

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

GUILHERME SOMBRIO

**Foto e eletroluminescência de filmes de nitreto de silício não estequiométrico depositados por *sputtering* reativo**

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Microeletrônica.

Orientador: Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov  
Co-orientador: Dr. Paulo Licenio Franzen

Porto Alegre  
2016

## CIP – CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Sombrio, Guilherme

Foto e eletroluminescência de filmes de nitreto de silício não estequiométricos depositados por *sputtering* reativo / Guilherme Sombrio. – 2016.

Orientador: Henri Ivanov Boudinov; Co-orientador: Paulo Licenio Franzen.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica. Porto Alegre, BR – RS, 2016.

1.Fotoluminescência e Eletroluminescência. 2.Sputtering reativo  
3.Foto e eletroluminescência de filmes de nitreto de silício não estequiométricos depositados por *sputtering* reativo. I. Boudinov, Henri I. II. Franzen, Paulo L. III. Foto e eletroluminescência de filmes de nitreto de silício não estequiométricos depositados por *sputtering* reativo.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Prof. Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Prof. Rui Vicente Oppermann

Pró-Reitor de Pós-Graduação: Prof. Vladimir Pinheiro do Nascimento

Diretor do Instituto de Física: Prof. Marcia C. Barbosa

Coordenador do PGMICRO: Prof. Fernanda Gusmão de Lima Kastensmidt

Bibliotecária-Chefe do Instituto de Informática: Beatriz Regina Bastos Haro

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Renato Sombrio e Helena das Neves Costa Sombrio, pelo o apoio e dedicação incondicional que forneceram condições para que eu desenvolvesse este trabalho.

Agradeço a minha esposa Caroline Inês Lisevski Sombrio por motivar o meu aprimoramento pessoal e profissional além de ter paciência para suportar o meu mau humor matinal diário.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov e co-orientador Dr. Paulo Licênio Franzen pela amizade e pelos ensinamentos que ajudaram a construir o senso crítico-científico.

Agradeço ao Prof. Dr. Sérgio Mendes pelo acolhimento e amizade durante tempo em que estive em Louisville e por mostrar um modo diferente de fazer ciência.

Aos Prof. Dr. Marcelo Barbalho, Dr. Roberto Reis, Prof. Dr. Rogério Maltez, Ludmar Matos, Dr. Paulo Soave, Frâncio Rodrigues e Denise Puglia pela colaboração nas caracterizações das amostras deste trabalho.

Aos colegas e amigos de laboratório Paulo, Frâncio, Ivan, Eliasibe, Daniel Baptista, Louise, Vanessa, Éder, Ludmar, Antônio, Matheus Adam, Matheus Dalponte, Giovanni, Palmieri, Denise, Roberto, Laura, Ana Pick, Gabriel, André, Fábio, Júnior, Eduardo, Sabrina, Leandro que compartilharam momentos de descontração durante o período de doutoramento.

For my friends Iná, Chico, Monica, Jafar, Aymen, Rajat, Noam, Will, Robby and Nazeer for the excellent to spent time together in Louisville.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, University of Louisville e Berkley University.

Ao Laboratório de Microeletrônica, Laboratório de Implantação Iônica, Laboratório de Óptica e Laser, Laboratório de Conformação Nanométrica e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

Às agências de fomento Propesq, CAPES e ao CNPq.

A todos os que contribuíram com essa tese de forma direta ou indiretamente.

## RESUMO

Filmes finos de nitreto de silício com excesso de nitrogênio foram depositados sobre silício por *sputtering* reativo para obter estruturas emissoras de luz. As amostras foram modificadas por implantação iônica para verificar a influência dos dopantes arsênio (As) e boro (B) nos espectros de fotoluminescência (PL). As medidas de PL foram realizadas na faixa de temperatura entre 15-300 K e apresentaram uma emissão entre os comprimentos de onda 370-870 nm. Os dopantes introduziram uma emissão em 725 nm na banda de emissão, principalmente as dopadas com As. Foram realizadas medidas de microscopias para verificar a presença de nanoestruturas assim como a distribuição dos dopantes no material. As imagens de microscopias confirmaram a presença de nanocristais de nitreto de silício nas fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  e identificaram a presença do dopante B nas fases cristalinas. O modelo de condução de Pool-Frenkel domina o transporte de portadores, indicando que a condução ocorre pelos níveis intrabandas, característica que definiu o modo que as recombinações radiativas ocorreram. As medidas de eletroluminescência (EL) apresentaram uma emissão centrada nos comprimentos de onda 760 e 880 nm (polarização negativa) e 1010 nm (polarização positiva) revelando diferenças significativas quando comparadas com as medidas de PL. Essa diferença está associada à maneira como os elétrons populam os níveis intrabanda (excitação óptica para PL e elétrica para EL) que resulta em recombinações radiativas em diferentes comprimentos de ondas. A intensidade dos espectros de EL manifestou uma dependência quase linear com a densidade de corrente para ambas as polarizações. As medidas de EL em campos alternados exibiram um espectro de emissão composto pela soma das bandas obtidas separadamente em cada uma das polarizações. Medidas de EL em diferentes temperaturas (50-300 K) foram realizadas para investigar a influência da temperatura nos processos de recombinação radiativa. A intensidade exibiu uma redução com o aumento da temperatura, devido ao aumento do acoplamento elétron-fônon.

**Palavras-chave:** Fotoluminescência. Eletroluminescência. Nitreto de silício. *Sputtering* reativo.

**Photo and electroluminescence from non-stoichiometric silicon nitride deposited  
by reactive sputtering**

**ABSTRACT**

Silicon nitride with excess of nitrogen thin films were deposited on silicon substrate by reactive sputtering in order to obtain light emitting structures. Samples were modified by ion implantation of arsenic (As) and boron (B) to ascertain dopant leverage at photoluminescence (PL) spectra. PL measurements were performed at temperature ranging from 15 K up to 300 K and showed a band emission between wavelength 370 and 870 nm. An emission centered at 725 nm was observed in doped samples; especially in the presence of As. Microscope images showed crystalline structures of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and confirmed boron dopant in nanocrystalline structures. Pool-Frenkel conduction model dominates electron transport in non-stoichiometric silicon nitride films due to intraband levels, phenomenon that has a huge contribution to electroluminescence (EL) emission. EL signals were composed by two peaks centered at 760 and 880 nm (negative bias – EL-N) and one peak at 1010 nm (positive bias – EL-P). Differences between PL and EL spectra exhibit a clear dependence on the mode of excitation (photo and current source) on radiative recombination process. EL intensity had almost a linear increase with current density for both polarizations. EL measurements under AC voltage were composed by a superposition of the signals from EL-N and EL-P signals. Photo and electroluminescence measurements were collected at different temperatures (50 to 300 K) in order to investigate the temperature influence on the radiative recombination. The EL intensity was decreasing with temperature increasing, due to electron-phonon interactions.

**Keywords:** Photoluminescence. Electroluminescence. Silicon nitride. Reactive sputtering.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Diagrama de bandas do silício expresso em energia (eV) em função do vetor de onda do elétron. A largura da banda proibida é representada por  $E_g$ . Os sinais (+) e (-) simbolizam as lacunas na banda de valência e os elétrons na banda de condução, respectivamente. Adaptado de [2]. ..... 19
- Figura 2:** (a) Recombinação de um par e-h em um semiconductor de banda direta. Nesse tipo de semiconductor somente a emissão de um fóton é necessária para satisfazer a conservação de energia e de *momentum*. Isso torna mais provável a emissão radiativa. (b) Recombinação em um semiconductor de banda indireta. Nesse caso há a necessidade de ter ao menos um fônon envolvido no processo de recombinação para satisfazer a conservação de *momentum*. Isso diminui a probabilidade de emissão de fótons. Figura extraída de [17]. ..... 20
- Figura 3:** Representação de um poço quântico e os níveis de energias resultantes do confinamento de pares e-h. .... 22
- Figura 4:** Cálculo da energia de *gap* óptico para os nanocristais de silício incorporados em matriz de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em função do diâmetro D da nanopartícula. Os pontos pretos são os resultados experimentais. Imagem adaptada de [6]. ..... 22
- Figura 5:** Diagrama de energia das bandas em função da distância e da densidade de estados do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com excesso de silício. Podemos observar que a única transição possível ocorre para os defeitos  $\equiv\text{Si}^0$  ..... 23
- Figura 6:** (a) Espectros de fluorescência de nitreto de silício amorfo (58,46% de Si; 37,73% de N, 2,40% de O, 1,20% de C e 0,22% de H) excitados com o comprimento de onda de 250 nm como depositados, recozidos em 400 °C e em 1000 °C e (b) transições energéticas possíveis, supondo que a energia da banda proibida seja 5,6 eV quando excitadas pelos comprimentos de onda de 250 ou 350 nm. Figuras adaptadas de [38]. 24
- Figura 7:** Espectro de fotoluminescência suavizado de nitreto rico em silício depositado por PECVD (a) como depositado e (b) tratado termicamente à temperatura de 1100 °C, ambos excitados com a linha de 325 nm do laser de He-Cd. Os espectros são compostos por duas bandas distintas, localizadas aproximadamente em 410 e 520 nm. Adaptado de [39]. ..... 25
- Figura 8:** Espectros de fotoluminescência de SRN. As amostras (a), (b) e (c) foram depositadas por *sputtering* reativo variando as concentrações dos gases utilizados na composição do plasma [27]. Em (d) é mostrado o espectro de PL de filmes de SRN depositados por PECVD usando como precursores uma mistura de  $\text{SiH}_4$  e  $\text{NH}_3$  [43]. O sinal de fotoluminescência foi obtido de SRN depositados por (e) *low pressure chemical vapor deposition* (LPCVD) [45] e (f) implantação iônica [46]. ..... 27
- Figura 9:** (a) Esquema de um dispositivo EL depositado por RPECVD com os contatos de ZnO:Al e (b) diagrama de bandas de um dispositivo polarizado diretamente com tensão suficiente para apresentar EL [47]. ..... 29
- Figura 10:** Espectro de EL de filmes de  $\text{SiN}_x$ :Cl com nanocristais de silício quando a tensão aplicada esta na faixa entre 5 até 15 V com passos de 1 V [47]. ..... 29
- Figura 11:** Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado para medir espectros de PL. .... 34

- Figura 12:** Espectro de PL de uma amostra de nitreto de silício (linha preta sólida) em comparação com a absorbância do filtro (linha pontilhada vermelha) utilizado para realizar medidas [58]. ..... 34
- Figura 13:** Curvas de eficiência para (a) CCD 256BR UV, grade de difração de 300 e de 1200 gr/mm (*grooves*/milímetro), curva preta, vermelha e azul respectivamente e (b) para a combinação da CCD com as grades de 300 e 1200 gr/mm, curvas laranja e verde respectivamente. .... 35
- Figura 14:** Arranjo experimental da medida em temperatura variável..... 36
- Figura 15:** Montagem experimental para medidas de eletroluminescência em (a) temperatura ambiente e (b) variável. .... 37
- Figura 16:** Arranjo experimental para medidas de tempo de vida. .... 40
- Figura 17:** Perfil de implantação para íons de As (190 eV) e B (30 keV) em amostras de SN simuladas com o SRIM [59]. ..... 42
- Figura 18:** Preparação de amostras para medidas de TEM (*plan-view*)..... 43
- Figura 19:** Arranjo experimental utilizado para determinar as dimensões do feixe. Em (a) é mostrado o parafuso fixado no motor de passo, a fenda e o feixe do laser. O feixe permanece imóvel incidindo no centro do cabeçote do medidor enquanto a abertura se movimenta na horizontal, como mostrado em (b)..... 44
- Figura 20:** Perfil gaussiano dos spots do laser de UV-laser. O perfil é composto por duas gaussianas que possui FWHM de 0,94 e 0,87 mm. .... 44
- Figura 21:** Espectro de RBS da amostra SN03, círculos vermelhos, e a simulação dos resultados obtidos pelo software SIMRNA representada pela linha azul [63]...... 45
- Figura 22:** Imagens de campo escuro das amostras SN03AsB e SN03B juntamente com os padrões de difração. Os padrões de difração confirmam a presença de nanocristais de nitreto de silício nas fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . A amostra SN03AsB não apresenta a fase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.46
- Figura 23:** Espectro de EELS na região de plasmons, perda até 50 eV, mostrados em (a) para filme de óxido de silício rico em silício, (b) SN03As, (c) SN03AsB e (d) SN03B. Em (e) e (f) são mostrados os sinais característicos dos nanocristais de nitreto em 115 eV e do B em 210 eV além do pico em 130 eV referente ao sinal do nitreto de silício amorfo para a amostra SN03AsB. .... 47
- Figura 24:** Espectros de PL medidos em temperatura variável da amostra SN03. Em (a) são mostrados os espectros em diferentes temperaturas (entre 15 e 300 K) enquanto em (b) um exemplo da deconvolução em gaussianas feita para o espectro medido em 100 K. Em (c) são mostrados a intensidade (em área) de cada pico em função da temperatura.49
- Figura 25:** Espectros de PL medidos em temperatura variável da amostra SN03As. Em (a) são mostrados os espectros em diferentes temperaturas (entre 15 e 300 K) enquanto em (b) é mostrado um exemplo da deconvolução em gaussianas feita para o espectro medido em 100 K. Em (c) são mostrados a intensidade (em área) de cada pico em função da temperatura. .... 50
- Figura 26:** Espectros de PL medidos em temperatura variável da amostra SN03B. Em (a) são mostrados os espectros em diferentes temperaturas (entre 15 e 300 K) enquanto em (b) mostra um exemplo da deconvolução em gaussianas feita para o espectro medido em 100 K. Em (c) são mostrados a intensidade (em área) de cada pico em função da temperatura. .... 51

- Figura 27:** Espectros de PL medidos em temperatura variável da amostra SN03AsB. Em (a) são mostrados os espectros em diferentes temperaturas (entre 15 e 300 K) enquanto em (b) mostra um exemplo da deconvolução em gaussianas feita para o espectro medido em 100 K. Em (b) são mostrados a intensidade (em área) de cada pico em função da temperatura..... 52
- Figura 28:** Em (a) é mostrado o primeiro modelo do dispositivo, em (b) mostra a imagem do filme de SN20 após o tratamento térmico em 1100 °C. Estrutura adequada para os dispositivos eletroluminescentes é mostrada em (c). ..... 55
- Figura 29:** Espectro de RBS da amostra SN40\_16. .... 57
- Figura 30:** Curvas de dispersão de Cauchy obtidas para os filmes de SN. .... 59
- Figura 31:** Comparação do índice de refração das amostras de SN recozidas nas temperaturas de 500 °C e 1000 °C..... 59
- Figura 32:** Espectros de RBS de uma amostra de nitreto de silício como depositada. Foi utilizado um plasma composto por 99% de Ar e 1% de nitrogênio ajustados a uma pressão total de 6,7 mTorr. Foi possível identificar um sinal considerável devido à presença de Ar nos filmes. Característica que pode alterar as propriedades ópticas..... 60
- Figura 33:** Medidas da densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para as amostras SN03, 40 e 60 recozidas a 1000 °C e medidas a 100 °C com as simulações dos modelos de condução adequados (Pool-Frenkel). Em (a) são mostrados as curvas com a polarização negativa e em (b) positiva..... 61
- Figura 34:** Espectros de fotoluminescência da amostra SN40\_56. .... 62
- Figura 35:** Intensidade da luz para (a) amostra SN40\_56 para 450 nm e (b) pulso de excitação de comprimento de onda de 355 nm. Os tempos de decaimento da excitação e da PL são muito próximos impossibilitando a determinação de tempo de vida dos portadores em filmes de nitreto de silício não estequiométricos..... 62
- Figura 36:** Em (a) é mostrado o espectro de PL da amostra SN03\_13. Enquanto em (b) são mostrados os espectros de eletroluminescência do dispositivo SN03\_13 para diferentes tensões aplicadas. Os espectros possuem uma banda de emissão composta por dois picos centrados em 757 e 879 nm. A intensidade apresenta saturação quando a tensão aplicada é maior ou igual a  $\sim 1,01 \text{ MV.cm}^{-1}$  (13 V). .... 63
- Figura 37:** Espectros de eletroluminescência para os dispositivos (a) SN30\_13 e (b) SN30\_16. Os espectros apresentaram uma banda de emissão similar ao do dispositivo SN03\_13. .... 64
- Figura 38:** Espectros de eletroluminescência para os dispositivos (a) SN35\_13 e (b) SN35\_16. A banda de emissão para essas amostras esta na faixa entre 500 e 1000 nm. As bandas que compõem os espectros estão centradas em 757 e 879 nm apresentando um crescimento desproporcional para a amostra SN35\_13. A campo elétrico limiar foi de  $0,55 \text{ MV.cm}^{-1}$  (8 V) para SN35\_13 e  $0,49 \text{ MV.cm}^{-1}$  (7 V) para SN35\_16. .... 65
- Figura 39:** Espectros de EL para os dispositivos (a) SN40\_13 e (b) SN40\_16. A banda de emissão é composta por dois picos centrados em 757 e 879 nm. A tensão limiar de operação é em torno de 9 V ( $0,60 \text{ MV.cm}^{-1}$ ) e 8 V ( $0,54 \text{ MV.cm}^{-1}$ ) para as amostras SN40\_13 e SN40\_16, respectivamente. .... 66

- Figura 40:** Dependência da densidade de corrente e da eletroluminescência em função do campo elétrico. A intensidade de EL e a densidade de corrente aumentam exponencialmente com o campo elétrico. Esse efeito mostra que há uma correspondência linear entre a emissão de luz e a densidade de corrente. .... 67
- Figura 41:** Intensidade de EL em função da densidade de corrente (**J**). .... 67
- Figura 42:** Medidas de EL em polarização negativa e positiva, adquiridas em diversas correntes para as amostras (a) SN03\_56 e (b) SN03\_16. .... 68
- Figura 43:** Medidas de EL em polarização negativa e positiva adquirida em diversas correntes para as amostras (a) SN40\_56 e (b) SN40\_16. A amostra SN40\_16 apresentou um comportamento atípico devido à queda de intensidade após atingir a corrente de 30 mA além de não emitir a banda de emissão centrada em ~1010 nm. Isso indica que este filme sofreu degradação com a passagem de corrente. .... 69
- Figura 44:** Medidas de EL em polarização negativa e positiva adquirida em diversas correntes para as amostras (a) SN60\_56 e (b) SN60\_16. A amostra SN60\_56 degradou com a passagem de corrente que resultou na falta do espectro de EL para correntes acima de 30 mA. .... 69
- Figura 45:** Comparação entre a intensidade de EL normalizada em função da densidade de para as polarizações (a) negativas e (b) positivas. .... 70
- Figura 46:** Em (a) são mostradas as medidas de EL em campo elétrico alternado para a amostra SN03\_16 mantendo a frequência em 100 kHz. Os espectros possuem uma banda de emissão entre 500 e 1100 nm com picos centrados no comprimento de onda 755, 870 e 1000 nm. Em (b) mostra como a intensidade varia com o campo elétrico aplicado. .... 71
- Figura 47:** Medida de EL em campos elétricos alternados ( $E = 825 \text{ kV.cm}^{-1}$ ) medidos em diferentes, frequências para a amostra SN03\_16. .... 71
- Figura 48:** Comparação entre os espectros de EL obtidos em campos contínuos (correntes  $\pm 20 \text{ mA}$ ) em campos alternados ( $E = 730 \text{ kV.cm}^{-1}$  em 100 kHz) para a amostra SN03\_16. .... 72
- Figura 49:** Espectros de fotoluminescência e eletroluminescência para a amostra SN03\_16. A curva em preto mostra o sinal proveniente da excitação óptica obtida com um laser de comprimento de onda de 266 nm com a irradiância ajustada para  $0,33 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Os espectros de EL foram obtidos em polarizações diferentes (vermelho para tensão negativa no ITO e azul para positiva) com a corrente fixada em 40 mA. .... 73
- Figura 50:** Diagrama de bandas para um filme de nitreto de silício de espessura de 100 nm sanduichado entre um contato de ITO e um substrato de silício tipo n seguindo as especificações descritas pelo fabricante simulada com o auxílio do *Band Diagram Program* [88]. Os níveis 1, 2, 3 e 4 foram introduzidos artificialmente com base em dados da literatura [35,81,82]. Nesta simulação é mostrado o diagrama de bandas com a função trabalho do ITO segundo a literatura [51] na condição de banda plana. .... 74
- Figura 51:** Diagrama de bandas para um filme de nitreto de silício considerando o valor de 3,5 eV para a função trabalho do ITO em condição de banda. Os níveis 1, 2, 3 e 4 foram introduzidos artificialmente com base em dados da literatura [35,81,82]. .... 75

