, juntamente com algumas considerações finais e perspectivas.

Para uma visão mais detalhada dos resultados sobre um dado sistema aqui investigado, bem como para uma discussão mais ampla dos mesmos recomendamos a leitura do capítulo correspondente.

No presente trabalho, de forma geral, investigamos propriedades ópticas e estruturais de nanopartículas de (Ge, Eu e Tb) em matrizes de SiO_2 e Si em matriz de Si_3N_4 , em função de diferentes parâmetros experimentais utilizados na preparação das amostras. O objetivo principal desse estudo foi centrado na busca pela otimização das propriedades luminescentes das amostras e das características optoeletrônicas dos dispositivos MOSLED fabricados, através da variação sistemática dos parâmetros de produção dos mesmos. De forma inovadora, a técnica de implantação iônica a quente foi utilizada pela primeira vez na produção das amostras e dispositivos MOSLED dos sistemas aqui estudados.

A implantação a quente, junto com a escolha de parâmetros apropriados para a produção de amostras e dispositivos, proporcionou ganhos relevantes na obtenção de uma PL mais intensa, além de dispositivos MOSLED com melhores propriedades elétricas.

Neste trabalho foram estudados sistemas em que a luminescência das amostras tem sua origem basicamente em dois mecanismos distintos. Por um lado, nos sistemas de nanopartículas de Ge em SiO_2 ($\text{Ge}:\text{SiO}_2$) e de nanopartículas de Si em Si_3N_4 ($\text{Si}:\text{Si}_3\text{N}_4$), a emissão de PL tem sua origem em centros de defeitos radiativos localizados na interface das nanopartículas com a matriz. Por outro lado, no estudo de sistemas contendo Terras Raras ($\text{TR}:\text{SiO}_2$), a origem da luminescência origina-se de transições eletrônicas nos níveis atômicos dos íons de terras raras.

7.1 – Sistemas onde a emissão de PL origina-se em centros de defeitos radiativos de interface

7.1.1 – Nanopartículas de Ge implantadas em SiO₂

No sistema Ge:SiO₂, as amostras implantadas a quente (350 °C) apresentaram uma intensidade de PL três vezes superior às implantadas a RT. A explicação para isso está baseada nas análises de TEM, cujos histogramas evidenciam que as amostras implantadas a quente apresentam uma distribuição de nanopartículas com um diâmetro médio inferior (3,0 nm) às implantadas a RT (3,6 nm). Como o volume de Ge implantado é o mesmo para ambas, isto é traduzido em um maior número de nanopartículas nas amostras implantadas a quente. Além disso, por apresentarem um diâmetro médio menor essas nanopartículas possuem, proporcionalmente, uma razão superfície/volume maior, resultando num maior número de estados de interface. Essa constatação, em combinação com o fato de que a implantação a quente produz um menor número de defeitos não-radiativos durante a implantação, acabam por proporcionar uma maior intensidade de PL. Somando-se a isto, o uso de um tempo maior de recozimento (2 h), resultou num ganho total de aproximadamente 4,5 vezes a intensidade de PL em comparação com resultados de trabalhos anteriores⁶⁴.

No estudo da eletroluminescência foram fabricados dispositivos MOSLEDs através da técnica de implantação a quente. O uso dessa técnica proporcionou aos mesmos, uma menor resistência à injeção de corrente. Fato que pôde ser explicado pela pequena difusão adicional em direção à interface SiON/SiO₂ presente nas amostras implantadas a quente, conforme verificado pelos espectros de RBS. Em função disso a condução de portadores nessa região é facilitada através de mecanismos como tunelamento assistido por impurezas ou *hopping*^{13, 25}.

Todavia, as amostras implantadas a quente apresentaram uma menor intensidade de EL em comparação às implantadas a RT, devido à presença de nanopartículas de grande diâmetro (≈ 10 nm), vistas por imagens de TEM, na região mais profunda do perfil de implantação. Essas nanopartículas maiores acabam agindo como centros de espalhamento para os portadores durante o processo de injeção, os quais perdem energia e, conseqüentemente, provocam uma diminuição na intensidade de EL, pois uma fração maior dos portadores não tem energia suficiente para excitar os centros radiativos.

O deslocamento para o azul do máximo de emissão na EL, observado para a maior fluência de implantação, foi qualitativamente explicado pelo fato de que uma maior fluência de implantação de Ge produz nanopartículas maiores após o tratamento térmico. Devido à maior concentração de Ge dissolvido na matriz, a razão entre os defeitos $\equiv \text{Ge} - \text{Ge} \equiv$ (emissão em 3,1 eV) para $\equiv \text{Ge} - \text{Si} \equiv$ (emissão em 2,92 eV) aumenta, produzindo um aumento no pico de emissão de 3,1 eV e uma correspondente redução no de 2,92 eV, resultando em um pequeno deslocamento do espectro de EL para a região de energia mais alta (para o azul).