**Figura 52:** Curva C-V para a amostra SN03\_16 para os contatos de ITO (círculos vermelhos) e alumínio (círculos azuis). Esses resultados indicam que o ITO possui a função trabalho menor que a do alumínio, pois a curva de capacitância com os contatos de ITO esta deslocada para a esquerda quando comparada com a do alumínio..... 76

**Figura 53:** Espectros de EL da amostra SN40\_16 obtidos em diversas temperaturas (50–300 K) para a tensão aplicada de 4 V ( $0,72 \text{ MV.cm}^{-1}$ ). A banda de emissão é composta por dois picos (743 e 883 nm) que englobam a faixa de comprimento de onda 500 até 1000 nm. .... 77

**Figura 54:** Em (a) são mostradas as intensidades de EL e densidade de corrente em função da temperatura para a amostra SN40\_16. (b) Intensidade de EL normalizada pela corrente para cada temperatura..... 78

**Figura 55:** Em (a) são mostrados os espectros de PL medidos em diferentes temperaturas para a amostra SN03 enquanto que em (b) é mostrado a dependência da intensidade de EL integrada em função da temperatura..... 78

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Parâmetros utilizados para implantar os dopantes. A profundidade de implantação foi de 82 nm e 78 nm para o As e B, respectivamente, enquanto a dispersão permaneceu em torno de 60 nm para ambas obtidos por simulação SRIM [59]..... 42
- Tabela 2:** Picos extraídos da deconvolução dos dados experimentais medidos por PL para as amostras implantadas e sua correspondência com as transições possíveis [35]. O símbolo O representa a transições presentes nos espectros enquanto que o X representa a ausência..... 53
- Tabela 3:** Parâmetros de deposição. As amostras foram depositadas a uma pressão constante de 6,7 mTor (0,89 Pa) e a fonte foi ajustada para 1 kW de potência. .... 54
- Tabela 4:** Parâmetros dos tratamentos térmicos feitos atmosfera de *forming gas*. ..... 55
- Tabela 5:** Dados de espessura e composição dos filmes SN que compõem os dispositivos eletroluminescentes comparados com o nitreto de silício estequiométrico. Um exemplo de espectro de RBS junto com a simulação dos dados experimentais é mostrado na Figura 29. A incerteza da medida de RBS é de aproximadamente 3%. .... 56
- Tabela 6:** Espessuras obtidas através da medida de elipsometria espectral ( $t_{\text{elipso}}$ ) para os filmes finos de SN comparadas com as espessuras obtidas por RBS ( $t_{\text{RBS}}$ ). O erro percentual (Erro) é mostrado para cada amostra. .... 57
- Tabela 7:** Parâmetros usados para simulação do modelo de condução para os filmes de nitreto de silício. .... 61
- Tabela 8:** Parâmetros usados para a simulação do diagrama de bandas em condição de banda plana. .... 74

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

BF	<i>Bright Field</i>
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>
CI	Circuito integrado
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
CMOS	<i>Complementary Metal Oxide Semiconductor</i>
Medida C-V	Medida da capacitância em função da tensão
Medida I-V	Medida da corrente em função da tensão
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
CW	<i>Continuous Wavelength</i>
D	Diâmetro da nanopartícula
DC	<i>Direct Current</i>
DF	<i>Dark Field</i>
DG	<i>Diffraction Grating</i>
EL	Eletroluminescência
EL-AC	Eletroluminescência em corrente alternada
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
EL-N	Eletroluminescência em polarização negativa
EL-P	Eletroluminescência em polarização positiva
ESR	<i>Electron Spin Resonance</i>
FG	<i>Forming Gas</i>
FWHM	<i>Full Width Half Maximum</i>
HG	<i>Harmonic Generator</i>
LPCVD	<i>Low Pressure Chemical Vapor Deposition</i>
MCA	<i>Multichannel Analyser</i>
MOS	<i>Metal Oxide Semiconductor</i>
Pd	Padrão de difração
PD	<i>Plasmon Deposition</i>
PECVD	<i>Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
PF	Pool-Frenkel
PID	Proporcional integral derivativo
PL	Fotoluminescência
QCE	<i>Quantum Confinement Effect</i>

R	Raio da nanopartícula
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i>
RCA	<i>Radio Corporation of America</i>
RF	<i>Radio Frequency</i>
RPECVD	<i>Remote Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
RT	<i>Room Temperature</i>
SN	Nitreto de silício não estequiométrico
SRN	<i>Silicon rich nitride</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
USB	<i>Universal Serial Bus</i>
UV	<i>Ultra-Violet</i>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>EMISSÃO DE LUZ DE NANOESTRUTURAS DE SILÍCIO</b>	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Propriedades ópticas do silício</b>	<b>19</b>
<b>2.2</b>	<b>Mecanismos de emissão de luz em nanoestruturas</b>	<b>21</b>
2.2.1	Confinamento quântico	21
2.2.2	Estados de interface em SiN <sub>x</sub>	23
<b>2.3</b>	<b>Fotoluminescência (PL) em nitreto rico em silício</b>	<b>26</b>
<b>2.4</b>	<b>Eletroluminescência (EL) em nitreto rico em silício</b>	<b>28</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>32</b>
<b>4.1</b>	<b>Limpeza RCA</b>	<b>32</b>
<b>4.2</b>	<b>Sputtering reativo</b>	<b>32</b>
<b>4.3</b>	<b>Tratamentos térmicos</b>	<b>33</b>
<b>4.4</b>	<b>Medida de fotoluminescência à temperatura ambiente</b>	<b>33</b>
<b>4.5</b>	<b>Medida de PL com temperatura variável</b>	<b>35</b>
<b>4.6</b>	<b>Medida de EL em temperatura ambiente e variável</b>	<b>36</b>
<b>4.7</b>	<b>Técnicas para caracterização elétrica</b>	<b>37</b>
<b>4.8</b>	<b>Implantação iônica</b>	<b>38</b>
<b>4.9</b>	<b>Espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS)</b>	<b>38</b>
<b>4.10</b>	<b>Microscopia eletrônica de transmissão</b>	<b>39</b>
<b>4.11</b>	<b>Elipsometria espectral</b>	<b>39</b>
<b>4.12</b>	<b>Medida de tempo de vida dos portadores excitados</b>	<b>40</b>
<b>5</b>	<b>PL DE AMOSTRAS DE SiN<sub>x</sub> IMPLANTADAS COM ARSÊNIO E BORO</b>	<b>41</b>
<b>5.1</b>	<b>Preparação das amostras</b>	<b>41</b>
5.1.1	Implantação iônica e recozimentos	41
5.1.2	Preparação das amostras para microscopia	42
<b>5.2</b>	<b>Determinação do diâmetro do feixe de laser para medida de PL</b>	<b>43</b>

<b>5.3</b>	<b>Caracterização da composição e da estrutura dos filmes</b>	<b>45</b>
<b>5.4</b>	<b>Medidas de PL com temperatura variável</b>	<b>48</b>
<b>6</b>	<b>ELETROLUMINESCÊNCIA DE FILMES DE SiN<sub>x</sub></b>	<b>54</b>
<b>6.1</b>	<b>Preparação de amostras</b>	<b>54</b>
<b>6.2</b>	<b>Caracterização preliminar dos filmes de SiN<sub>x</sub></b>	<b>56</b>
6.2.1	Análise de composição e espessura por RBS	56
6.2.2	Elipsometria espectral	57
6.2.3	Medidas de I-V	60
6.2.4	Medida de tempo de vida dos portadores	61
<b>6.3</b>	<b>Medidas de EL em função do campo elétrico aplicado</b>	<b>63</b>
<b>6.4</b>	<b>Influência da polarização nos espectros de EL</b>	<b>67</b>
<b>6.5</b>	<b>Medidas de EL em temperatura variável</b>	<b>76</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>79</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>81</b>
	<b>PUBLICAÇÕES RELACIONADAS AO ASSUNTO DA TESE</b>	<b>87</b>
	<b>OUTRAS PUBLICAÇÕES</b>	<b>89</b>

## 1 INTRODUÇÃO

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

O silício possui excelentes propriedades físicas e de processamento, além de ser encontrado em abundância na natureza. Dentre essas propriedades, pode-se citar a facilidade em obter um ótimo isolante derivado do silício, através de um procedimento simples como a oxidação térmica, formando o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). Esse isolante serve como barreira de difusão para processos de dopagem ou como máscara para implantação, favorecendo a confecção de dispositivos. Além disso, é possível realizar ataques químicos específicos a fim de obter a dissolução do  $\text{SiO}_2$ . A interface  $\text{Si/SiO}_2$  possui baixa densidade de defeitos, característica fundamental para os transistores MOS (*Metal Oxide Semiconductor*), pois o canal de condução é formado na interface isolante semicondutor [2].

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

As interconexões de metal também limitam o desempenho em um circuito integrado (CI). Durante o desenvolvimento da microeletrônica, os transistores foram se tornando cada vez menores. A previsão feita por Moore foi que a quantidade de transistores iria dobrar a cada 18 meses [3]. O número de transistores em um CI chegou a quantidade de  $1,9 \times 10^9$  em 2015 com o lançamento de processadores da Intel Core i7 Broadwell-U (comprimento de canal 14 nm). Nesse modelo, os transistores foram distribuídos em uma área de  $133 \text{ mm}^2$ . A densidade de transistores aumentou de tal forma que o número de interconexões metálicas se tornou demasiadamente grande e, conseqüentemente, promovendo perda de potência devido à dissipação térmica. A

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

O silício é um semicondutor de banda indireta e, conseqüentemente, um pobre emissor de luz, não sendo apropriado para aplicações em optoeletrônica. Apesar de existirem vários materiais do grupo III-V que são ótimos emissores de luz, sua implementação torna-se inviável, já que o custo e a complexidade das etapas de fabricação aumentam de forma considerável. O silício seria ideal para esse tipo de aplicação caso apresentasse alta eficiência em emissão de luz, pois esse material é à base da tecnologia CMOS (*complementary metal-oxide-semiconductor*) [4]. Por esse motivo, integrá-lo à optoeletrônica constitui um desafio para os pesquisadores. As propriedades ópticas do silício são modificadas quando o mesmo está na forma de nanoestruturas, as quais podem ser incorporadas em matrizes dielétricas (dióxido de silício e nitreto de silício, por exemplo), tais como pontos quânticos de silício [5,6], nanoestruturas de silício dopado com érbio [7,8] e silício poroso [9,10]. Essas estruturas são conhecidas como *low dimensional structures* e favorecem a taxa de recombinação radiativa, melhorando a emissão de luz [11]. Em trabalhos anteriores foram feitos experimentos de fotoluminescência em que foram caracterizadas amostras com nanoestruturas de silício em dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) [12–16]. Porém, uma matriz de  $\text{SiO}_2$  não permite a passagem de corrente, limitando assim a aplicação para um dispositivo eletroluminescente obtido pela síntese de nanoestruturas de Si embebidas nesse material.

O nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) possui menor banda proibida quando comparado com o dióxido de silício, tornando-o mais apropriado para aplicações em estruturas eletroluminescentes devido à facilidade em injetar portadores. Além disso, esse material possui muitos níveis dentro da banda proibida devido aos defeitos que culminam no aumento da condutividade. O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tem maior constante dielétrica quando comparada com o  $\text{SiO}_2$ , fato que culmina na redução do campo elétrico devido à diferença de potência aplicada, tornando-o apropriado para aplicações em dispositivos eletroluminescentes. O *sputtering* reativo é uma técnica de produção de filmes amplamente difundida na indústria e, por essa razão, foi escolhida para sintetizar as

amostras. Este trabalho tem como objetivo depositar filmes de nitreto de silício com o excesso de nitrogênio para aplicações em optoeletrônica. Foram testadas diferentes condições de deposição e tratamento térmico que visam encontrar propriedades elétricas e ópticas necessárias para tais aplicações.

Este texto é separado em sete capítulos principais. A Introdução (Capítulo 1) resgata alguns avanços e necessidades do desenvolvimento de tecnológico de materiais emissores de luz para a indústria de microeletrônica. O Capítulo 2 apresenta os conceitos fundamentais das propriedades ópticas do silício, os efeitos de confinamento quântico e estados de interface. Esses fatores são fundamentais para a compreensão dos fenômenos de emissão em nanoestruturas presentes em filmes de nitreto de silício. No Capítulo 3 são apresentados os objetivos gerais e específicos desta tese enquanto que o Capítulo 4 apresenta os métodos experimentais aplicados para confecção e caracterização das amostras incluindo os aspectos específicos dos equipamentos. O Capítulo 5 discute os resultados experimentais obtidos por fotoluminescência em diferentes temperaturas para as amostras implantadas com B, As e co-implantadas com As+B. São apresentados os resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS) como técnicas de análise complementares. O Capítulo 6 discute os resultados de medidas de elipsometria espectral, medidas I-V, RBS e tempo de vida que contribuirão para compreender os resultados de EL. Além disso, nesse Capítulo são mostradas as diferenças entre as medidas de PL e EL em conjunto com as medidas de C-V para esclarecer os mecanismos que resultam em transições radiativas. O Capítulo 7 reporta as conclusões baseadas nos resultados experimentais adquiridos durante a construção deste trabalho além de sugestões de etapas para dar continuidade nos experimentos.

## 2 EMISSÃO DE LUZ DE NANOESTRUTURAS DE SILÍCIO

### 2.1 Propriedades ópticas do silício

O silício é um semiconductor de banda indireta cujo diagrama de energia em função do vetor de onda dos portadores é mostrado na Figura 1. A principal característica apresentada por esse semiconductor é que o valor mínimo de energia da banda de condução é deslocado quando comparado com o valor máximo da banda de valência.

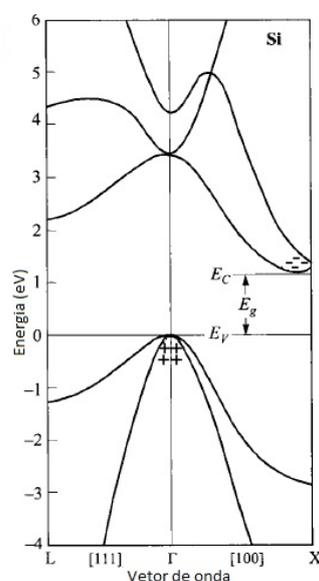


Figura 1: Diagrama de bandas do silício expresso em energia (eV) em função do vetor de onda do elétron. A largura da banda proibida é representada por  $E_g$ . Os sinais (+) e (-) simbolizam as lacunas na banda de valência e os elétrons na banda de condução, respectivamente. Adaptado de [2].

Os processos envolvidos na emissão de luz em semicondutores podem ser divididos em duas partes distintas: excitação e recombinação dos portadores. A excitação pode ser causada por fenômenos ópticos, elétricos, térmicos, etc. Nesses processos, os elétrons da banda de valência ganham energia suficiente para transpor a barreira da banda proibida, formando população fora do equilíbrio, fato necessário para que ocorra emissão radiativa. Nesse estado existem pares de elétron-lacuna (e-h) em excesso no semiconductor que se recombinam, liberando a energia e, se necessário, trocando *momentum* com a rede cristalina.

O processo de recombinação pode ocorrer de maneira radiativa, com a emissão de um fóton, ou não radiativa, sem a emissão de fóton. As leis da conservação da física devem ser respeitadas nesses processos, portanto tanto a energia quanto o *momentum* devem ser conservados. Considerando o caso mais simples, semicondutores de banda

direta, a conservação da energia e do *momentum* pode ocorrer através da emissão de fótons conforme é mostrado na Figura 2 (a). Já em semicondutores de banda indireta, a conservação da energia e do *momentum* não é satisfeita apenas com a emissão de fótons. Por essa razão, na recombinação é necessária a criação de fônons, cuja massa de repouso não é zero, e permite assim a conservação tanto da energia quanto do *momentum*, ver Figura 2 (b). A probabilidade de emissão de fótons é reduzida em semicondutores de banda indireta, pois exige a emissão de duas partículas. Conseqüentemente, os semicondutores de banda direta são os mais adequados para aplicações em dispositivos emissores de luz.

Apesar de o silício ter desvantagem (baixa taxa de recombinação radiativa) em relação aos semicondutores emissores de luz comumente utilizados na indústria (elementos do grupo III-V e II-VI), ele tem-se mostrado cada vez mais eficiente como emissor de luz quando está sob a forma de nanoestruturas [17]. Já foram reportadas nanoestruturas de silício incorporadas em matrizes de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) que chegaram a ter boa eficiência quântica (da ordem de 7 %) [18]. Também é possível confeccionar guias de onda com os nanocristais dopados com érbio [19]. O érbio presente nas guias onda emite no infravermelho ( $\sim 1,55 \mu\text{m}$ ), sendo relevante para telecomunicações. Em experimentos de emissão estimulada por fótons, já foram observados ganhos elevados, tornando-as nanoestruturas promissoras para futura aplicação em dispositivos lasers [20].

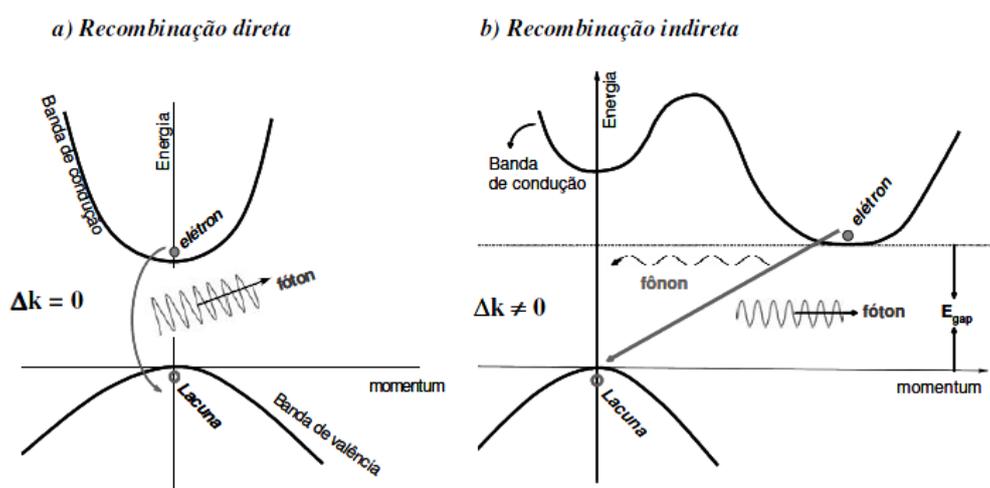


Figura 2: (a) Recombinação de um par e-h em um semiconductor de banda direta. Nesse tipo de semiconductor somente a emissão de um fóton é necessária para satisfazer a conservação de energia e de *momentum*. Isso torna mais provável a emissão radiativa. (b) Recombinação em um semiconductor de banda indireta. Nesse caso há a necessidade de ter ao menos um fônon envolvido no processo de recombinação para satisfazer a conservação de *momentum*. Isso diminui a probabilidade de emissão de fótons. Figura extraída de [17].

## 2.2 Mecanismos de emissão de luz em nanoestruturas

Uma forma de melhorar a eficiência de emissão em semicondutores de banda indireta é sintetizar nanoestruturas desses materiais incorporados em matrizes dielétricas. Os pares e-h presentes no material são confinados espacialmente nas nanoestruturas, favorecendo os processos de recombinação sem o envolvimento com fônons, o que torna mais prováveis os processos de recombinação radiativa. A interface das nanoestruturas podem gerar estados energéticos dentro da banda proibida da matriz dielétrica. Apesar da discussão desse tema na comunidade científica, ainda não se chegou a um consenso absoluto sobre qual é a origem do mecanismo fotoluminescente predominante na estrutura de nitreto rico em silício. A medida de tempo de vida dos portadores indica que a matriz em que a nanoestrutura esta envolvida modifica a natureza da transição óptica. Os tempos de vida relatados pela literatura são da ordem de microssegundos para as matrizes de SiO<sub>2</sub> [21,22] e sub-nanosegundos para Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [18,23–25]. Portanto, a origem da PL depende do material analisado, sendo que pode ser identificada de acordo com as características do espectro de emissão. Os mecanismos de emissão serão tratados mais detalhadamente nas seções 2.2.1 e 2.2.2.

### 2.2.1 Confinamento quântico

O efeito de confinamento quântico (QCE – *Quantum confinement effect*) resulta do aprisionamento espacial dos portadores (elétrons e lacunas) em materiais nanoestruturados tais como silício [26], nitreto de silício [27], óxido de zinco [28] dentre outros. A Figura 3 mostra um exemplo do diagrama de bandas de uma nanoestrutura incorporada em uma matriz dielétrica. O QCE pode ser explicado pelo princípio de incerteza de Heisenberg, que relaciona a impossibilidade de conhecer simultaneamente a posição e o *momentum* de uma partícula. Com essa configuração, o éxciton diminui consideravelmente a incerteza sobre sua posição e, conseqüentemente, a incerteza sobre o *momentum* aumenta o suficiente para permitir a transição óptica sem a necessidade do auxílio de fônons [26,29].

As dimensões das nanoestruturas determinam a energia de confinamento para uma partícula aprisionada. Essa energia possui uma dependência exponencial dada por  $R^{-2}$  para um confinamento espacial dentro de uma esfera de raio R [30], resultado extraído da solução da equação de Schroedinger para um poço de potencial

tridimensional [31]. Os trabalhos [29,32,33] comparam os dados experimentais com o modelo teórico, conforme mostrado na Figura 4, e através do ajuste dos dados experimentais com uma função  $D^{-n}$  [34], os quais apresentaram boa correlação com os dados experimentais. Neste ajuste,  $D$  representa o diâmetro da nanopartícula e  $n$  foi usado como parâmetro ajustável.

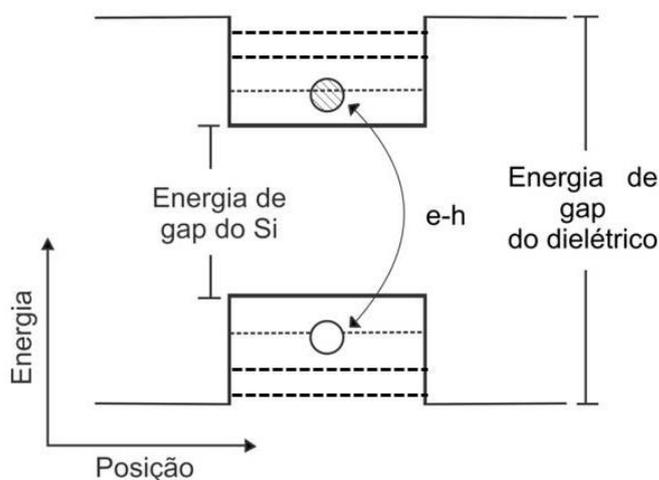


Figura 3: Representação de um poço quântico e os níveis de energias resultantes do confinamento de pares e-h.

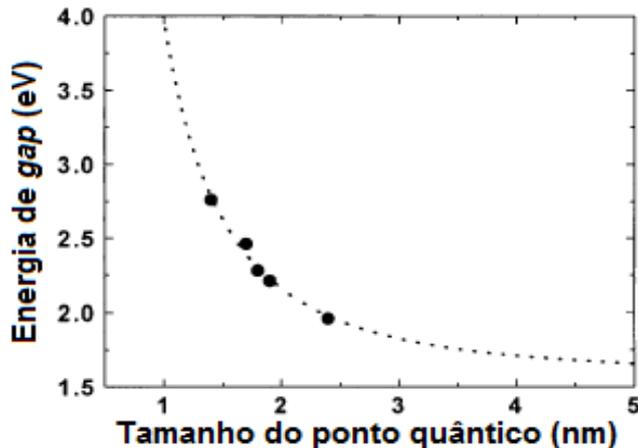


Figura 4: Cálculo da energia de *gap* óptico para os nanocristais de silício incorporados em matriz de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em função do diâmetro  $D$  da nanopartícula. Os pontos pretos são os resultados experimentais. Imagem adaptada de [6].

O confinamento quântico aumenta a probabilidade de ocorrência de transição radiativa devido à quebra da regra de conservação do *momentum* cristalino. Simultaneamente, diminui o tempo de vida dos portadores e isso evita que os éxcitons se recombinem de forma não radiativa. Portanto, a melhora da emissão de fótons resulta de uma combinação de processos que competem entre si.

## 2.2.2 Estados de interface em SiN<sub>x</sub>

Além do efeito de confinamento quântico, a emissão pode ser resultado da recombinação de níveis energéticos intrabandas. Os níveis são introduzidos por ligações químicas faltantes na interface entre a nanoestrutura de silício e a matriz de nitreto de silício. Estes defeitos aumentam a probabilidade de que ocorra a recombinação dos pares e-h emitindo fótons de energia bem definida. As transições radiativas referentes aos estados da interface do nitreto de silício já foram alvo de estudos, como mostrado em [35,36]. Nesses trabalhos, foram discutidas as possíveis configurações eletrônicas presentes nas estruturas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, tais como ≡Si, =N, ≡Si-H, =NH e ≡Si-Si≡ [35]. Cada traço representa uma ligação pendente (*dangling bond*) no silício e no nitrogênio. Em uma abordagem teórica, a densidade de estados foi calculada para cada uma dessas ligações para filmes depositados pelas técnicas de deposição química de vapor (CVD) e de deposição por plasma (PD), como mostra a Figura 5 [35]. Nesse modelo teórico, existem determinadas densidades de estados associadas às ligações pendentes em regiões com excesso de silício.

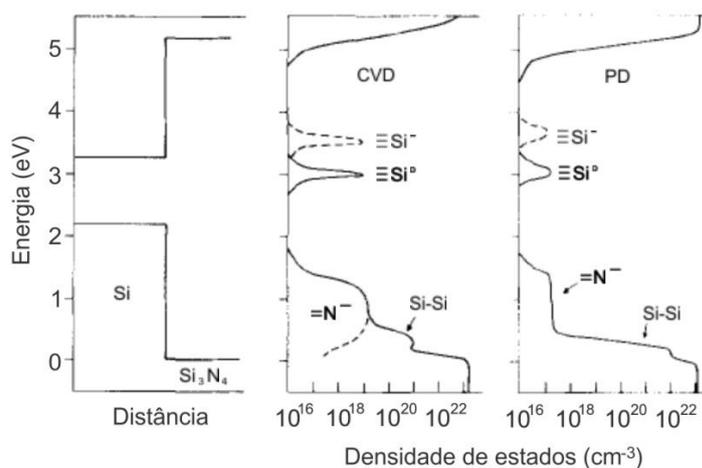


Figura 5: Diagrama de energia das bandas em função da distância e da densidade de estados do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com excesso de silício. Podemos observar que a única transição possível ocorre para os defeitos ≡Si<sup>0</sup> (~3,1 eV). Adaptado de [35].

De acordo com a Figura 5, apenas o defeito de ≡Si<sup>0</sup> (~3,1 eV) está no interior da banda proibida do silício [35]. Ou seja, para uma estrutura cristalina de silício (com energia da banda proibida em torno de 1,2 eV) presente no interior da matriz de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a única transição óptica possível seria com os defeitos de ≡Si<sup>0</sup>. Porém, a energia dos fótons emitidos pode ser alterada devido à dimensão das nanopartículas e da altura da

banda proibida. Em nanoestruturas demasiadamente pequenas (abaixo de 1,5 nm), a energia de confinamento pode ser muito alta. Por conseguinte, para excitar os portadores seria necessário um fóton de alta energia, e isso pode favorecer a emissão por estados de interface que possuam energias menores que a energia de confinamento. A largura da banda proibida pode ser reduzida de acordo com a variação de estequiometria [37] suprimindo os níveis energéticos próximos à banda de valência alterando a forma do espectro de emissão.

O espectro de fluorescência de filmes de nitreto de silício amorfo (com concentrações dos átomos de Si, N, O, C e H de 58,46%; 37,73%, 2,40%, 1,20% e 0,22% respectivamente) mostram que existem seis bandas de emissão denominadas de P<sub>1-6</sub> [38], apresentados Figura 6 (a). A intensidade de fluorescência sugere que a temperatura de tratamento térmico tem influência sobre as propriedades de PL do material. A amostra como crescida (RT) apresenta picos menos intensos que a amostra tratada a 1000 °C. Fica claro que o tratamento a que as amostras são submetidas altera os tipos de transições à que os pares e-h estão sujeitos. Os tratamentos térmicos mostraram que as transições ópticas podem tornar-se radiativas após tratamentos em determinadas temperaturas, ver Figura 6 (a).

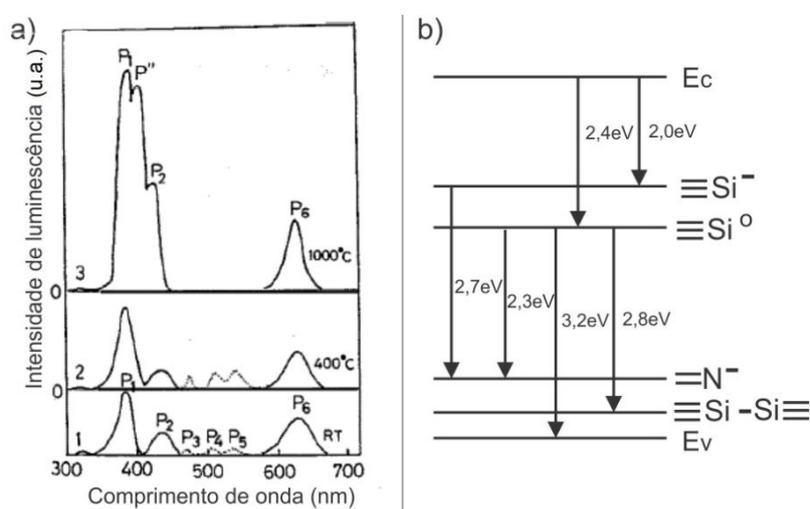


Figura 6: (a) Espectros de fluorescência de nitreto de silício amorfo (58,46% de Si; 37,73% de N, 2,40% de O, 1,20% de C e 0,22% de H) excitados com o comprimento de onda de 250 nm como depositados, recozidos em 400 °C e em 1000 °C e (b) transições energéticas possíveis, supondo que a energia da banda proibida seja 5,6 eV quando excitadas pelos comprimentos de onda de 250 ou 350 nm. Figuras adaptadas de [38].

O centro ≡Si pode ser ocupado por lacunas (≡Si<sup>0</sup>) ou elétrons (≡Si<sup>-</sup>) que introduzem níveis intrabanda de diferentes energias. O nível ≡Si<sup>0</sup> possui energia 2,4 eV abaixo da banda de condução, próximo do meio da banda proibida, como mostrado na

Figura 6 (b). Os estados  $\equiv\text{Si}^-$  estão localizados a uma energia de 2,0 eV abaixo da banda de condução, enquanto os outros defeitos estão localizados na proximidade da banda de valência. As transições observadas estão de acordo com a densidade de estados calculada por Robertson [35]. Essas transições estão representadas na Figura 6 (b) com todas as transições permitidas indicadas com as respectivas energias.

A Figura 7 mostra o espectro de PL de filmes de nitreto ricos em silício, quando excitados com comprimento de onda de 325 nm ( $\sim 3,8$  eV). Esses filmes foram obtidos por deposição química de vapor induzida por plasma (PECVD), utilizando diferentes proporções dos gases  $\text{NH}_3$  e  $\text{SiH}_4$ . Com esse método foi possível obter filmes que contêm excesso de Si, permitindo a formação de nanocristais após tratamentos térmicos. Na Figura 7, são mostrados os espectros que foram obtidos para amostras recozidas a  $1100^\circ\text{C}$  para filmes com diferentes misturas dos gases ( $\text{NH}_3:\text{SiH}_4$ ) N1 (1:1), N3 (3:1), N6 (6:1) e N10 (10:1). Conforme relatado em [39], existem mudanças nos espectros de PL após o tratamento térmico, pois os átomos de silício em excesso na matriz de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  difundem e se reestruturam, formando as nanoestruturas com os possíveis defeitos de interface.

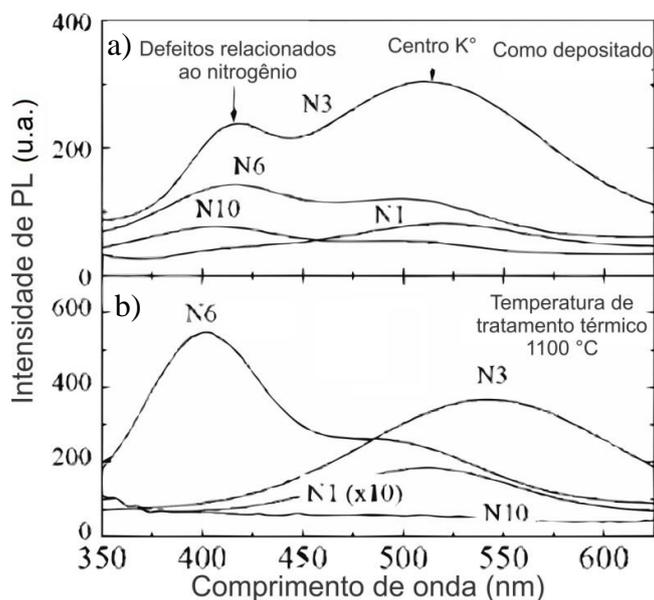


Figura 7: Espectro de fotoluminescência suavizado de nitreto rico em silício depositado por PECVD (a) como depositado e (b) tratado termicamente à temperatura de  $1100^\circ\text{C}$ , ambos excitados com a linha de 325 nm do laser de He-Cd. Os espectros são compostos por duas bandas distintas, localizadas aproximadamente em 410 e 520 nm. Adaptado de [39].

Foi possível notar diferentes bandas de emissão, na faixa de 410 nm ( $\sim 3,0$  eV), atribuída às ligações pendentes de nitrogênio, e em 520 nm (centro  $\text{K}^\circ$  de energia

~2,4 eV), atribuída às ligações pendentes do silício [40]. À medida que a concentração de silício é maior nos filmes, os picos de emissão em 520 nm tornaram-se mais pronunciados (amostras N1 e N3), enquanto em amostras que possuíam menor quantidade de silício (N6 e N10) a banda de emissão mais pronunciada foi em 410 nm devido à ligação pendente do átomo de nitrogênio, caracterizando os estados de interface.

A origem da fotoluminescência em nanoestruturas de silício permanece em discussão. Em [41], os mecanismos de emissão em nanoestruturas de Si em SiO<sub>2</sub> foram discutidos com a finalidade de identificar se a emissão ocorre por confinamento quântico ou por estados de interface. Através da análise feita por ressonância de spin eletrônico (ESR) foram identificados alguns estados de interface. Esses estados foram passivados com recozimentos em atmosfera de hidrogênio. Após a passivação, os estados foram reintroduzidos com irradiação UV. O efeito foi observado com o auxílio de medidas de PL sob a influência de altos campos magnéticos (50 T). Apesar dessa confirmação, cada sistema de emissão possui características próprias, que dependem da técnica utilizada para sintetizar os filmes.

### 2.3 Fotoluminescência em nitreto rico em silício

Nitreto rico em silício (SRN) apresenta características fotoluminescentes distintas dependendo dos métodos empregados para sintetizá-los. Os métodos mais utilizados são deposição química em fase vapor (CVD), que pode ser auxiliada por plasma (PECVD), *sputtering* (magnetron ou radio frequência) ou implantação iônica. Os filmes podem ser tratados termicamente em diversas temperaturas para reorganizar e ativar as propriedades fotoluminescentes. Para melhorar a taxa de recombinação radiativa é usada uma mistura de gases (10% de H<sub>2</sub> + 90% de N<sub>2</sub>) chamada de *forming gas*. O hidrogênio difunde pelo material devido à alta temperatura completando as ligações pendentes e possibilitando um aumento na taxa de recombinação radiativa [42].

A Figura 8 mostra diversos espectros de fotoluminescência de filmes de SRN. Os espectros de PL das Figura 8 (a), (b) e (c) foram obtidos de filmes de SRN depositados por *sputtering* reativo utilizando uma mistura de gases (Ar, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>) para formar o plasma que bombardeia o alvo de Si. As diferenças entre os espectros de PL estão relacionadas com a proporção de oxigênio que foi utilizada durante a deposição (0 até 1% da pressão total, representados pelas Figura 8 (a) e (c)). À medida que a

concentração de oxigênio aumenta as bandas indicadas pelos números 2 e 3 são suprimidas enquanto o pico 1 aumenta, de forma significativa. Isso mostra que o pico 1 está relacionado diretamente com a concentração de oxigênio presente nos filmes. As bandas de 2 até 5 são as transições conhecidas [35] e medidas experimentalmente por Sombrio et al e Wang et al [27,39].

A Figura 8 (d) mostra o espectro de PL de um filme de SRN depositado por PECVD utilizando  $\text{SiH}_4$  e  $\text{NH}_3$  como precursores. O espectro de PL possui um pico centrado em 575 nm devido ao efeito de confinamento quântico em nanoestruturas de silício [43]. A energia de confinamento está relacionada com as dimensões do poço quântico e, de acordo com [44], que apresentou o diâmetro médio entre 2,9 até 4,9 nm, onde foi usado os espectros de PL [43].

O filme de SRN depositado em  $730^\circ\text{C}$  por LPCVD utilizando os gases  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{NH}_3$  (em proporções de 6:1) apresentou o espectro de PL mostrado na Figura 8 (e). A PL possui um amplo espectro de emissão que é o resultado da convolução de 7 picos (A1, A2, A3, A4, A5, A6 e A7 que correspondem aos seguintes comprimentos de onda: 538 nm, 594 nm, 641 nm, 687 nm, 725 nm, 746 nm e 764 nm, respectivamente) decorrentes do níveis intrabanda do nitreto de silício [45].