Como uma última e importante observação, destacamos que os dispositivos obtidos através de amostras implantadas a quente suportaram aproximadamente três vezes mais portadores injetados do que as amostras implantadas a RT, antes da ruptura do dispositivo. Como a ruptura do dispositivo é um processo estatístico, o fator de melhoria pode variar, mas a tendência é nítida.

7.1.2 – Nanopartículas de Si em Si_3N_4

Para o sistema $\text{Si}:\text{Si}_3\text{N}_4$, a implantação a quente proporcionou um aumento de intensidade da PL de apenas 30 %, quando comparada a amostras implantadas a RT. As análises de TEM de amostras implantadas a RT e a 200 °C não revelaram diferenças significativas no tamanho médio ou na distribuição das nanopartículas.

A temperatura de tratamento térmico que proporcionou a maior intensidade de PL foi a de 475 °C. Esta temperatura é alta o suficiente para passivar os defeitos presentes na matriz e suficientemente baixa para evitar a formação de nanopartículas de grande tamanho, resultando num melhor compromisso entre a razão superfície/volume das nanopartículas e a passivação de defeitos na matriz.

No que diz respeito à banda de PL centrada em 760 nm (1,6 eV), diferentes hipóteses foram levantadas sobre sua origem^{65, 66}, sendo que a existência de estruturas de Si amorfo (a-Si) foi a mais plausível para a emissão de PL centrada em 760 nm (1,6 eV), encontrada no presente trabalho.

Em relação à banda de PL centrada em 900 nm, os resultados mostrados no presente trabalho estão em acordo com um trabalho publicado por Dal Negro et al.^{50, 51}, onde atribuíram a origem da banda observada como sendo devido a estados radiativos de interface, relacionados com átomos de nitrogênio presentes nas superfícies das nanopartículas de Si de tamanho reduzido.

Porém ambos os trabalhos diferem significativamente com relação à temperatura de recozimento utilizada para obter a intensidade máxima de PL, 475 °C no presente trabalho e 700 °C para Dal Negro et al. Essa diferença pode ser explicada com base nas técnicas utilizadas para a produção de excesso de Si nos filmes. O processo de implantação iônica produz o excesso de a-Si em uma região bastante limitada do filme. Todavia, o Si implantado pode difundir durante o tratamento térmico por toda a matriz e formar os precipitados por toda a mesma, corroborado por imagens de TEM. O uso desta baixa temperatura de recozimento apresenta vantagens do ponto de vista de fabricação dos dispositivos.

7.1.3 – Pós-Irradiação

Em ambos os sistemas (Ge:SiO₂ e Si:Si₃N₄), o bombardeamento dos filmes estudados por íons de Si provocou a diminuição na intensidade da PL. Todavia, não se obteve ganho na intensidade de PL após a realização de tratamentos térmicos posteriores ao bombardeamento, diferentemente do observado em sistemas de nanocristais de Si em matrizes de SiO₂ (Si:SiO₂)¹⁰⁰. Essa diferença pode ser atribuída ao fato de que no sistema Si:SiO₂, a luminescência se dá basicamente por mecanismos de confinamento quântico e nos sistemas aqui estudados (Ge:SiO₂ e Si:Si₃N₄), por centros de defeitos radiativos de interface.

Para o sistema Ge:SiO₂, depois do recozimento adicional pós-irradiação, a intensidade da PL e os tamanhos médios das nanopartículas não diferiram significativamente das amostras não-irradiadas recozidas por 1 h. Já para o sistema Si:Si₃N₄, a recuperação da PL ocorreu somente para a fluência de irradiação mais elevada (2×10^{13} Si/cm²).

7.2 – Íons de Terras Raras implantados em SiO₂

No presente trabalho, para o estudo da PL de íons de Terras Raras (Tb e Eu) implantados em filmes de SiO₂, investigamos a influência da temperatura de implantação, e da temperatura e atmosfera de recozimento nas propriedades fotoluminescentes das amostras. Além disso, realizamos a caracterização microestrutural das amostras por TEM, bem como a análise do comportamento difusivo dos íons implantados por medidas de RBS.

A intensidade de PL em função da temperatura de implantação e recozimento depende basicamente de dois aspectos antagônicos. Por um lado, o recozimento pós-implantação favorece o crescimento das nanopartículas de TR, o qual, além de não ser necessário, acaba prejudicando a

intensidade de emissão, já que a luminescência de Terras Raras (TR) implantados em filmes de SiO₂ é relacionada a transições eletrônicas de níveis atômicos dos íons de TR²⁵. Por outro lado, defeitos não-radiativos, presentes principalmente em amostras como implantadas, competem na captura dos fótons de excitação e até mesmo dos fótons emitidos pelos centros luminescentes, prejudicando, assim, a emissão de PL. Um modo de maximizar a emissão de PL desse sistema consiste em passivar os defeitos não-radiativos causados pela implantação e, ao mesmo tempo, não favorecer o crescimento dos precipitados. Em outras palavras, encontrar uma energia térmica total adequada (temperatura de implantação e temperatura e tempo de recozimento). A implantação a quente elimina parte dos defeitos presentes na matriz de SiO₂ gerados durante o processo de implantação. Por isso, os espectros de PL das amostras implantadas a quente foram sempre mais intensos que os de amostras implantadas a RT, antes dos recozimentos térmicos.

7.2.1 - Térbio

Para as amostras implantadas com Tb, o melhor compromisso foi obtido implantando as amostras a 200 °C e realizando posteriormente o recozimento a 500 °C por 1 h. O uso de diferentes atmosferas de recozimento não influenciou significativamente na forma ou intensidade dos espectros. As micrografias de TEM evidenciaram que o diâmetro médio das nanopartículas aumenta com a temperatura de implantação e, mais significativamente, com a de recozimento. Além disso, espectros de RBS de amostras recozidas a temperaturas superiores a 700 °C evidenciaram que ocorre um aumento acentuado na difusão dos íons de Tb, ocasionando uma perda de até 30 % dos mesmos para as interfaces da matriz. Esses dois fatores explicam a forte redução na intensidade de PL das amostras recozidas a 800 °C.

7.2.2 - Európio

O fato do Eu presente na matriz também apresentar dois estados de ionização explica a diferença nos espectros de PL das amostras recozidas em N₂ e O₂, devido à competição entre os átomos de Si e os átomos de Eu pelo oxigênio presente na matriz.

Para as amostras recozidas em atmosfera de nitrogênio, não é fornecido excesso de oxigênio ao sistema. A implantação de Eu na matriz e sua subsequente ligação com uma parcela dos átomos de oxigênio presentes na mesma provoca uma deficiência local de oxigênio. Essa deficiência de oxigênio acaba por produzir uma série de defeitos radiativos e pequenos precipitados de silício amorfo (a-Si)²⁵. Esse grande número de defeitos radiativos, somado às transições envolvendo os

íons Eu^{2+} e Eu^{3+} acabam por produzir uma larga banda de emissão. Como não há oxigênio suficiente, uma grande parte dos íons de Eu não consegue oxidar-se no estado Eu^{3+} , restando uma parcela maior deles no estado Eu^{2+} . Isto explica a drástica redução na intensidade do pico de emissão na linha do vermelho (618 nm) para amostras recozidas em N_2 e seu desaparecimento para temperaturas de recozimento maiores que 600 °C.

Por outro lado, para as amostras recozidas com O_2 , é fornecido um excesso de oxigênio para o sistema. Sendo assim, o recozimento em atmosfera de O_2 acaba por favorecer o estado de ionização Eu^{3+} , por haver oxigênio suficiente para a oxidação dos átomos de Eu e a recuperação da rede de SiO_2 . Com o aumento da temperatura de recozimento (> 800 °C), a banda azul-verde, descrita na literatura ^{106, 107} como sendo devida à emissão do Eu^{2+} é praticamente extinta. Além disso, o oxigênio inativa (passiva) os centros de defeitos não-radiativos no óxido, e atua na redução da difusão do Eu na rede, pois a difusividade de moléculas do tipo Eu_xO_y é significativamente inferior a de um único átomo, proporcionando nanopartículas de tamanho médio menor em amostras recozidas em O_2 .

Mais um indício para este processo é mostrado pelos resultados do experimento onde amostras recozidas em nitrogênio e, posteriormente, em oxigênio sofrem uma alteração significativa no espectro. Este fato se deve à inativação dos defeitos radiativos e ao favorecimento do estado de ionização Eu^{3+} , devido ao excesso de O_2 .

As amostras submetidas ao processo de envelhecimento produziram resultados semelhantes aos recozimentos realizados em atmosfera de O_2 a altas temperaturas. O recozimento posterior em N_2 a 500 °C proporcionou um aumento na intensidade de PL pela passivação dos defeitos presentes no óxido mesmo após o processo de envelhecimento.