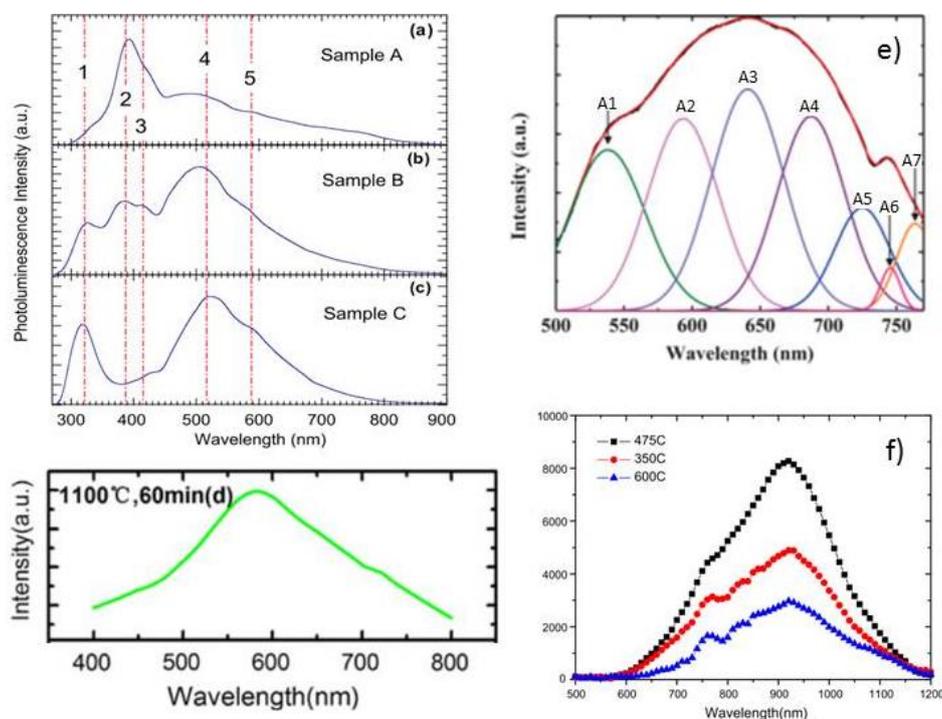


Figura 8: Espectros de fotoluminescência de SRN. As amostras (a), (b) e (c) foram depositadas por *sputtering* relativo variando as concentrações dos gases utilizados na composição do plasma [27]. Em (d) é mostrado o espectro de PL de filmes de SRN depositados por PECVD usando como precursores uma mistura de  $\text{SiH}_4$  e  $\text{NH}_3$  [43]. O sinal de fotoluminescência foi obtido de SRN depositados por (e) *low pressure chemical vapor deposition* (LPCVD) [45] e (f) implantação iônica [46].

Foi usada a implantação iônica para introduzir excesso de Si em filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . As amostras foram submetidas aos subsequentes tratamentos térmicos em nitrogênio nas temperaturas de 350, 475 e 600 °C para formar os grãos, cujos espectros de PL são mostrados na Figura 8 (f). A banda de emissão dessas amostras está entre os comprimentos de onda de 600 e 1100 nm onde uma maior intensidade foi obtida para a amostra recozida na menor temperatura. Apesar da mudança de temperatura, não foi observada mudança significativa na forma do espectro [46].

Essas são algumas das possíveis características luminescentes para os filmes de SRN obtidos por diferentes técnicas. Com essa variabilidade, podem-se utilizar os filmes de nitreto rico em silício em diversas aplicações tais como amplificação de sinais de telecomunicações, construção de LED UV ou guias de onda, pois a emissão engloba a faixa do ultravioleta até o infravermelho próximo.

#### 2.4 Eletroluminescência em nitreto rico em silício

Os dispositivos eletroluminescentes podem ser feitos utilizando materiais como  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Em sua grande maioria, esses filmes são colocados entre dois contatos elétricos que tem a função de injetar portadores elétricos que se recombinam emitindo fótons, sendo que um dos contatos deve ser transparente para não bloquear a luz. O óxido de índio-estanho (ITO) é um excelente material para essa aplicação, pois possui características condutoras e é transparente [12]. Outros materiais que possuem propriedades semelhantes são os filmes semitransparentes de ouro/alumínio [13] e óxido de zinco dopado com alumínio ( $\text{ZnO:Al}$ ) [47]. A Figura 9 (a) mostra um exemplo de dispositivo EL composto de um filme de nitreto de silício clorado de 80 nm de espessura contendo nanocristais de silício depositados por RPECVD (*remote* PECVD) [47]. O diagrama de bandas modificado devido à tensão aplicada é mostrado na Figura 9 (b). Neste modelo simplificado de condução considera-se que os nanocristais de silício são conectados por regiões de banda proibida de altas energias. A estrutura de bandas é modificada devido ao alto campo elétrico aplicado e os elétrons tunelam através de uma barreira triangular [47]. Dessa forma, os portadores podem recombinar e emitir luz quando confinados nas nanoestruturas.

Em [47], o dispositivo apresentou eletroluminescência quando a densidade de corrente atingiu o valor de  $29 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em 5 V ( $0,39 \text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Os espectros de EL mostrados na Figura 10 foram obtidos variando-se a tensão em passos de 1 V até 15 V e

foi observado que o pico de emissão sofreu um deslocamento para o azul (*blueshift*) de 35 nm [47]. O *blueshift* pode ser causado pelo acúmulo de portadores devido às altas correntes elétricas, onde os estados de mais baixa energia estão ocupados e a recombinação pode acontecer entre portadores que estejam em níveis de maior energia.

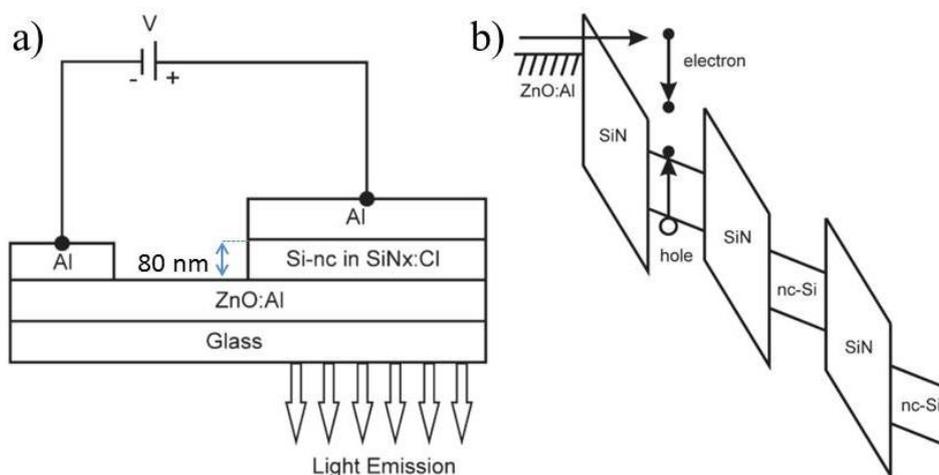


Figura 9: (a) Esquema de um dispositivo EL depositado por RPECVD com os contatos de ZnO:Al e (b) diagrama de bandas de um dispositivo polarizado diretamente com tensão suficiente para apresentar EL [47].

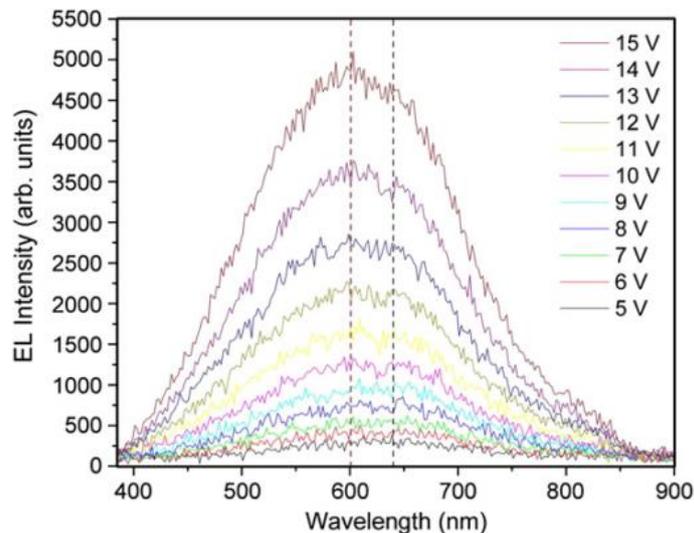


Figura 10: Espectro de EL de filmes de  $\text{SiN}_x:\text{Cl}$  com nanocristais de silício quando a tensão aplicada esta na faixa entre 5 até 15 V com passos de 1 V [47].

A literatura esta repleta de trabalhos que reportam os fenômenos eletroluminescentes em filmes de nitreto rico em silício. Na Figura 10, o espectro de EL é similar ao mostrado na referência [48], onde a transição  $E_c$  para  $\equiv\text{Si}$  por [36] é a responsável pela emissão. A tensão limiar de ativação óptica do dispositivo está em

torno de 5 V [47,48]. Outros trabalhos que relatam o fenômeno de eletroluminescência associam a emissão como sendo transições entre os níveis energéticos presentes na banda do nitreto de silício [36,49–51].

A condução de portadores em filmes de nitreto de silício foi discutida na literatura e o modelo de condução de Pool-Frenkel é o que melhor descreve este fenômeno de condução [47]. De acordo com este modelo, os portadores são injetados em estados localizados na banda proibida. Os estados localizados pela condução são resultantes dos potenciais Columbianos inseridos pelas ligações faltantes dos átomos de silício e nitrogênio [2].

### 3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é estudar as propriedades foto e eletroluminescentes em filmes de nitreto de silício (SN) depositados por *sputtering* reativo. Os objetivos específicos são listados abaixo:

- Determinar a composição das amostras de SN através de medidas de RBS.
- Verificar a influência da dopagem sobre os espectros de PL em filmes de SN em medidas realizadas em diferentes temperaturas.
- Confirmar a presença de nanocristais de nitreto de silício em filmes de SN por TEM.
- Verificar a distribuição dos dopantes em SN por EELS.
- Resolver tempo de vida dos portadores em filmes de SN por decaimentos de PL.
- Construir uma arquitetura e elaborar um arranjo experimental para medidas de EL.
- Averiguar a influência da temperatura e o tempo de recozimento nas propriedades ópticas dos filmes de SN com medidas de PL e EL.
- Estudar a dependência da intensidade da EL em função do campo elétrico e da densidade de corrente.
- Verificar a influência do acoplamento elétron-fônon nos espectros de PL e EL com medidas feitas em temperatura variável.
- Determinar o modelo de condução dominante em filmes de nitreto de silício não estequiométricos.
- Coletar espectros de EL quando os filmes estão submetidos a campos alternados para verificar como o espectro de emissão responde a diferentes frequências.

## 4 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos experimentais utilizados para preparar e caracterizar as amostras. Dentre as técnicas utilizadas estão limpeza RCA, *sputtering* reativo, tratamento térmico, medida do diâmetro do feixe do laser, *Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS), microscopia eletrônica de transmissão, elipsometria espectral, implantação iônica, espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS), medidas de caracterização elétrica (medida de resistividade e capacitância), fotoluminescência e eletroluminescência em temperatura ambiente e variável.

### 4.1 Limpeza RCA

O procedimento adotado para realizar a limpeza dos substratos antes de depositar os filmes de nitreto de silício foi uma adaptação da limpeza RCA (*Radio Corporation of America*) padrão [52]. Foi preparada uma solução contendo  $H_2O$ ,  $NH_4OH$  e  $H_2O_2$  nas proporções de 4:1:1 em um béquer que foi aquecida até atingir a temperatura de 80 °C. Após a solução estar na temperatura adequada, os substratos de silício foram imersos durante 10 min. Essa limpeza tem como objetivo remover metais e materiais orgânicos. Após essa etapa, o substrato foi enxaguado em água deionizada por 5 min. Na sequência, o silício foi imerso em uma solução aquosa de HF (1%) para remoção do óxido nativo por 1 minuto e sendo posteriormente lavado em água deionizada durante 5 min. As lâminas foram secas com jato de  $N_2$  e seguiram para o processo de deposição via *sputtering*.

### 4.2 Sputtering reativo

Os filmes de nitreto de silício não estequiométricos foram depositados por *sputtering* reativo usando a máquina Perkin-Elmer 4450 equipada com uma fonte de tensão RF (radiofrequência) ajustada para 1 kW. Foi usado alvo de silício de 8 polegadas posicionado a uma distância de 1,5 cm da amostra bombardeado por um plasma formado pelos gases argônio e nitrogênio. A pressão dos gases foi ajustada para o valor de 6,7 mTorr (0,89 Pa) com o auxílio de fluxímetros variando a composição de acordo com a proporção entre argônio/nitrogênio usada nas deposições [53,54]. O nitrogênio foi usado como gás reativo ligando-se ao silício formando os filmes de

nitreto de silício [55,56]. Para resultados repetitivos foi feito pré-sputtering de do alvo de silício para remoção de possíveis contaminantes presentes na superfície.

#### 4.3 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos/recozimentos podem ser utilizados para modificar as ligações químicas e formar os nanocristais de silício [33,57] e nitreto de silício [27] além de ativar termicamente os níveis radiativos. Os recozimentos foram realizados em um forno horizontal convencional que consiste de um tubo de quartzo em que há um fluxo laminar de gás de 1 L/s. Essa característica permitiu selecionar a atmosfera em que as amostras seriam expostas durante o tratamento térmico, que nesse caso foram argônio (Ar pureza de 99,998%) ou *forming gas* (FG). O argônio foi utilizado para manter as amostras em uma atmosfera inerte durante todo tratamento térmico. O *forming gas* é composto pela mistura de 10 % de hidrogênio (H<sub>2</sub>) com 90 % de nitrogênio (N<sub>2</sub>) [33]. O controle de temperatura é feito por um sistema PID de malha fechada que garante a precisão de 1 °C durante todo o procedimento. As temperaturas escolhidas para os experimentos foram de 500 ou 1000 °C durante os intervalo de tempo de 30 ou 60 minutos.

#### 4.4 Medida de fotoluminescência à temperatura ambiente

As medidas de fotoluminescência apresentadas neste trabalho foram realizadas em um sistema adquirido da empresa *Princeton Instruments*. O sistema de medida conta com um laser CW de 266 nm FQCW 266 – 10 da empresa CrysLas (energia dos fótons ~4,7 eV), um espectrômetro e um porta amostra. A PL das amostras foi coletada pelo espectrômetro registrada por uma câmera CCD PIXIS 256BR UV conectada com o computador através de uma porta USB. Foi colocado um filtro “passa baixa” na entrada do espectrômetro, de modo a bloquear comprimentos de ondas provenientes da excitação com energias acima de ~4,27 eV (290 nm). Na Figura 11, é mostrado o arranjo experimental utilizado para realizar as medidas. No caminho óptico do feixe existe um filtro de densidade neutra (reduz a intensidade do laser) que foi ajustado para uma potência de 1 mW, que corresponde a uma irradiância sobre a amostra de 0,33 mW/mm<sup>2</sup> devido à área do ponto de laser ser de 3 mm<sup>2</sup>. A Figura 12 mostra um exemplo de espectro de PL junto com a curva de absorção do filtro utilizado.

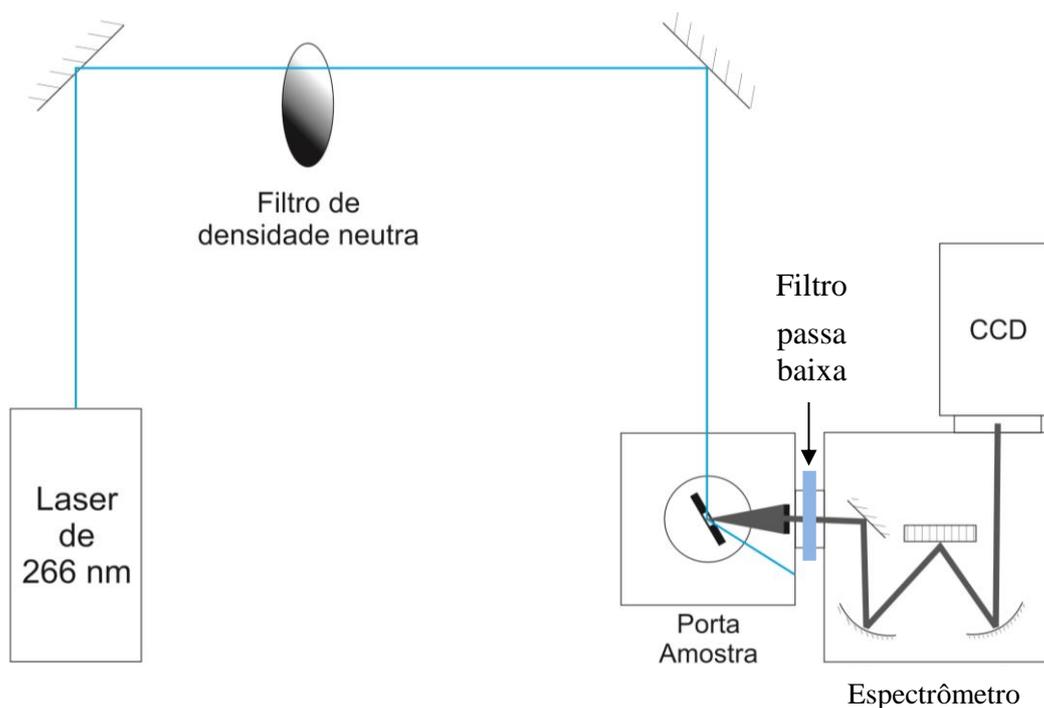


Figura 11: Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado para medir espectros de PL.

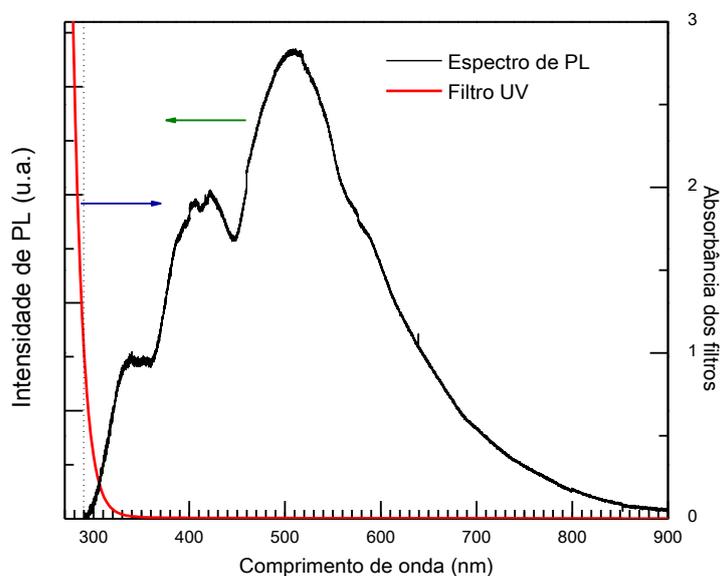


Figura 12: Espectro de PL de uma amostra de nitreto de silício (linha preta sólida) em comparação com a absorbância do filtro (linha pontilhada vermelha) utilizado para realizar medidas [58].

A amostra foi fixada em um suporte de maneira que o feixe incidisse a um ângulo de  $60^\circ$  com a normal para que a reflexão especular seja removida da amostra. Além desse cuidado, foi usado um filtro passa baixa UV, com espectro de absorção mostrado na Figura 12, usado para bloquear comprimentos de onda menores que 290 nm em conjunto com uma lente cilíndrica entrada do espectrômetro. Dentro do

espectrômetro, encontra-se um arranjo de espelhos e grades de difração, cujas curvas de eficiência são mostradas na Figura 13 (a). A Figura 13 (b) mostra a curva de eficiência derivada da convolução entre as curvas das grades com as curvas dos detectores. Com essas informações foi possível escolher a grade adequada para realizar a medida.