As medidas a baixas temperaturas de uma amostra como implantada a 350 °C evidenciaram a dependência da intensidade de emissão de PL em função da temperatura da amostra. As bandas de emissão apresentaram comportamento similar. Partindo de 12 K, a intensidade de ambas as bandas sobe em função da temperatura, até 100 K, depois decresce até 300 K, onde as mesmas apresentam 60 % da intensidade de PL de quando a amostra estava a 12 K.

O panorama apresentado em vários trabalhos publicados na literatura sobre a origem da dependência da emissão de PL em função da temperatura da amostra é bastante amplo ^{25, 56, 112-115}.

Diferentes resultados e explicações sobre essa dependência podem ser encontrados, baseados no íon Terra Rara em questão, na matriz o qual está inserido e até mesmo na transição eletrônica específica. No presente trabalho, de acordo com medidas preliminares de vida média realizadas a RT, também encontramos dois tempos de decaimento distintos para as linhas de emissão no vermelho, de 9 μ s e 1 ms. Na literatura, a origem desses dois tempos de decaimento foi atribuída à transferência de energia sob a forma não-radiativa entre dois íons de Eu³⁺ adjacentes ^{112, 113}. Além disso, estados não-radiativos poderiam passar a ser meios de relaxação disponíveis com o aumento da temperatura ¹¹⁸. Medidas de tempo de vida média em baixas temperaturas proporcionariam mais informações sobre esses processos e estão em fase de realização.

7.2.3 – Observações Gerais

De uma forma geral, para ambos os sistemas de terras raras (Tb:SiO₂ e Eu:SiO₂), é possível afirmar que as amostras como implantadas (sem recozimento) a quente possuem a intensidade mais alta de PL devido ao fato de possuírem um melhor compromisso entre o tamanho médio das nanopartículas e a presença de defeitos não-radiativos, dos quais uma parte já é passivada durante a implantação a quente. A temperatura de recozimento de 500 °C é a temperatura na qual se obtém a maior intensidade de PL para ambos os sistemas, independente da temperatura de implantação. Isso se deve ao fato dessa temperatura já ser suficientemente alta para passivar os defeitos não-radiativos presentes no filme de SiO₂ e baixa o suficiente para não favorecer o crescimento competitivo das nanopartículas. Além disso, cabe ressaltar a forte dependência da forma do espectro de PL em função da atmosfera de recozimento para amostras implantadas com Eu, devido à competição pelo oxigênio entre os íons de Eu e o Si presente na rede.

7.3 – Perspectivas

Como perspectivas, podemos primeiramente apontar para a continuação do estudo de Terras Raras (Tb e Eu) implantados em matrizes de SiO₂, dando sequência às medidas de vida média em função da temperatura da amostra, para diferentes parâmetros de implantação e recozimento, de forma a consolidar os resultados observados.

O estudo da variação da fluência de implantação ou da pós-irradiação de amostras implantadas com Terras Raras pode ser interessante, pois ambos podem provocar uma alteração na distribuição das nanopartículas, o que poderia trazer ganhos em intensidade de PL emitida.

Outro ponto relevante e bastante promissor, seria estudar a interação entre Terras Raras e nanocristais de Si em matrizes de SiO₂. Em sistemas contendo TRs e nanocristais de Si, foram observados processos de transferência de energia dos nanocristais para os íons de TR, aumentando muito a sua eficiência de emissão^{25, 112-115, 119-123}. Como o nosso grupo já possui experiência na produção de nanocristais de Si por implantação a quente, tendo obtido resultados muito significativos^{26-30, 67, 124}, seria interessante verificar se a utilização da técnica de implantação a quente nesse sistema traria benefícios adicionais.