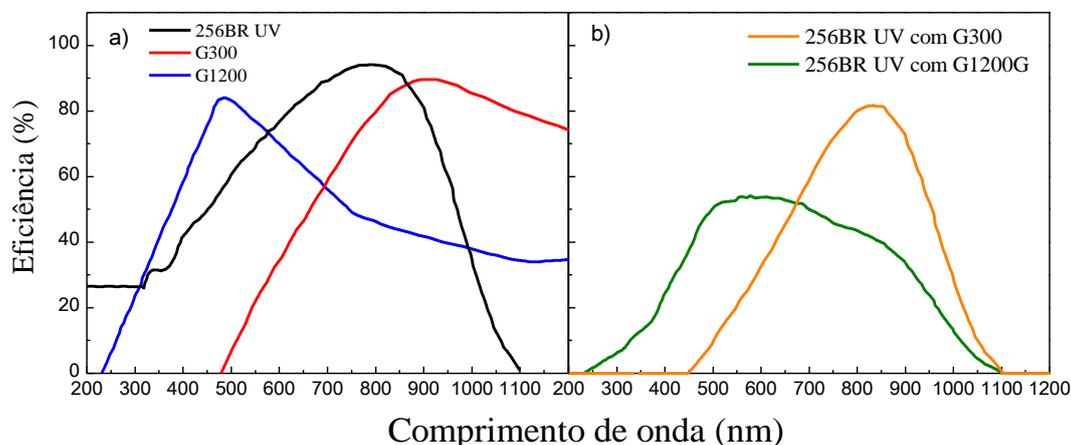


Figura 13: Curvas de eficiência para (a) CCD 256BR UV, grade de difração de 300 e de 1200 gr/mm (*grooves*/milímetro), curva preta, vermelha e azul respectivamente e (b) para a combinação da CCD com as grades de 300 e 1200 gr/mm, curvas laranja e verde respectivamente.

#### 4.5 Medida de PL com temperatura variável

A medida de fotoluminescência à temperatura variável consiste em obter a banda de emissão das amostras em diferentes temperaturas, entre 10 e 300 K. O arranjo experimental foi composto por espectrômetro, filtros, grade de difração e laser de comprimento de onda 266 nm. Além desses equipamentos, utilizou-se um criostato com janelas transparentes, modelo Janis Research CO. CCS-100/204, para variar a temperatura da amostra. O sinal de PL foi coletado em um ângulo normal com a amostra e transferido para o espectrômetro através de um cabo óptico, conforme ilustrado na Figura 14. Para aumentar a transferência de sinal foram associadas duas lentes convergentes (com distância focal de 4,5 cm) em sequência, onde uma substituiu a janela do criostato e outra é fixada na parte externa antes da fibra óptica.

Primeiramente, o laser foi ajustado a uma potência de  $0,33 \text{ mW/mm}^2$  através de um filtro de densidade neutra para o laser de 266 nm. Em seguida, a amostra foi fixada firmemente dentro do criostato com o auxílio de presilhas para melhorar o contato térmico. O feixe do laser foi ajustado de maneira a coincidir com a posição do foco da associação de lentes convergentes. O sinal de PL foi coletado por uma fibra óptica

externa ao criostato com o auxílio de duas lentes convergentes. Com o sistema devidamente alinhado, a câmara do criostato foi hermeticamente fechada. Uma bomba de vácuo foi utilizada para bombear os gases do interior para evitar a condensação. Um controlador PID foi utilizado para ajustar a temperatura desejada. Dessa maneira a PL foi coletada pela câmera CCD para diversas temperaturas na faixa de 10 K até 300 K.

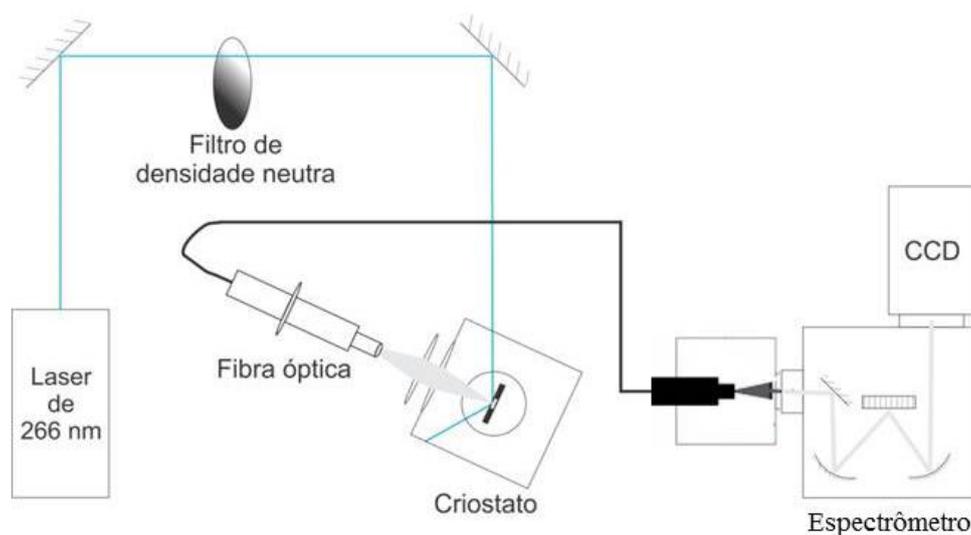


Figura 14: Arranjo experimental da medida em temperatura variável.

#### 4.6 Medida de EL em temperatura ambiente e variável

Foram realizadas medidas de eletroluminescência em filmes de nitreto de silício com excesso de nitrogênio. O experimento foi montado com os mesmos equipamentos usados para coletar os espectros de PL descritos nas Seções 4.4 e 4.5 (espectrômetro, porta amostra, CCD e o criostato) com exceção dos filtros e do laser. Uma fonte de tensão/corrente contínua *Keithley 2612A* foi conectada nos dois contatos do dispositivo. Esse equipamento permite aplicar tensões na faixa de 200 mV até 200 V em ambas as polarizações enquanto monitora a corrente ou aplicar correntes entre 100 nA até 1,5 A enquanto mede a tensão. Para as medidas de eletroluminescência em corrente alternada (EL-AC) foi usado gerador de onda senoidal de tensão Agilent HP 3325A, cuja tensão de operação é na faixa de 1 mV a 10 V pico a pico e frequência de até 20 MHz. A fonte de tensão foi conectada a um amplificador WMA-300, que amplifica o sinal em 50x, tendo frequência de corte em 5 MHz.

Para medir EL, a amostra contendo os contatos elétricos (de acordo com o esquema na Figura 28 (c) mostrado na Seção 6.1) é fixada no interior do suporte e os

contatos são conectados com a fonte de tensão, conforme mostrado na Figura 15 (a). Com o dispositivo devidamente fixado, a fonte de tensão é ajustada para que a amostra inicie a emissão de luz. Para medidas de EL em temperatura variável é utilizada a montagem experimental mostrada na Figura 15 (b). A amostra é fixada no equipamento e os contatos são devidamente conectados na fonte de tensão/corrente possibilitando aplicar o campo elétrico no filme de nitreto de silício. Em seguida, a pressão interna da câmara do criostato é reduzida com o auxílio de uma bomba de vácuo até a pressão de 250 Pa (2,5 mbar) e um controlador PID é usado para ajustar a temperatura do dispositivo. O espectro de EL é coletado por um cabo óptico e enviado para o espectrômetro. A intensidade é registrada pela CCD e os dados são salvos no computador para serem analisados. Para as medidas de EL-AC foi usado o arranjo mostrado na Figura 15 (a) onde a fonte de tensão/corrente contínua foi substituída pelo gerador de sinais Agilent HP 3325A e o amplificador WMA-300, conectados a amostra.

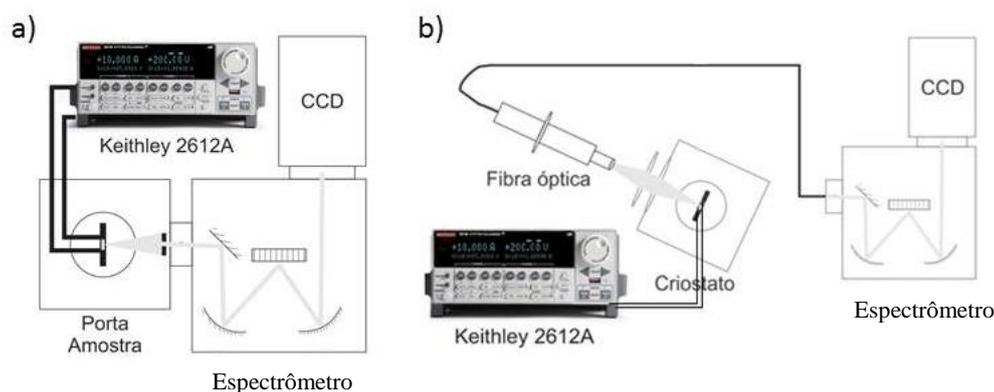


Figura 15: Montagem experimental para medidas de eletroluminescência em (a) temperatura ambiente e (b) variável.

#### 4.7 Técnicas para caracterização elétrica

Neste trabalho foram utilizadas medidas de corrente elétrica em função da tensão (medida I-V) e medidas de capacitância em função da tensão (medida C-V). As medidas I-V consistem em aplicar uma diferença de potencial e monitorar a corrente elétrica que atravessa o material. Essa medida pode ser aplicada para caracterizar filmes finos de nitreto de silício e identificar os mecanismos de condução que estão envolvidos no transporte de cargas. Para realizar esta medida foi usado o analisador de parâmetros de dispositivos HP4155A em conjunto com uma estação de medidas equipada com uma ponta de prova e base metálica com controle de temperatura.

As medidas C-V foram feitas em alta frequência (100 kHz) com o auxílio do medidor de precisão LCR HP4284A, ponteiros de prova e uma base metálica. Os dispositivos foram blindados por uma caixa metálica para evitar a interferência eletromagnética do ambiente. O arranjo experimental permite extrair a curva de capacitância em função da tensão aplicada.

#### 4.8 Implantação iônica

Os filmes de nitreto de silício foram modificados por implantação iônica usando um acelerador de partículas HVEE 500 kV. Nesse experimento foram implantados átomos de As, B e co-dopados (implantações sequenciais) de As+B à dose de  $2 \times 10^{15}$  atm/cm<sup>2</sup> para cada dopante (aproximadamente 1%). Os átomos de As foram implantados a 190 keV e os de B foram a 30 keV, energias definidas através da simulação em SRIM [59]. As energias de implantação são diferentes para que os átomos o perfil de distribuição dos dopantes seja coincidente na camada [60,61]. Esse experimento foi conduzido no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

#### 4.9 Espectrometria de retroespalhamento de Rutherford

A espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS) foi utilizada como técnica analítica para caracterização dos filmes de nitreto de silício com excesso de silício. Essa técnica consiste em eventos de colisão entre um projétil (íon) e os átomos do alvo (amostra) [62]. Para essa caracterização foi utilizado um feixe monoenergético de He<sup>+</sup>, ajustado para a faixa de energia entre 1,0 ou 2,0 MeV, no acelerador de partículas Tandetron de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS. O feixe atingiu o alvo e os íons retroespalhados foram coletados por um detector de silício com resolução de 12 keV, cujo sinal foi analisado por um MCA (Multi-Channel Analyser). Os íons retroespalhados foram coletados nos ângulos de 10 ou 15 ° em relação ao feixe incidente dependendo do suporte utilizado.

O experimento de RBS resulta em um gráfico do número de contagens em função do canal. Para obter a correspondência entre canal e energia é necessário calibrar o sistema com um elemento conhecido, nesse caso foi usado o silício. Foram medidos espectros de RBS com diferentes energias para obter dados para construir uma reta de calibração, o que permitiu converter o eixo de contagens por canal em contagens por

energia. Para obter as concentrações dos elementos e a espessura da amostra foi usado o software SIMNRA [63].

#### 4.10 Microscopia eletrônica de transmissão

Para caracterizar as estruturas de materiais utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Foi utilizado o microscópio modelo JEOL de 200 keV do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. Foram coletadas micrografias com o feixe de elétrons operando a 200 kV nas condições de campo claro (BF – *Bright Field*) e campo escuro (DF – *Dark Field*) que permite visualizar estruturas das dimensões de 20 Å. Na condição de campo claro, as imagens são formadas pelo feixe de elétrons que é transmitido sem deflexão. A imagem formada na condição de campo escuro é formada pela parte difratada do feixe de elétrons. Na técnica de espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS – *Electron Energy Loss Spectroscopy*) foi utilizado o microscópio eletrônico Carl Zeiss Libra operando com energia de 120 keV do Centro de Nanociência e Nanotecnologia da UFRGS. Esse modelo inclui em sua construção um filtro de energia tipo ômega que permite aquisição de imagens com alto contraste e análise de elementos (principalmente leves,  $Z < 20$ ) [64]. Neste trabalho, foi utilizada a técnica de EELS para identificar o ambiente eletrônico no qual se encontra o átomo de silício [65,66].

#### 4.11 Elipsometria espectral

Foi usada elipsometria espectral para determinar as propriedades ópticas dos filmes de nitreto de silício não estequiométricos tais como o índice de refração ( $n$ ), o coeficiente de extinção ( $k$ ) e a espessura. Foi usado o elipsômetro de extinção SOPRA GES-5E do Laboratório Laser e Óptica da UFRGS. Essa técnica consiste em incidir um feixe de luz elipticamente polarizado sobre a amostra e medir a mudança no estado de polarização da luz refletida no material. As medidas foram feitas com o ângulo de incidência  $\phi$  de  $75^\circ$  com a normal e no intervalo espectral de 300-900 nm, onde foram extraídos os parâmetros  $A'$ ,  $B'$  e  $C'$ . Esses parâmetros permitem reconstruir os valores de índice de refração usando a fórmula de dispersão de Cauchy representada pela Equação (1), que relaciona o índice de refração ( $n$ ) com o comprimento de onda ( $\lambda$ ) com o auxílio do software Winelli II. Nesse modelo, foi assumido que o nitreto de

silício é um material puramente dielétrico, ou seja, possui o coeficiente de extinção igual à zero (para mais detalhes consultar as referências [67,68]). Para obter a espessura do filme e o índice de refração ( $n(\lambda)$ ) foi utilizado à relação:

$$n(\lambda) \cong A' + \frac{B'}{\lambda^2} + \frac{C'}{\lambda^4} \quad (1)$$

#### 4.12 Medida de tempo de vida dos portadores excitados

As medidas de tempo de vida foram realizadas usando um laser pulsado de nanosegundos Surelite SII 20, um gerador de harmônico (HG), uma grade de difração (DG), fibra óptica, espectrômetro (ACTON 2358) e uma câmera CCD PI-Max 3 10 MHz. O laser gera pulso de 5,71 ns no comprimento de onda de 1064 nm, cuja energia dos fótons não foi suficiente para excitar os portadores para os níveis luminescentes. Por essa razão, foi acoplado um gerador de harmônico na saída do laser para gerar fótons de mais alta energia, nesse caso foi configurado para triplicar a frequência, gerando pulso em 355 nm. O feixe foi direcionado para a DG onde os pulsos foram enviados para a amostra. Os fótons foram coletados por um arranjo composto por lentes convergentes e uma fibra óptica que enviaram o sinal de PL para um espectrômetro. A CCD PI-Max 3 registra os espectros em diversos quadros que podem ser resolvidos em até 1 ns de intervalo. As medidas foram feitas no Departamento de Física e Astronomia da Universidade de Louisville (*Department of Physics and Astronomy of University of Louisville - USA*).

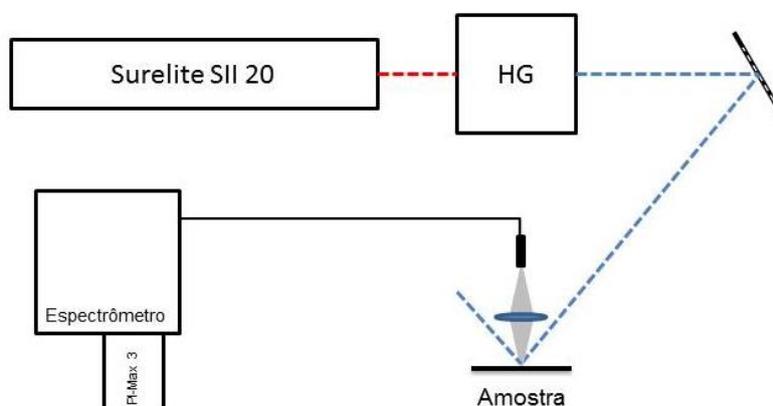


Figura 16: Arranjo experimental para medidas de tempo de vida.

## 5 FOTOLUMINESCÊNCIA DE AMOSTRAS DE NITRETO DE SILÍCIO IMPLANTADAS COM ARSÊNIO E BORO

Neste capítulo são apresentados os resultados de RBS, microscopias e fotoluminescência dos filmes de nitreto de silício não estequiométrico que foram implantados com As, B e co-implantadas com As+B. Para caracterizar as amostras são utilizadas as seguintes técnicas: RBS, TEM, EELS e fotoluminescência em diferentes temperaturas.

### 5.1 Preparação das amostras

Foram utilizados substratos de silício tipo-n (100), com  $\rho \cong 10\text{-}20 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  fabricadas por EL-CAT Inc. dopados com antimônio. Foram depositados filmes de nitreto de silício utilizando uma mistura de gases contendo 3 % de argônio e 97 % de nitrogênio mantido a pressão total de 6,7 mTorr (0,89 Pa) com a finalidade de controlar a estequiometria dos filmes de  $\text{SiN}_x$  [69]. A taxa de deposição varia de acordo com a pressão total de deposição [70] e da pressão parcial dos gases que compõem o plasma [55]. Os filmes depositados nessas condições são denominados SN03.

#### 5.1.1 Implantação iônica e recozimentos

Os nanocristais de nitreto de silício foram formados devido ao tratamento térmico subsequente em *forming gas* (10% de  $\text{H}_2$  e 90% de  $\text{N}_2$ ) durante sessenta minutos em 500 °C (tratamento T1) [27]. Após o recozimento, as amostras foram dopadas por implantação iônica com As, B ou co-dopadas com As e B para introduzir níveis adicionais na tentativa de melhorar a emissão de fótons [71,72]. As energias de implantação foram escolhidas de tal forma que a concentração de dopantes tenha a mesma distribuição em profundidade. Os parâmetros de implantação são mostrados na Tabela 1 enquanto que os perfis resultantes da simulação são mostrados na Figura 17. Após a implantação, as amostras foram recozidas de acordo com os parâmetros de T1 para ativar opticamente os dopantes e reconstruir os possíveis danos provocados aos nanocristais de nitreto de silício pela implantação iônica.

Tabela 1: Parâmetros utilizados para implantar os dopantes. A profundidade de implantação foi de 82 nm e 78 nm para o As e B, respectivamente, enquanto a dispersão permaneceu em torno de 60 nm para ambas obtidos por simulação SRIM [59].

Amostra	SN03	SN03B	SN03As	SN03AsB
Átomo Implantado	-	Boro	Arsênio	Arsênio/Boro
Energia de Implantação	-	30 keV	190 keV	190/30 keV
Dose de Implantação	-	$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} / 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

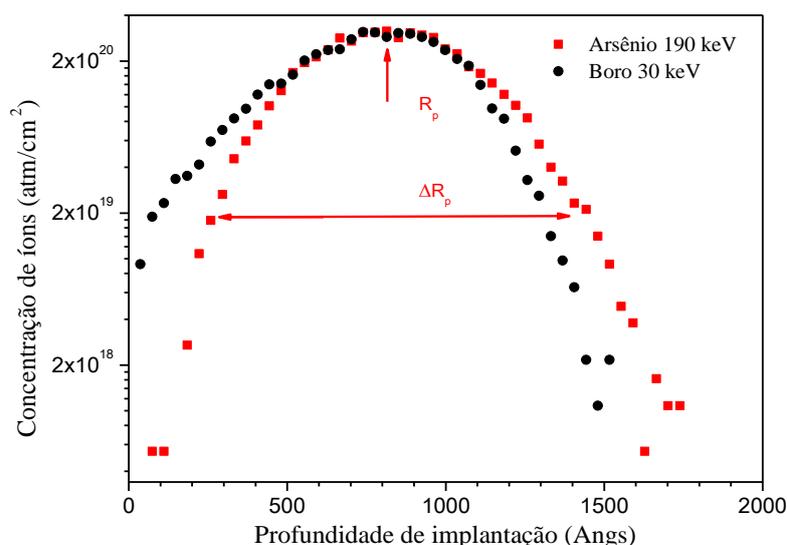


Figura 17: Perfil de implantação para íons de As (190 eV) e B (30 keV) em amostras de SN simuladas com o SRIM [59].