Referências

1. P. S. Peercy, *Nature* **406** (6799), 1023-1026 (2000).
2. P. J. Pauzauskie and P. Yang, *Materials Today* **9** (10), 36-45 (2006).
3. L. T. Canham, *Applied Physics Letters* **57** (10), 1046-1048 (1990).
4. A. K. Dutta, *Applied Physics Letters* **68** (9), 1189-1191 (1996).
5. H. Seifarth, R. Grotzschel, A. Markwitz, W. Matz, P. Nitzsche and L. Rebohle, *Thin Solid Films* **330** (2), 202-205 (1998).
6. J. K. Shen, X. L. Wu, R. K. Yuan, N. Tang, J. P. Zou, Y. F. Mei, C. Tan, X. M. Bao and G. G. Siu, *Applied Physics Letters* **77** (20), 3134-3136 (2000).
7. F. Iacona, G. Franzo and C. Spinella, *Journal of Applied Physics* **87** (3), 1295-1303 (2000).
8. T. Shimizu-Iwayama, N. Kurumado, D. E. Hole and P. D. Townsend, *Journal of Applied Physics* **83** (11), 6018-6022 (1998).
9. T. Shimizu-Iwayama, D. E. Hole and P. D. Townsend, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **147** (1-4), 350-355 (1999).
10. J. M. J. Lopes, F. C. Zawislak, M. Behar, P. F. P. Fichtner, L. Rebohle and W. Skorupa, *Journal of Applied Physics* **94** (9), 6059-6064 (2003).
11. L. Rebohle, J. von Borany, R. A. Yankov, W. Skorupa, I. E. Tyschenko, H. Frob and K. Leo, *Applied Physics Letters* **71** (19), 2809-2811 (1997).
12. L. Rebohle, J. von Borany, W. Skorupa, I. E. Tyschenko and H. Frob, *Journal of Luminescence* **80** (1-4), 275-279 (1998).
13. L. Rebohle, J. von Borany, H. Frob and W. Skorupa, *Applied Physics B-Lasers and Optics* **71** (2), 131-151 (2000).
14. L. Rebohle, J. von Borany, W. Skorupa, H. Frob and S. Niedermeier, *Applied Physics Letters* **77** (7), 969-971 (2000).
15. K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma and A. Polman, *Applied Physics Letters* **69** (14), 2033-2035 (1996).
16. K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma and A. Polman, *Applied Physics Letters* **68** (18), 2511-2513 (1996).
17. K. V. Shcheglov, C. M. Yang, K. J. Vahala and H. A. Atwater, *Applied Physics Letters* **66** (6), 745-747 (1995).
18. T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita and N. Itoh, *Journal of Applied Physics* **75** (12), 7779-7783 (1994).
19. H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke and A. Axmann, *Applied Physics Letters* **43** (10), 943-945 (1983).
20. S. Wang, H. Amekura, A. Eckau, R. Carius and C. Buchal, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **148** (1-4), 481-485 (1999).
21. M. Yoshihara, A. Sekiya, T. Morita, K. Ishii, S. Shimoto, S. Sakai and Y. Ohki, *Journal of Physics D-Applied Physics* **30** (13), 1908-1912 (1997).
22. C. Buchal, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **166**, 743-749 (2000).
23. J. M. Sun, W. Skorupa, T. Dekorsy, M. Helm, L. Rebohle and T. Gebel, *Journal of Applied Physics* **97** (12), 7 (2005).
24. S. Prucnal, J. M. Sun, W. Skorupa and M. Helm, *Applied Physics Letters* **90** (18), 3 (2007).
25. L. Rebohle and W. Skorupa, *Rare-Earth Implanted MOS devices for Silicon Photonics: Microstructural, Electrical and Optoelectronic Properties*, 1st Ed. ed. (Springer-Verlag, Berlin, 2010).
26. U. S. Sias, E. C. Moreira, E. Ribeiro, H. Boudinov, L. Amaral and M. Behar, *Journal of Applied Physics* **95** (9), 5053-5059 (2004).
27. U. S. Sias, L. Amaral, M. Behar, H. Boudinov, E. C. Moreira and E. Ribeiro, *Journal of Applied Physics* **98** (3) (2005).

28. U. S. Sias, L. Amaral, M. Behar, H. Boudinov and E. C. Moreira, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **242** (1-2), 109-113 (2006).
29. U. S. Sias, M. Behar, H. Boudinov and E. C. Moreira, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **257**, 51-55 (2007).
30. U. S. Sias, M. Behar, H. Boudinov and E. C. Moreira, Journal of Applied Physics **102** (4) (2007).
31. S. Reiss and K. H. Heinig, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **102** (1-4), 256-260 (1995).
32. C. Bonafos, B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, Y. Kihn, G. Ben Assayag and A. Claverie, Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology **69**, 380-385 (2000).
33. C. Bonafos, B. Colombeau, A. Altibelli, M. Carrada, G. B. Assayag, B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante and A. Claverie, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **178**, 17-24 (2001).
34. A. Claverie, B. Colombeau, F. Cristiano, A. Altibelli and C. Bonafos, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **186**, 281-286 (2002).
35. B. Colombeau, F. Cristiano, A. Altibelli, C. Bonafos, G. Ben Assayag and A. Claverie, Applied Physics Letters **78** (7), 940-942 (2001).
36. G. A. Kachurin, I. E. Tyschenko, K. S. Zhuravlev, N. A. Pazdnikov, V. A. Volodin, A. K. Gutakovskii, A. F. Leier, W. Skorupa and R. A. Yankov, Semiconductors **31** (6), 626-630 (1997).
37. M. L. Brongersma, A. Polman, K. S. Min and H. A. Atwater, Journal of Applied Physics **86** (2), 759-763 (1999).
38. B. G. Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada and A. Claverie, Journal of Applied Physics **91** (2), 798-807 (2002).
39. C. M. Yang, K. V. Shcheglov, K. J. Vahala and H. A. Atwater, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **106** (1-4), 433-437 (1995).
40. T. Gao, X. M. Bao, F. Yan and S. Tong, Physics Letters A **232** (3-4), 321-325 (1997).
41. H. B. Kim, K. H. Chae, C. N. Whang, J. Y. Jeong, M. S. Oh, S. Im and J. H. Song, Journal of Luminescence **80** (1-4), 281-284 (1998).
42. X. L. Wu, T. Gao, G. G. Siu, S. Tong and X. M. Bao, Applied Physics Letters **74** (17), 2420-2422 (1999).
43. W. S. Lee, J. Y. Jeong, H. B. Kim, K. H. Chae, C. N. Whang, S. Im and J. H. Song, Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology **69**, 474-478 (2000).
44. K. Ma, J. Y. Feng and Z. J. Zhang, Nanotechnology **17** (18), 4650-4653 (2006).
45. B. Rezugui, A. Sibai, T. Nychyporuk, M. Lemiti and G. Bremond, Journal of Luminescence **129** (12), 1744-1746 (2009).
46. C.-H. Lin, W.-Y. Uen, S.-M. Lan, Y.-C. Huang, S.-M. Liao, Z.-Y. Li, T.-N. Yang, C.-T. Ku, M.-C. Chen and Y.-H. Huang, Journal of Applied Physics **105** (5) (2009).
47. V. A. Gritsenko, K. S. Zhuravlev, A. D. Milov, H. Wong, R. W. M. Kwok and J. B. Xu, Thin Solid Films **353** (1-2), 20-24 (1999).
48. B. H. Kim, R. F. Davis and S.-J. Park, Thin Solid Films **518** (6), 1744-1746 (2010).
49. Y. Y. Lue, C. L. Liu, L. J. Yin, Z. Wang and X. D. Zhang, Radiation Measurements **43**, S594-S597 (2008).
50. L. Dal Negro, J. H. Yi, J. Michel, L. C. Kimerling, T. W. F. Chang, V. Sukhovatkin and E. H. Sargent, Applied Physics Letters **88** (23) (2006).
51. L. Dal Negro, J. H. Yi, L. C. Kimerling, S. Hamel, A. Williamson and G. Galli, Applied Physics Letters **88** (18) (2006).
52. L. Dal Negro, J. H. Yi, J. Michel, L. C. Kimerling, S. Hamel, A. Williamson and G. Galli, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics **12** (6), 1628-1635 (2006).
53. L. Dal Negro, J. H. Yi, M. Hiltunen, J. Michel, L. C. Kimerling, S. Hamel, A. J. Williamson, G. Galli, T. W. F. Chang, V. Sukhovatkin and E. H. Sargent, Journal of Experimental Nanoscience **1**, 29-50 (2006).
54. G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, (Interscience, New York, 1968).
55. G. Liu and B. Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earth in Optical Materials*, (Tsinghua University Press and Springer, Berlin, 2005).