### 5.1.2 Preparação das amostras para microscopia

Para realizar as medidas de TEM foi necessário preparar as amostras de maneira que ocorra transmissão do feixe de elétrons pelo filme depositado. A Figura 18 mostra as etapas de preparação da amostra que permite ter a visualização desejada das imagens obtidas por TEM. Primeiramente, o substrato foi desbastado com uma politriz e uma lixa até a espessura de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . A próxima etapa consistiu em desbastar a amostra com um disco de cobre girante de 3 mm, denominado *dimpler*, até obtermos a espessura de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  no centro da mesma. Depois disso, um feixe de Ar com energia de 3 keV foi incidido pelo lado oposto da amostra até que formar um orifício finalizando a preparação da amostra.

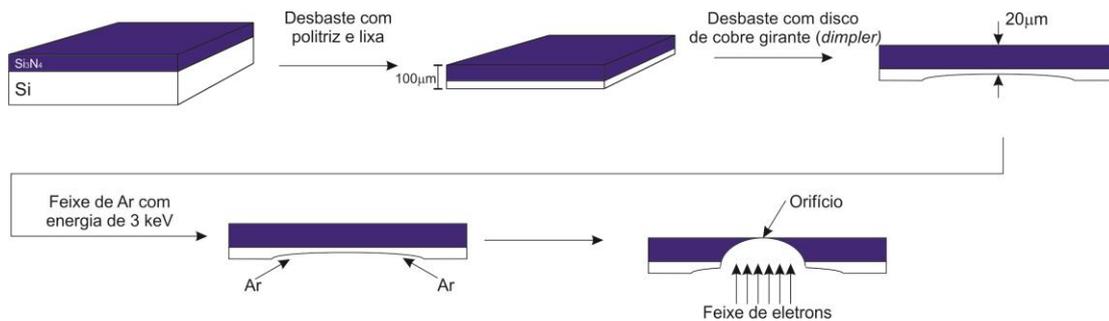


Figura 18: Preparação de amostras para medidas de TEM (*plan-view*).

## 5.2 Determinação do diâmetro do feixe de laser para medida de PL<sup>1</sup>

Para determinar de maneira confiável a densidade de potência com que a amostra foi excitada foram medidas as dimensões do diâmetro do feixe e a potência total do feixe incidente. A potência foi determinada com o auxílio de um medidor de potência *COHERENT* modelo *Fieldmaster Power Energy Meter 33*. As dimensões do *spot* foram medidas através do experimento esquematizado na Figura 19 (a). O arranjo experimental foi montado usando uma fenda de 0,5 mm de largura presa a uma porca que se move sobre um parafuso com passo de 1 mm. Um motor de passos rotaciona o parafuso que movimenta a fenda lateralmente. Dessa maneira, cada passo do motor corresponde a uma fração conhecida de mm. De posse dessa calibração foi possível calcular o deslocamento de acordo com o número de passos executados pelo motor. A distância estabelecida para cada medida de intensidade foi de 0,1 mm. Com o arranjo montado, o feixe de laser foi posicionado de maneira que incidisse diretamente no cabeçote responsável por quantificar a intensidade, conforme mostrado na Figura 19 (b). A abertura de 0,5 mm se desloca transversalmente em relação ao feixe e deixa uma porção de luz incidir no medidor de potência permitindo determinar o perfil do diâmetro do feixe.

A Figura 20 mostra o perfil de intensidade do laser *CW Solid State Laser 266 nm* (laser UV). O perfil do laser UV é uma composição de duas gaussianas (modo  $TM_{02}$ ), conforme mostrado na Figura 20 (b). O *Full Width Half Maximum* (FWHM) das duas gaussianas que compõe o perfil desse *spot* é de 0,87 e 0,94 mm. Nesse caso, o

<sup>1</sup> Existe um método experimental mais preciso para determinar o diâmetro do feixe descrito em [66]. Este método usa um anteparo que bloqueia o feixe em diferentes posições e tem como resultado uma curva de intensidade em função da posição. Esta função tem o formato de uma função erro que quando integrada resulta no perfil do feixe.

diâmetro do *spot* pode ser definido como a soma dos valores FWHM resultando em um valor aproximado de 1,81 mm. Com os diâmetros dos feixes determinados é possível calcular a área da amostra que será iluminada quando incidirmos o feixe.

Como no experimento de fotoluminescência o feixe de laser incide em um ângulo de  $60^\circ$  com a normal, a área que deve ser considerada é a de uma elipse cujo semieixo menor é o diâmetro do *spot* e o semieixo maior foi a projeção do diâmetro a  $60^\circ$ . Dessa forma, a área da amostra que será iluminada pelo feixe foi de aproximadamente  $3,0 \text{ mm}^2$ . Conhecida a área e a potência é possível determinar a densidade de potência.

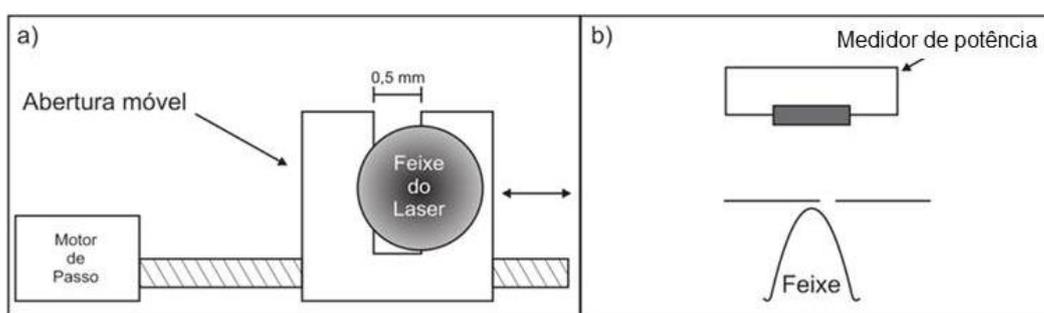


Figura 19: Arranjo experimental utilizado para determinar as dimensões do feixe. Em (a) é mostrado o parafuso fixado no motor de passo, a fenda e o feixe do laser. O feixe permanece imóvel incidindo no centro do cabeçote do medidor enquanto a abertura se movimenta na horizontal, como mostrado em (b).

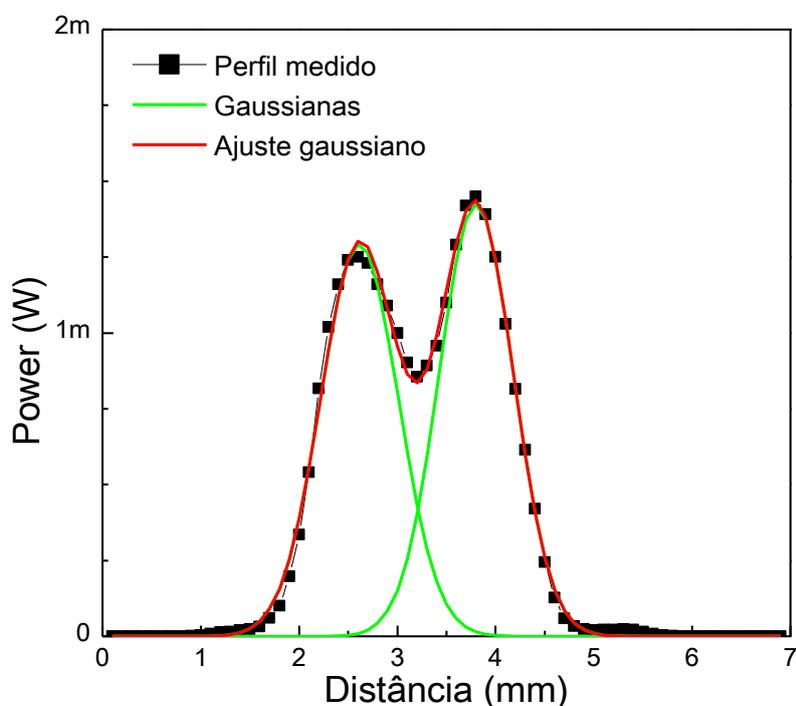


Figura 20: Perfil gaussiano dos spots do laser de UV-laser. O perfil é composto por duas gaussianas que possui FWHM de 0,94 e 0,87 mm.

### 5.3 Caracterização da composição e da estrutura dos filmes

Nesta seção serão discutidos os resultados das técnicas de caracterização por feixe de íons e microscopia das amostras implantadas obtidos pelas seguintes técnicas: RBS, TEM e EELS. Todos os filmes SN03 implantados foram recozidos seguindo o procedimento T1 e suas composições foram determinadas por RBS. Medidas de RBS foram feitas antes da implantação usando um feixe de  $\text{He}^+$  com energia de 1,5 MeV. Os dados experimentais foram usados para extrair a concentração dos elementos presentes no filme de SN03, como mostrado na Figura 21. A concentração dos átomos na amostra foi de 37 % de silício, 48% de nitrogênio e 15% de oxigênio (resultante da contaminação acidental de  $\text{O}_2$  devido à provável presença de  $\text{H}_2\text{O}$ ) e apresentou a espessura da ordem de 130 nm. A contaminação por oxigênio já foi relatada em trabalhos anteriores, cuja banda de emissão  $\sim 320$  nm já foi reportada quando o filme possui concentrações de oxigênio da ordem de 40% [58].

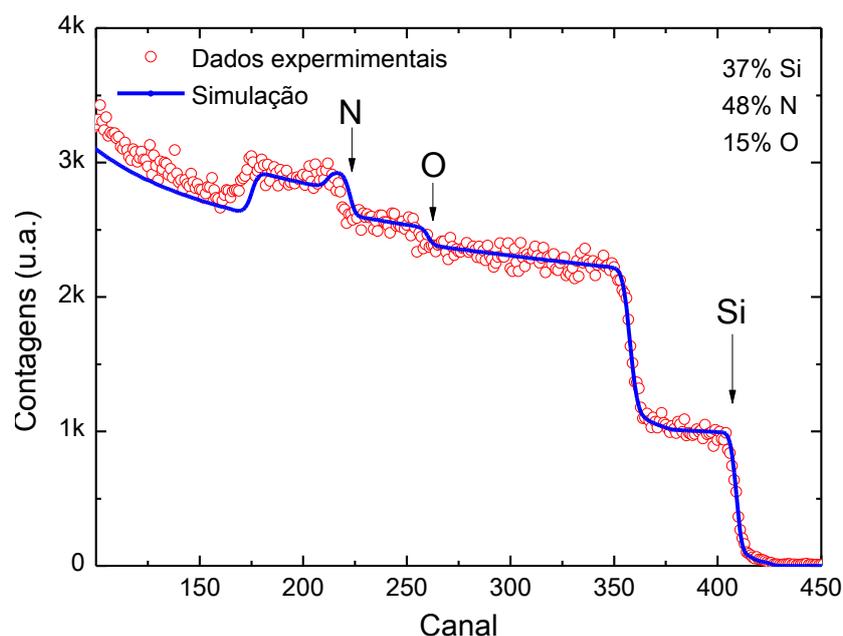


Figura 21: Espectro de RBS da amostra SN03, círculos vermelhos, e a simulação dos resultados obtidos pelo software SIMRNA representada pela linha azul [63].

Em seguida, as amostras foram implantadas de acordo com os parâmetros da Tabela 1 e submetidas novamente ao tratamento térmico T1 com o objetivo de reconstruir as ligações químicas danificadas pela implantação e ativar opticamente os dopantes dentro dos nanocristais. Para confirmar a presença dos nanocristais, foram feitas medidas de TEM nas condições de campo claro e campo escuro, e foram

analisados os padrões de difração (Pd), conforme mostrado na Figura 22. Os Pd exibem circunferências concêntricas que coincidem com as três fases cristalinas do nitreto de silício  $\alpha$  (trigonal/P31c),  $\beta$  (hexagonal/P63m) e  $\gamma$  (cúbico/Fd3m) exibidas juntamente com as imagens. Os resultados indicam que as fases dos nanocristais de nitreto aparecem simultaneamente dentro dos filmes [73,74], enquanto a difusividade das linhas indica a pouca quantidade de material cristalizado. Esses resultados corroboram os obtidos anteriormente mostrando que os nanocristais são de nitreto de silício [27].

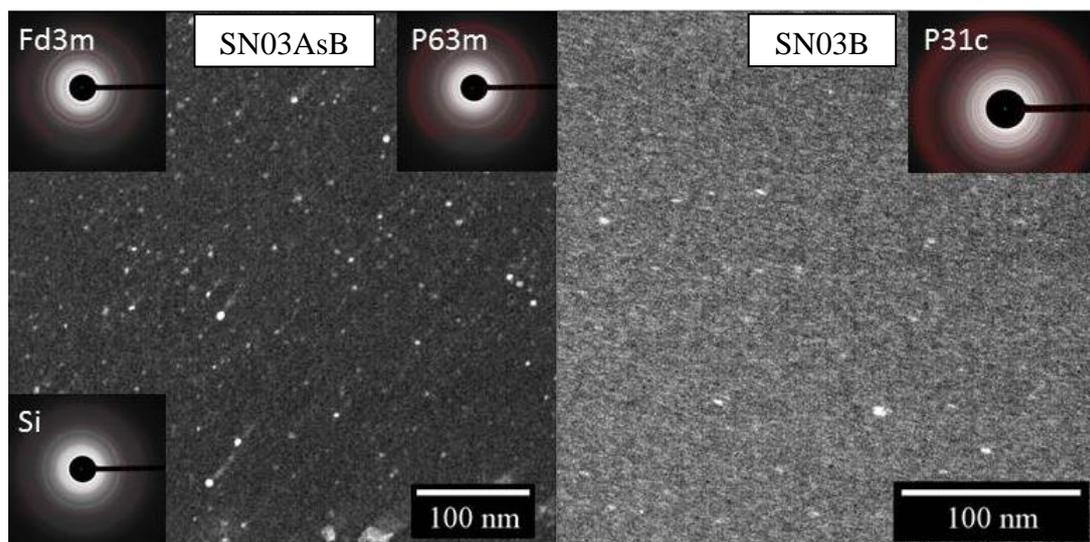


Figura 22: Imagens de campo escuro das amostras SN03AsB e SN03B juntamente com os padrões de difração. Os padrões de difração confirmam a presença de nanocristais de nitreto de silício nas fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . A amostra SN03AsB não apresenta a fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Para investigar como os dopantes estão distribuídos no material, foram feitas medidas de EELS. Essa medida permite identificar os diferentes átomos presentes nos filmes. A Figura 23 mostra os diferentes espectros de EELS obtidos das amostras SN03As, SN03AsB e SN03B, além de uma amostra de  $\text{SiO}_2$  rico em Si para comparação. A Figura 23 (a)-(d) mostra a região de plasmons onde é possível observar que o pico de intensidade ocorre em torno de 24 eV, que corresponde ao pico de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [75] diferentemente do mostrado para o  $\text{SiO}_2$ . Os picos dos plasmons são deslocados ligeiramente para maiores energias, dependendo do tipo de dopantes presentes na amostra, sendo que o pico do boro sofre maior modificação quando comparado com o do arsênio. Como análise complementar, as amostras SN03B e SN03AsB foram analisadas na região de altas perdas, Figura 23 (e) e (f). Nessa região é possível identificar o ambiente no qual o elemento está envolvido sendo possível identificar o tipo de nanocristal que está sendo sintetizado a partir do sinal de emissão em altas

energias. Resultados da literatura reportam os picos de perda de energia dos elétrons para o silício cristalino são 99 e 101 eV. O nitreto de silício cristalino apresenta um pico em 115 eV [76] enquanto que o amorfo apresenta dois picos em 105,5 eV e 130 eV [75]. Os nanocristais de nitreto de silício foram confirmados pelo pico detectado em 115 eV, que aparece apenas quando o feixe interagiu com o material nanocristalino. Para confirmar a dopagem com o elemento boro, foi procurado o sinal característico desse elemento, cujo pico é representado por  $\sigma^*$  (210 eV) na Figura 23 (e) [77]. Portanto, os espectros de EELS indicam que o boro está presente nos nanocristais de nitreto de silício com coordenação tetraédrica. O sinal do As não foi medido devido ao fato que a sua emissão é maior que 1000 eV, muito afastado da região em que a medida foi realizada [78].

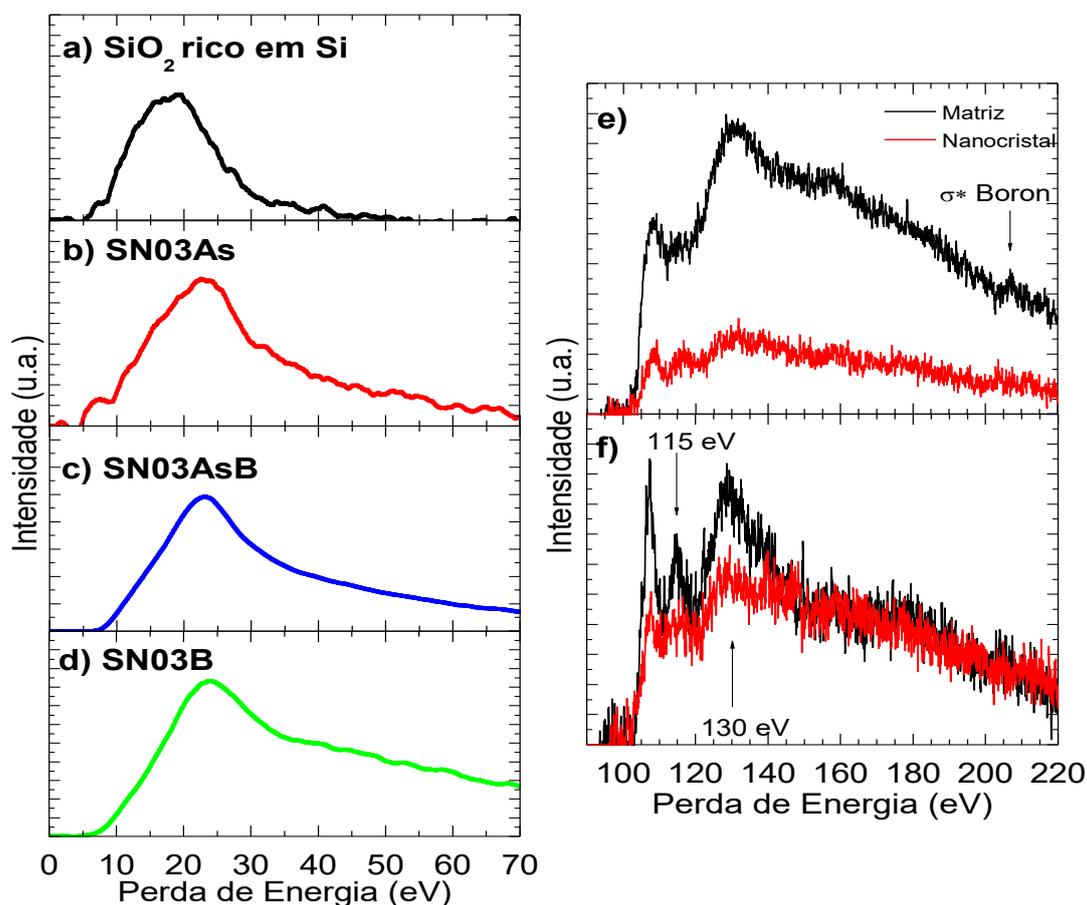


Figura 23: Espectro de EELS na região de plasmons, perda até 50 eV, mostrados em (a) para filme de óxido de silício rico em silício, (b) SN03As, (c) SN03AsB e (d) SN03B. Em (e) e (f) são mostrados os sinais característicos dos nanocristais de nitreto de silício em 115 eV e do B em 210 eV além do pico em 130 eV referente ao sinal do nitreto de silício amorfo para a amostra SN03AsB.