56. W. Skorupa, J. M. Sun, S. Prucnal, L. Rebohle, T. Gebel, A. N. Nazarov, I. N. Osiyuk and M. Helm, in *Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology XI* (Trans Tech Publications Ltd, Zurich-Uetikon, 2005), Vol. 108-109, pp. 755-760.
57. L. Rebohle and W. Skorupa, *Advances in Light Emitting Materials* **590**, 117-138 (2008).
58. D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase transformations in metals and alloys*, 2nd ed. (Chapman & Hall, London, 1992).
59. E. L. Marcon, UFRGS, 1997.
60. P. W. Voorhees, *Journal of Statistical Physics* **38** (1-2), 231-252 (1985).
61. J. H. Yao, K. R. Elder, H. Guo and M. Grant, *Physical Review B* **47** (21), 14110-14125 (1993).
62. I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **19** (1-2), 35-50 (1961).
63. M. Marder, *Physical Review A* **36** (2), 858-874 (1987).
64. J. M. J. Lopes, *Nanoestruturas luminescentes de Ge e Sn em camadas de SiO₂ implantadas*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
65. J. X. Mei, Y. J. Rui, Z. Y. Ma, J. Xu, D. Zhu, L. Yang, X. Li, W. Li, X. F. Huang and K. J. Chen, *Solid State Communications* **131** (11), 701-705 (2004).
66. P. G. Han, Z. Y. Ma, Z. B. Wang and X. Zhang, *Nanotechnology* **19** (32) (2008).
67. U. S. Sias, *Estudo da influência da temperatura de implantação na fotoluminescência de nanocristais de silício*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
68. M. L. Cohen and J. Chelikowsky, *Electronic structure and optical properties of semiconductors*, 2nd Ed. ed. (Springer-Verlag, Berlin, 1989).
69. A. D. Lan, B. X. Liu and X. D. Bai, *Journal of Applied Physics* **82** (10), 5144-5147 (1997).
70. C. W. White, J. D. Budai, S. P. Withrow, J. G. Zhu, E. Sonder, R. A. Zuhr, A. Meldrum, D. M. Hembree, D. O. Henderson and S. Praver, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **141** (1-4), 228-240 (1998).
71. Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto and Y. Maeda, *Applied Physics Letters* **61** (18), 2187-2189 (1992).
72. T. Kanashima, M. Okuyama and Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 1448-1452 (1997).
73. S. P. McGlynn, T. Azumi and M. Kinoshita, *Molecular spectroscopy of the triplet state*. (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1969).
74. R. Tohmon, Y. Shimogaichi, H. Mizuno, Y. Ohki, K. Nagasawa and Y. Hama, *Physical Review Letters* **62** (12), 1388-1391 (1989).
75. L. S. Liao, X. M. Bao, X. Q. Zheng, N. S. Li and N. B. Min, *Applied Physics Letters* **68** (6), 850-852 (1996).
76. D. L. Griscom, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi-Journal of the Ceramic Society of Japan* **99** (10), 923-942 (1991).
77. C. D. Marshall, J. A. Speth and S. A. Payne, *Journal of Non-Crystalline Solids* **212** (1), 59-73 (1997).
78. J. Rubio, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **52** (1), 101-174 (1991).
79. P. Dorenbos, *Journal of Luminescence* **91** (1-2), 91-106 (2000).
80. P. Dorenbos, *Journal of Luminescence* **91** (3-4), 155-176 (2000).
81. P. Dorenbos, *Journal of Luminescence* **104** (4), 239-260 (2003).
82. S. Cotton, (Macmillan, Basingstoke, 1991).
83. M. Fujii, O. Mamezaki, S. Hayashi and K. Yamamoto, *Journal of Applied Physics* **83** (3), 1507-1512 (1998).
84. L. Rebohle, J. von Borany, H. Frob, T. Gebel, M. Helm and W. Skorupa, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **188**, 28-35 (2002).
85. L. Rebohle, T. Gebel, J. von Borany, H. Frob, D. Borchert and W. Skorupa, *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* **19** (1-2), 373-376 (2002).
86. M. A. Lampert and P. Mark, *Current Injection in Solids*. (Academic Press, New York, 1970).
87. E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) physics and technology*. (John Wiley, New York, 1982).
88. S. K. Ghandhi, *VLSI fabrication principles: Silicon and Gallium Arsenide*. (John Wiley, New York, 1983).

89. L. C. Feldman, in *Fundamental aspects of silicon oxidation*, edited by Y. J. Chabal (Springer-Verlag, Berlin, 2001), Vol. 46, pp. 1-11.
90. H. R. Koenig and L. I. Maissel, *Ibm Journal of Research and Development* **14** (2), 168-& (1970).
91. A. C. Stephen, *The science and engineering of microelectronic fabrication*. (Oxford University Press, New York, 2001).
92. J. K. Hirvonen, *Treatise on materials science and technology*. (Academic Press, New York, 1980).
93. J. Lindhard and M. Scharff, *Physical Review* **124** (1), 128+ (1961).
94. D. G. Ashworth and et al., *Journal of Physics D: Applied Physics* **24** (8), 1376 (1991).
95. J. F. Ziegler, M. D. Ziegler and J. P. Biersack, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **268** (11-12), 1818-1823 (2010).
96. E. P. Eernisse and C. B. Norris, *Journal of Applied Physics* **45** (12), 5196-5205 (1974).
97. J. M. Sun, L. Rebohle, S. Prucnal, M. Helm and W. Skorupa, *Applied Physics Letters* **92** (7), 3 (2008).
98. W.-K. Chu, J. W. Mayer and M.-A. Nicolet, *Backscattering spectrometry*. (Academic Press, New York ;, 1978).
99. J. Lehmann, Diploma Thesis, Technischen Universität Dresden, 2009.
100. U. S. Sias, M. Behar, H. Boudinov and E. C. Moreira, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **257**, 6-10 (2007).
101. J. Y. Zhang, X. M. Bao, Y. H. Ye and X. L. Tan, *Applied Physics Letters* **73** (13), 1790-1792 (1998).
102. M. Backman, F. Djurabekova, O. H. Pakarinen, K. Nordlund, L. L. Araujo and M. C. Ridgway, *Physical Review B* **80** (14), 12 (2009).
103. F. Djurabekova, M. Backman, O. H. Pakarinen, K. Nordlund, L. L. Araujo and M. C. Ridgway, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **267** (8-9), 1235-1238 (2009).
104. H. Schmidt, U. Geckle and M. Bruns, *Physical Review B* **74** (4) (2006).
105. D. Pacifici, E. C. Moreira, G. Franzo, V. Martorino, F. Priolo and F. Iacona, *Physical Review B* **65** (14) (2002).
106. L. Rebohle, J. Lehmann, S. Prucnal, A. Kanjilal, A. Nazarov, I. Tyagulskii, W. Skorupa and M. Helm, *Applied Physics Letters* **93** (7) (2008).
107. L. Rebohle, J. Lehmann, A. Kanjilal, S. Prucnal, A. Nazarov, I. Tyagulskii, W. Skorupa and M. Helm, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **267** (8-9), 1324-1327 (2009).
108. F. Kremer, J. M. J. Lopes, F. C. Zawislak and P. F. P. Fichtner, *Applied Physics Letters* **91** (8) (2007).
109. F. P. Luce, F. Kremer, S. Reboh, Z. E. Fabrim, D. F. Sanchez, F. C. Zawislak and P. F. P. Fichtner, *Journal of Applied Physics* **109** (1) (2011).
110. H. Amekura, A. Eckau, R. Carius and C. Buchal, *Journal of Applied Physics* **84** (7), 3867-3871 (1998).
111. P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane and D. Brumhead, *Journal of Physics-Condensed Matter* **5** (7), L91-L98 (1993).
112. S. Buddhudu, M. Morita, H. X. Zhang, C. H. Kam, Y. L. Lam, Y. Zhou, T. K. S. Wong, Y. C. Chan, B. S. Ooi, S. L. Ng and W. X. Que, in *Design, Fabrication and Characterization of Photonic Devices*, edited by M. C. S. J. C. S. F. Osinski (1999), Vol. 3896, pp. 459-465.
113. S. Buddhudu, M. Morita, S. Murakami and D. Rau, *Journal of Luminescence* **83-4**, 199-203 (1999).
114. D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona and L. Dal Negro, *Physical Review B* **67** (24) (2003).
115. M. Morita, S. Buddhudu, D. Rau and S. Murakami, *Optical Spectra and Chemical Bonding in Transition Metal Complexes* **107**, 115-143 (2004).
116. F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa and A. Carnera, *Physical Review B* **57** (8), 4443-4455 (1998).
117. M. Morita, D. Rau and T. Kai, *Journal of Luminescence* **100** (1-4), 97-106 (2002).
118. K. K. Pukhov, *Fizika Tverdogo Tela* **31** (9), 144-147 (1989).
119. G. Franzo, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Priolo and F. Iacona, *Applied Physics Letters* **76** (16), 2167-2169 (2000).
120. F. Priolo, G. Franzo, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona and A. Irrera, *Journal of Applied Physics* **89** (1), 264-272 (2001).

121. F. Iacona, D. Pacifici, A. Irrera, M. Miritello, G. Franzo, F. Priolo, D. Sanfilippo, G. Di Stefano and P. G. Fallica, *Applied Physics Letters* **81** (17), 3242-3244 (2002).
122. G. Franzo, S. Boninelli, D. Pacifici, F. Priolo, F. Iacona and C. Bongiorno, *Applied Physics Letters* **82** (22), 3871-3873 (2003).
123. M. Wojdak, M. Klik, M. Forcales, O. B. Gusev, T. Gregorkiewicz, D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo and F. Iacona, *Physical Review B* **69** (23) (2004).
124. U. S. Sias, M. Behar and E. C. Moreira, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **266** (12-13), 3125-3128 (2008).

Apêndice A

Artigos Publicados

1. F. L. Bregolin, M. Behar and U. S. Sias, *Journal of Luminescence* **132** (6), 1339-1344 (2012).
2. F. L. Bregolin, M. Behar and U. S. Sias, E. C. Moreira, *Journal of Luminescence* **131** (11), 2377-2381 (2011).
3. F. L. Bregolin, M. Behar, U. S. Sias, S. Reboh, J. Lehmann, L. Rebohle and W. Skorupa, *Journal of Applied Physics* **106** (10), 106103 (2009).
4. F. L. Bregolin, M. Behar, U. S. Sias and E. C. Moreira, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **267** (8-9), 1321-1323 (2009).
5. F. L. Bregolin, M. Behar, U. S. Sias and E. C. Moreira, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **267** (8-9), 1314-1316 (2009).