#### 5.4 Medidas de PL com temperatura variável

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos por fotoluminescência em diferentes temperaturas das amostras SN03 dopadas via implantação iônica. Os resultados de PL foram deconvoluídos em diversas gaussianas tendo como base os comprimentos de onda de emissão dos defeitos listados por Robertson [35].

As amostras implantadas foram submetidas à medida de fotoluminescência em diferentes temperaturas na faixa entre 15 até 300 K. O arranjo experimental foi montado de acordo com as especificações descritas na seção 4.5, ver Figura 14. O laser CW 266 nm foi ajustado para fornecer a densidade de potência  $0,33 \text{ mW/mm}^2$ , por estar na região linear da intensidade reportado por [58].

A Figura 24 (a) mostra os resultados de PL da amostra SN03. A banda de emissão engloba os comprimentos de onda na faixa de 370 até 730 nm. Os fônons desempenham um papel fundamental nos fenômenos ópticos e estão relacionados com a temperatura. Foi observado que o máximo de intensidade integrada foi atingido quando a temperatura da amostra foi de 100 K para todas as bandas de emissão. A intensidade não obteve variação significativa com a mudança de temperatura para 75 K apresentando um decréscimo quando a temperatura foi menor ou igual a 50 K.

Os filmes de nitreto de silício apresentam diversos níveis energéticos previstos teoricamente por [35]. Os espectros de PL medidos em diferentes temperaturas são mostrados na Figura 24 (a) e foram deconvoluídos de acordo com as transições radiativas previstas teoricamente por Robertson [35]. A Figura 24 (b) mostra um exemplo de deconvolução feita para a medida de PL em 100 K. O pico em 725 nm deve apresentar uma contribuição insignificante nesse espectro devido à sua baixa intensidade, portanto deve ser desconsiderado.

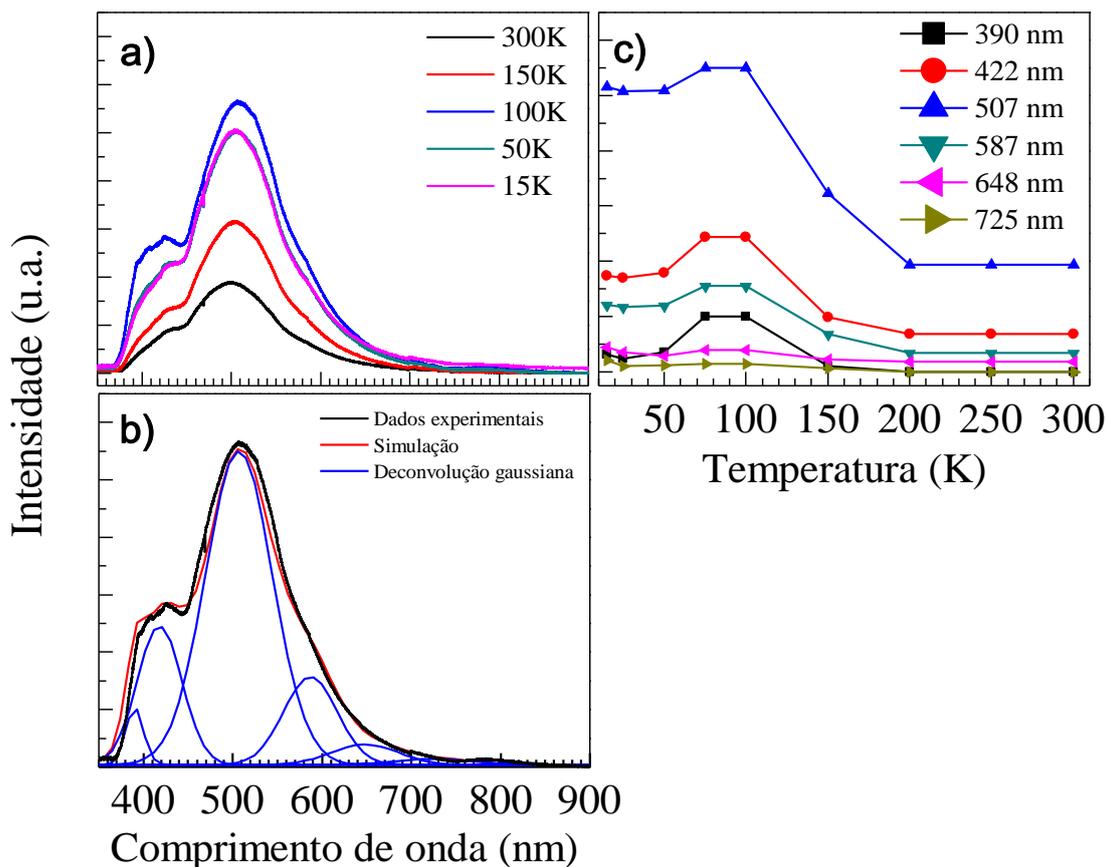


Figura 24: Espectros de PL medidos em temperatura variável da amostra SN03. Em (a) são mostrados os espectros em diferentes temperaturas (entre 15 e 300 K) enquanto em (b) um exemplo da deconvolução em gaussianas feita para o espectro medido em 100 K. Em (c) são mostrados a intensidade (em área) de cada pico em função da temperatura.

As medidas de PL para a amostra SN03As são mostradas na Figura 25 (a). Os picos referentes às transições  $\equiv\text{Si}^{\circ}\text{E}_v$  não foi necessário para um ajuste satisfatório. Ao se comparar as bandas de emissão da amostra SN03As e SN03, nota-se que a implantação de arsênio elimina a transição  $\equiv\text{Si}^{\circ}\text{E}_v$ , além de introduzir um novo nível responsável pela emissão em 725 nm. O pico em 725 nm é uma transição não prevista teoricamente resultante dos defeitos causados pela implantação de As. A intensidade em 725 nm aumentou até atingir o máximo na temperatura de 40 K, como mostrado na Figura 25 (c), apresentando uma queda abrupta para a temperatura de 15 K. Esse resultado mostra que a implantação de arsênio insere um novo nível dentro da banda proibida do nitreto de silício. A intensidade em função da temperatura para as outras bandas de emissão presentes atingem um valor máximo de intensidade em 100 K, apresentando um platô de intensidade entre 25 - 100 K com uma redução em 15 K.

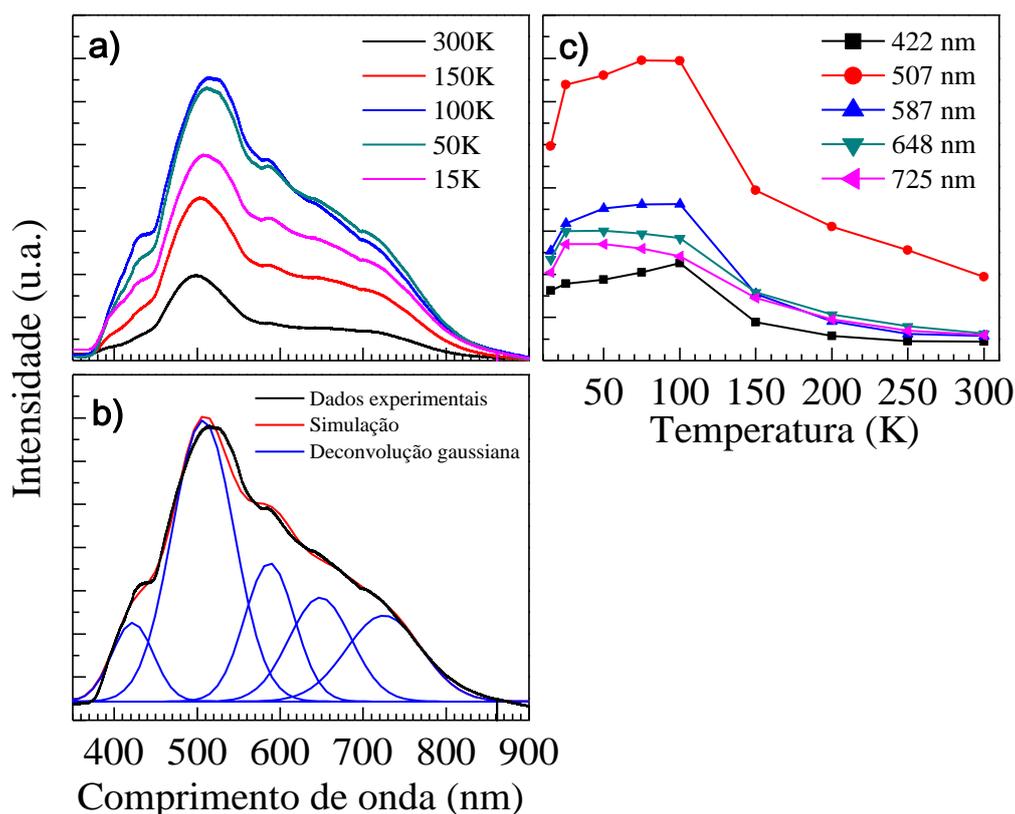


Figura 25: Espectros de PL medidos em temperatura variável da amostra SN03As. Em (a) são mostrados os espectros em diferentes temperaturas (entre 15 e 300 K) enquanto em (b) é mostrado um exemplo da deconvolução em gaussianas feita para o espectro medido em 100 K. Em (c) são mostrados a intensidade (em área) de cada pico em função da temperatura.

A Figura 26 (a) mostra os espectros de PL para a amostra SN03B. As bandas de emissão de SN03B são as mesmas para a amostra SN03 sendo que a emissão em 725 nm contribuiu para a intensidade total do espectro, embora que discretamente. A intensidade das bandas de emissão apresentou um aumento com a diminuição da temperatura até atingirem um máximo em 100 K, permanecendo praticamente constante para as temperaturas inferiores, exceto para a transição em 500 nm ( $E_c \rightarrow \text{Si}^0$ ). Essa banda tem um decréscimo abrupto de intensidade quando a temperatura cai de 100 K para 25 K, voltando a aumentar para temperatura de 15 K. A variação brusca da intensidade pode ser resultante da implantação de boro que introduz um nível que aprisiona os portadores para baixas temperaturas aniquilando a recombinação radiativa.

A transição em 725 nm possui pouca contribuição na intensidade de PL quando comparada com a da amostra SN03As. Essa característica pode estar relacionada com a razão entre as massas dos átomos implantados, cujo valor é de aproximadamente 6,9 para o As e o B. Os danos causados no material dependem da energia de implantação e da massa e dos átomos implantados, consequentemente, o arsênio promoveu maiores modificações quando comparado com o dopante boro.

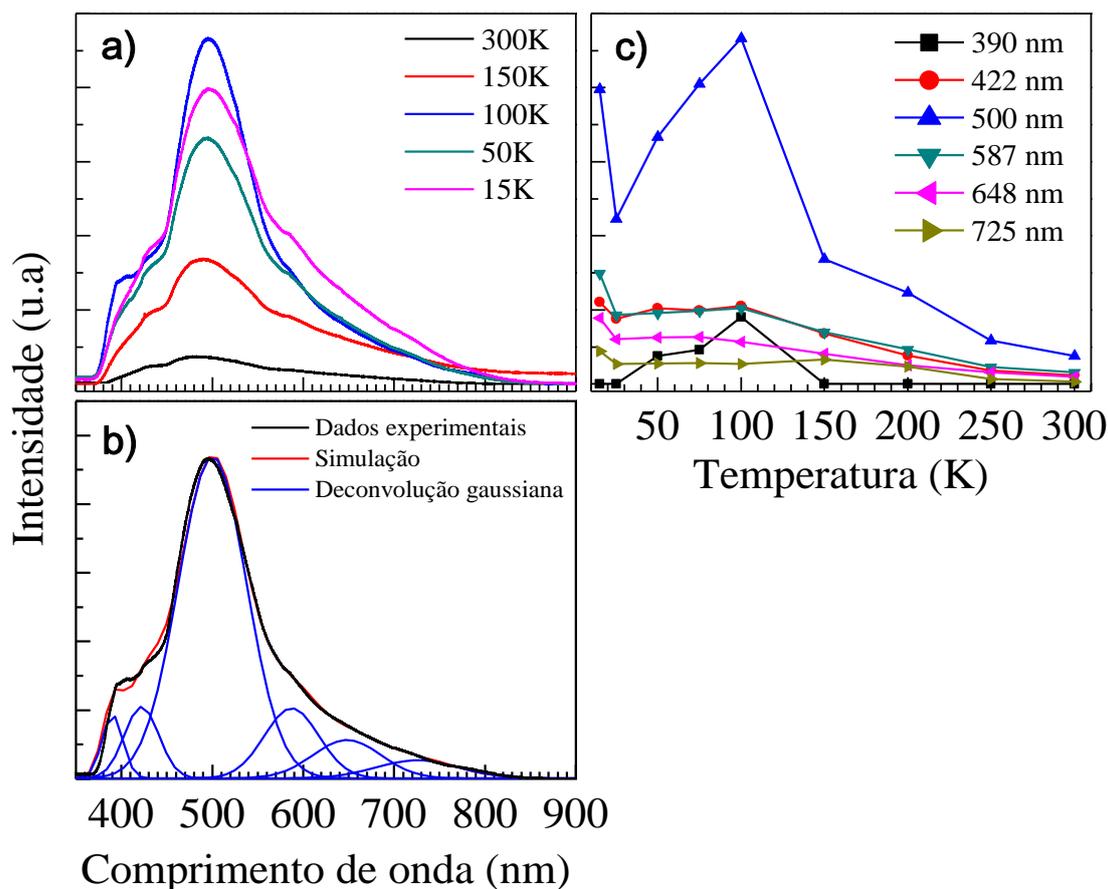


Figura 26: Espectros de PL medidos em temperatura variável da amostra SN03B. Em (a) são mostrados os espectros em diferentes temperaturas (entre 15 e 300 K) enquanto em (b) mostra um exemplo de deconvolução em gaussianas feita para o espectro medido em 100 K. Em (c) são mostrados a intensidade (em área) de cada pico em função da temperatura.

Os resultados de PL da amostra SNAsB são mostrados na Figura 27 (a). A implantação iônica alterou de forma significativa os espectros de PL. Para temperaturas maiores que 150 K, o pico em 500 nm apresentou redução de intensidade, fato que não ocorreu para as outras bandas que compõem o espectro. Essa transição volta a ser pronunciada quando a amostra atingiu temperaturas abaixo de 150 K. Além disso, a transição referente à  $\equiv\text{Si}^{\circ} \rightarrow E_v$  (390 nm) foi totalmente suprimida para todas as temperaturas (Figura 27 (c)). Provavelmente, os dopantes introduziram níveis energéticos na banda proibida reduzindo a taxa de recombinação radiativa. As bandas de emissão estabilizaram a intensidade quando a temperatura da amostra estabilizou em 100 K, ou seja, mesmo com a redução da temperatura até 15 K, as intensidades não apresentam mudanças significativas, a não ser pela transição  $E_c \rightarrow \equiv\text{Si}^{\circ}$  que diminuiu a intensidade. Esses efeitos foram observados na amostra SN03B para mesma faixa de temperatura.

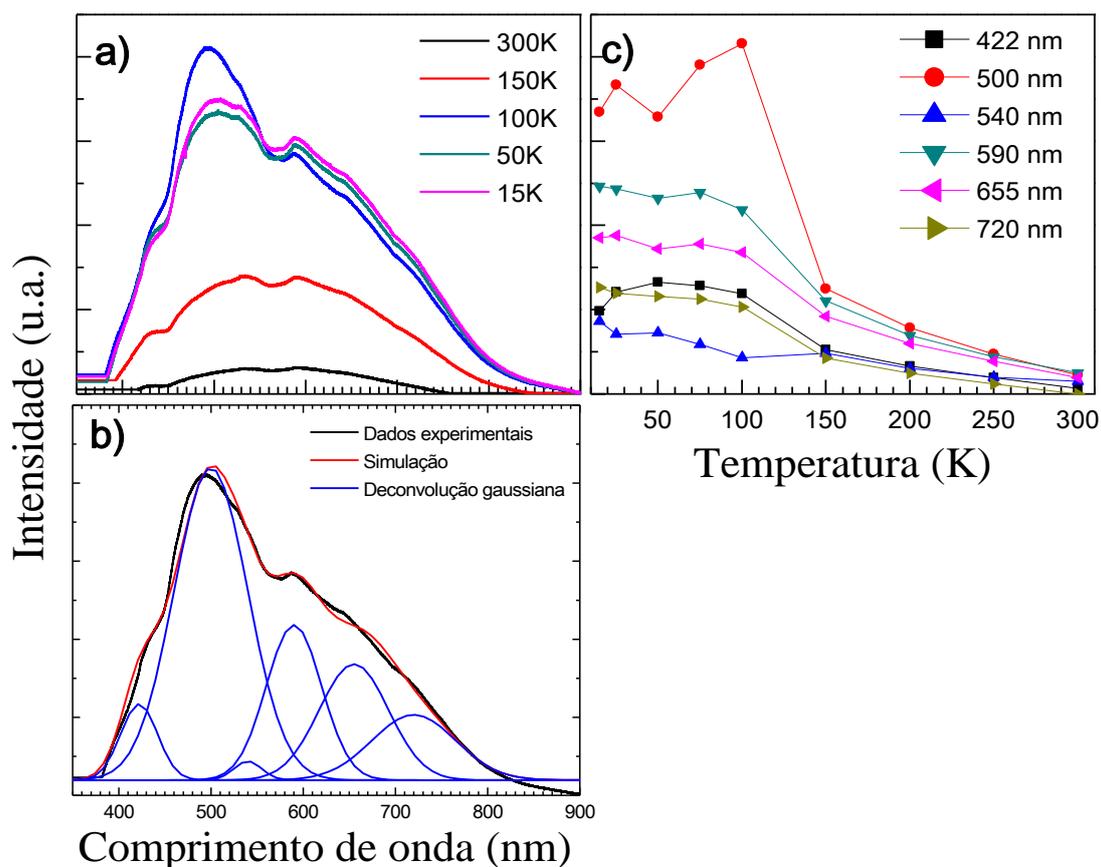


Figura 27: Espectros de PL medidos em temperatura variável da amostra SN03AsB. Em (a) são mostrados os espectros em diferentes temperaturas (entre 15 e 300 K) enquanto em (b) mostra um exemplo da deconvolução em gaussianas feita para o espectro medido em 100 K. Em (b) são mostrados a intensidade (em área) de cada pico em função da temperatura.

A implantação de arsênio altera as bandas de emissão, fato observado pela composição gaussiana. O pico em 390 nm não aparece nos espectros de PL das amostras que foram implantadas com arsênio. Outra mudança que esse dopante introduz nos espectros é a aparição de uma banda de emissão em 720 nm (ou 725 nm em SN03As). Essa transição pode ser o decaimento de um nível intermediário introduzido pelo dopante entre os níveis  $\equiv\text{Si}^0$  e  $=\text{N}^-$ . Um indício que permite essa hipótese foi que a transição extinta em 390 nm correspondia à recombinação radiativa entre  $\equiv\text{Si}^0$  para  $E_v$ . A transição pode ocorrer em duas ou mais etapas, onde uma delas seja radiativa apresentando-se apenas na de mais baixa energia e a outra pode ser um decaimento não radiativo. As transições observadas nos espectros de PL estão listadas na Tabela 2 que permite fazer um paralelo com os valores previstos pela literatura.

Tabela 2: Picos extraídos da deconvolução dos dados experimentais medidos por PL para as amostras implantadas e sua correspondência com as transições possíveis [35]. O símbolo O representa a transições presentes nos espectros enquanto que o X representa a ausência.

Comprimento de onda (nm)	Energia (eV)	Transições	SN03	SN03As	SN03B	SN03AsB
390	3,2	$\equiv\text{Si}^0 \rightarrow E_v$	O	X	O	X
422	2,9	$\equiv\text{Si}^0 \rightarrow \equiv\text{Si-Si}\equiv$	O	O	O	O
507	2,4	$E_c \rightarrow \equiv\text{Si}^0$	O	O	O	O
587	2,1	$\equiv\text{Si}^0 \rightarrow =\text{N}^-$	O	O	O	O
648	1,9	$E_c \rightarrow \equiv\text{Si}^-$	O	O	O	O
725	1,7	-----	X	O	O	O

## 6 ELETROLUMINESCÊNCIA DE FILMES DE $\text{SiN}_x$

### 6.1 Preparação de amostras

Os filmes de nitreto de silício não estequiométricos (SN) foram depositados sobre substratos de silício descritos na Seção 5.1, enquanto que os parâmetros de deposição são mostrados na Tabela 3. As amostras foram recozidas em diferentes tempos e temperaturas em atmosfera de *forming gas* conforme listado na Tabela 4. O número após o SN indica a porcentagem de Ar utilizada na deposição, por exemplo, a amostra SN03 foi depositada usando 3% de Ar e 97% de  $\text{N}_2$ .

Tabela 3: Parâmetros de deposição. As amostras foram depositadas a uma pressão constante de 6,7 mTor (0,89 Pa) e a fonte foi ajustada para 1 kW de potência.

Amostra	%Ar	% $\text{N}_2$	Tempo (min)	Substrato
SN20	20	80	40	ITO sobre vidro
SN03	3	97		
SN30	30	70		
SN35	35	65	20	Si (100) tipo-n
SN40	40	60		
SN60	60	40		

Os filmes SN20 foram depositados sobre um substrato de vidro contendo um filme uniforme de ITO, conforme a estrutura mostrada na Figura 28 (a). Porém, os filmes de ITO evaporaram ao serem tratados termicamente a 1100 °C, danificando o filme de SN. Esse fato foi constatado por inspeção visual com o auxílio de um microscópio óptico (ver Figura 28 (b)). A arquitetura do dispositivo foi reformulada de tal forma que os filmes de ITO não sejam submetidos aos tratamentos térmicos em altas temperaturas, ver Figura 28 (c). Os filmes SN03, SN30, SN35, SN40 e SN60 foram depositados sobre silício de acordo com os parâmetros listados na Tabela 3 e tratados termicamente de acordo com a Tabela 4. A nomenclatura usada para indicar a temperatura e o tempo de recozimento foi deparada por um traço baixo “\_” e seguida de um número que indica a temperatura e outro que indica o tempo de recozimento, por exemplo, a amostra SN03\_56 foi recozida em 500 °C por 60 min enquanto que a amostra SN03\_13 foi recozida em 1000 °C por 30 min.

Os contatos de ITO das amostras foram depositados por RF ou DC magnéton *sputtering*. Nas deposições feitas por RF foi usado o Ar como gás para formar o plasma e um alvo de ITO, onde a área dos contatos foi delimitada por uma máscara mecânica

de 1 mm de diâmetro, estrutura mostrada na Figura 28 ©. A pressão foi ajustada para um valor entre 6-7 mbar (600-700 Pa) enquanto a fonte RF forneceu 200 W de potência. Nessas condições, os contatos de ITO apresentam a espessura média de 85 nm para o tempo de deposição de dez minutos e a resistência de folha foi de aproximadamente  $160 \Omega/\square$ , valores adequados para o dispositivo em questão.

Os contatos de ITO para o restante das amostras foram depositados por DC sputtering usando um alvo de ITO e uma mistura de gases de Ar e  $O_2$  ajustados para o fluxo de 20 e 0,25 sccm, respectivamente. A pressão de deposição foi de 2 mTorr (0,267 Pa) enquanto que a potência e a temperatura foram ajustadas para 50 W e  $200^\circ\text{C}$  durante toda a deposição. O tempo de deposição foi de 75 min que resultou em contatos com a espessura média de 89 nm apresentando uma resistência de folha de aproximadamente  $143 \Omega/\square$ . Apesar de terem sido depositados por diferentes regimes, os contatos apresentaram características similares e não acarretaram em diferenças significativas nos resultados.

Tabela 4: Parâmetros dos tratamentos térmicos feitos atmosfera de *forming gas*.

Amostra	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Tempo (min)
SN20	1100	60
SN03_56	500	60
SN40_56		
SN60_56		
SN03_13	1000	30
SN30_13		
SN35_13		
SN40_13		
SN03_16	1000	60
SN30_16		
SN35_16		
SN40_16		
SN60_16		

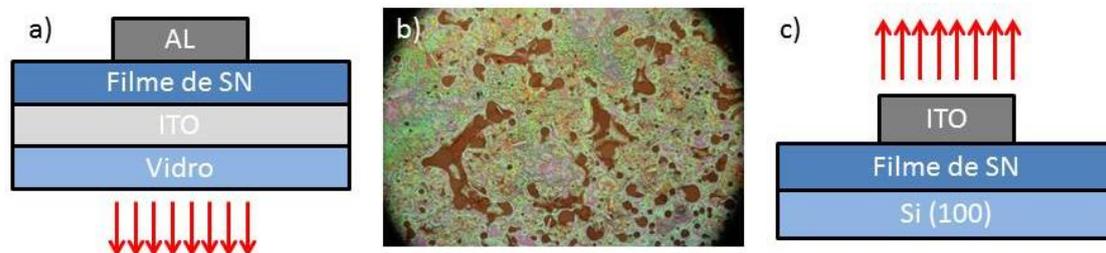


Figura 28: Em (a) é mostrado o primeiro modelo do dispositivo, em (b) mostra a imagem do filme de SN20 após o tratamento térmico em  $1100^\circ\text{C}$ . Estrutura adequada para os dispositivos eletroluminescentes é mostrada em (c).

## 6.2 Caracterização preliminar dos filmes de nitreto de silício não estequiométricos

Neste Capítulo são apresentados os resultados das técnicas de RBS, elipsometria espectral, medidas I-V e tempo de vida dos portadores com o objetivo de fornecer as informações necessárias para uma melhor compreensão dos resultados de PL e EL.

### 6.2.1 Análise de composição e espessura por RBS

As amostras foram caracterizadas por RBS após os tratamentos térmicos. Essa medida foi realizada com um feixe de  $\text{He}^+$  ajustado para a energia de 1,5 MeV. Os dados experimentais foram usados para simular as espessuras e composições dos filmes usando o SIMNRA [63], cujos resultados são mostrados na Tabela 5. A variação de espessura, entre a máxima e a mínima, foi de 16% enquanto que as composições das amostras não apresentaram variação significativa. Portanto, as diferentes condições de deposição alteram a composição abaixo do limite de detecção do RBS (~3%). A amostra SN40\_13 teve uma maior concentração de silício que as demais que pode ser atribuído à falta de uniformidade do filme. As concentrações de Ar, entre 3% e 60%, usadas produziram filmes de nitreto de silício com excesso de nitrogênio.

Tabela 5: Dados de espessura e composição dos filmes SN que compõem os dispositivos eletroluminescentes comparados com o nitreto de silício estequiométrico. Um exemplo de espectro de RBS junto com a simulação dos dados experimentais é mostrado na Figura 29. A incerteza da medida de RBS é de aproximadamente 3%.

Amostra	SN03_13	SN03_16	SN30_13	SN30_16	SN35_13	SN35_16	SN40_13	SN40_16	$\text{Si}_3\text{N}_4$
Espessura (nm)	$126 \pm 4$	$122 \pm 4$	$137 \pm 4$	$131 \pm 4$	$130 \pm 4$	$132 \pm 4$	$146 \pm 4$	$143 \pm 4$	-----
%Si	38	39	37	37	39	39	44	39	43
%N	62	61	63	63	61	61	56	61	57

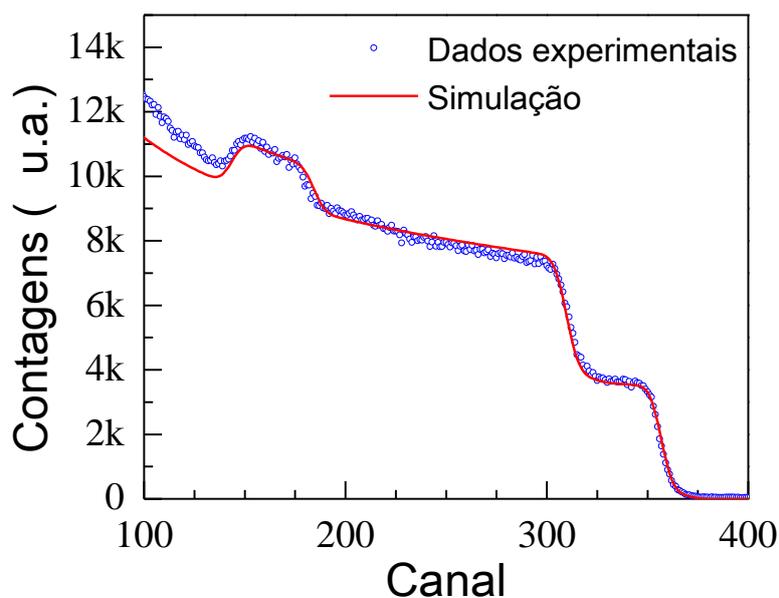


Figura 29: Espectro de RBS da amostra SN40\_16.

### 6.2.2 Elipsometria espectral

Nesta Seção, são apresentados os resultados de elipsometria espectral para os filmes de nitreto de silício não estequiométricos. A Tabela 6 lista os dados de espessura extraída das medidas de elipsometria espectral em comparação com as obtidas por RBS, cujas amostras apresentaram uma espessura da ordem de 130 - 150 nanômetros. Os valores medidos por elipsometria são muito próximos dos obtidos por RBS sendo que o maior desvio (D) foi de 11% mostrando que há boa concordância entre as técnicas.

Tabela 6: Espessuras obtidas através da medida de elipsometria espectral ( $t_{\text{elipso}}$ ) para os filmes finos de SN comparadas com as espessuras obtidas por RBS ( $t_{\text{RBS}}$ ). O erro percentual (Erro) é mostrado para cada amostra.

Amostra	SN03_13	SN03_16	SN30_13	SN30_16	SN35_13	SN35_16	SN40_13	SN40_16
$t_{\text{elipso}}$ (nm)	129 ± 1	128 ± 1	147 ± 1	143 ± 1	146 ± 2	143 ± 1	149 ± 2	147 ± 1
$t_{\text{RBS}}$ (nm)	126 ± 4	122 ± 4	137 ± 4	131 ± 4	130 ± 4	132 ± 4	146 ± 4	143 ± 4
Erro (%)	2	5	7	8	11	8	2	3

A Figura 30 compara os índices de refração das amostras com o índice do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  estequiométrico, fornecido pelo software Winelli II. As curvas de dispersão foram obtidas utilizando a lei de Cauchy dada pela Equação (1) em conjunto com os parâmetros  $A'$ ,  $B'$  e  $C'$  extraídos. Os valores dos índices de refração ( $n$ ) dos filmes de SN são menores quando comparados com os valores de índice de refração do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [27]. A quantidade de silício nos filmes sintetizados impacta diretamente no valor do  $n$  dos filmes. Foi constatado que os filmes têm falta de Si e, conseqüentemente, reduzindo o valor do índice de refração [79,80]. A medida de elipsometria espectral mostra também que não há diferença significativa em termos do índice de refração para as amostras recozidas em 30 ou 60 min, conforme mostrado na Figura 30.

A Figura 31 compara os valores de índice de refração para os filmes de nitreto de silício não estequiométrico recozidos em diferentes temperaturas. As amostras SN03\_56 e SN03\_16 apresentaram valores de índice de refração próximos, enquanto que foi observado que o  $n$  da amostra SN40\_16 teve uma redução significativa comparado com os valores de SN40\_56. A redução no índice de refração está associada à presença de Ar para os filmes que foram depositados com maiores pressões parciais desse gás. O Ar fica aprisionado nos filmes e as amostras precisam ser submetidas a maiores temperaturas de recozimento para que esteja completamente livre da presença de Ar, esse comportamento se repete para a amostra SN60. Procedimento desnecessário para os filmes depositados com 3% de Ar (SN03), pois a quantidade incorporada foi desprezível. A presença de Ar nas amostras foi observada nos espectros de RBS em amostras como depositadas, ver Figura 32.

Os filmes de nitreto de silício não estequiométrico depositados por *sputtering* reativo mostram tendência de acumular argônio para concentrações maiores que 40%. Os volumes preenchidos por esse gás podem acarretar em falhas durante a operação do dispositivo resultante de descargas elétricas devido à diferença da rigidez dielétrica entre os materiais. Faz-se necessário submeter os filmes de SN a temperaturas de recozimento da ordem de 1000 °C para obter dispositivos de maior estabilidade.

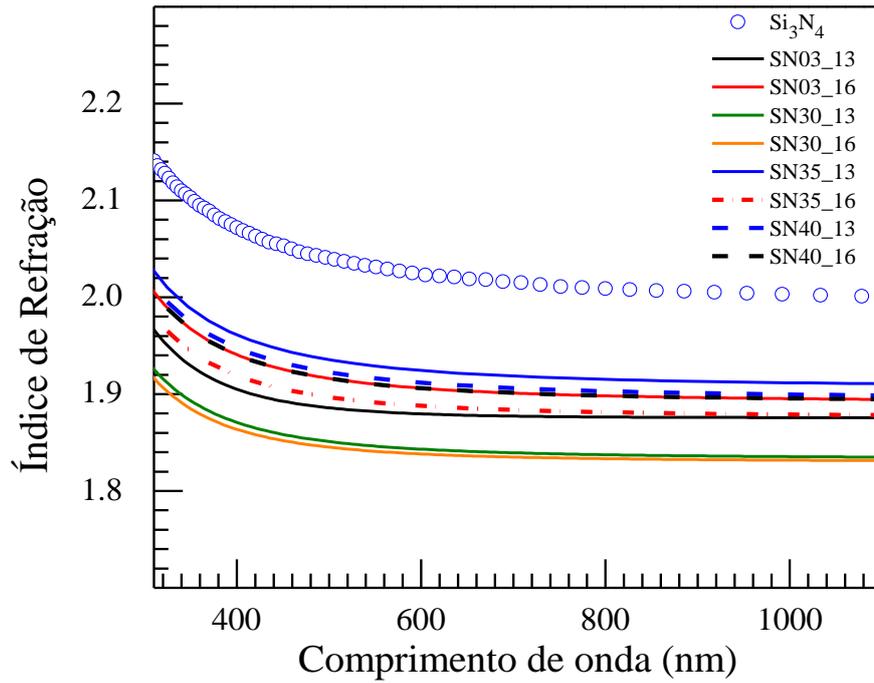


Figura 30: Curvas de dispersão de Cauchy obtidas para os filmes de SN.

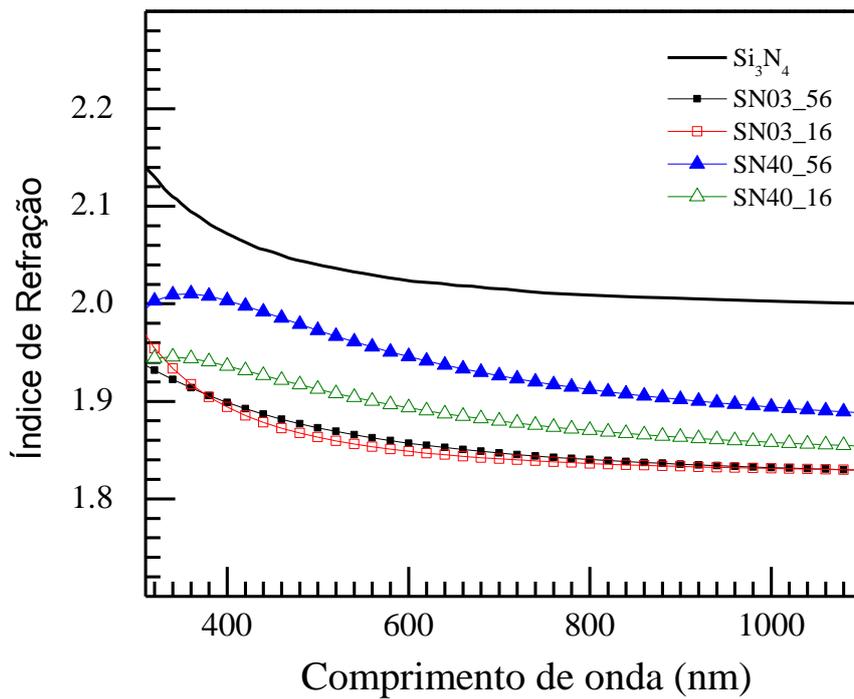


Figura 31: Comparação do índice de refração das amostras de SN recozidas nas temperaturas de 500 °C e 1000 °C.

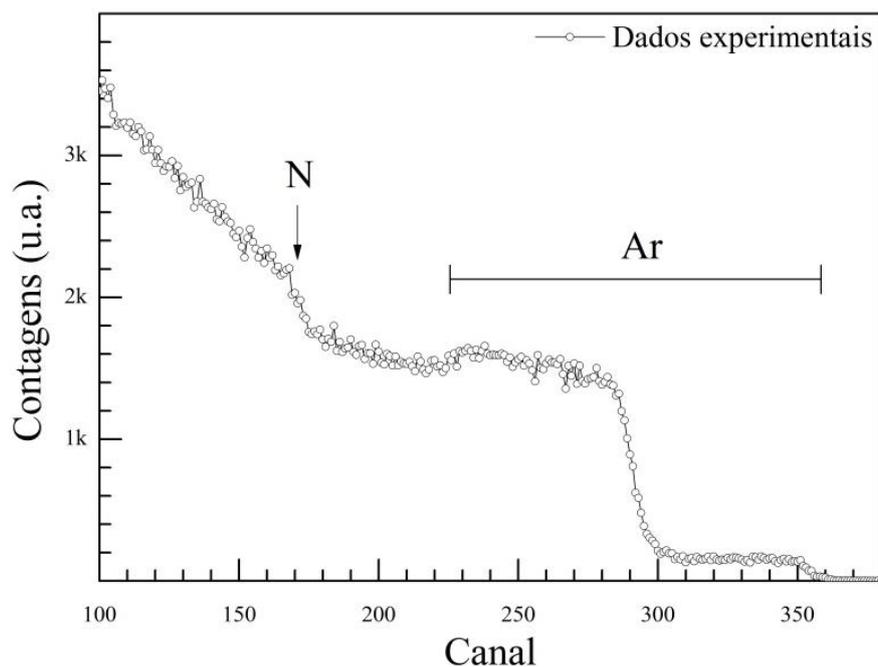


Figura 32: Espectros de RBS de uma amostra de nitreto de silício como depositada. Foi utilizado um plasma composto por 99% de Ar e 1% de nitrogênio ajustados a uma pressão total de 6,7 mTorr. Foi possível identificar um sinal considerável devido à presença de Ar nos filmes. Característica que pode alterar as propriedades ópticas.

### 6.2.3 Medidas de I-V

Foram realizadas medidas de I-V para investigar os mecanismos de condução para os filmes de nitreto de silício. A Figura 33 mostra os resultados das medidas de densidade de corrente em função do campo elétrico para as amostras SN03\_16, SN40\_16 e SN60\_16 para ambas as polarizações. Os resultados experimentais foram comparados com o modelo de Pool-Frenkel, cuja condução ocorre a partir dos níveis intermediários presentes na banda proibida dos dielétricos dada pela Equação (2) [2,47,81–84]; onde  $J$  é a densidade de corrente,  $|E|$  é o módulo do campo elétrico e  $C_1$  a  $b$  são constantes arbitrárias. O modelo proposto possui boa concordância com os dados experimentais, sendo que o menor coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,99807. O conjunto completo dos parâmetros utilizados para a simulação é mostrado na Tabela 7. Essas medidas comprovam que o nitreto de silício não estequiométrico possui um grande número de níveis relacionados a defeitos que contribuem significativamente para a condução.

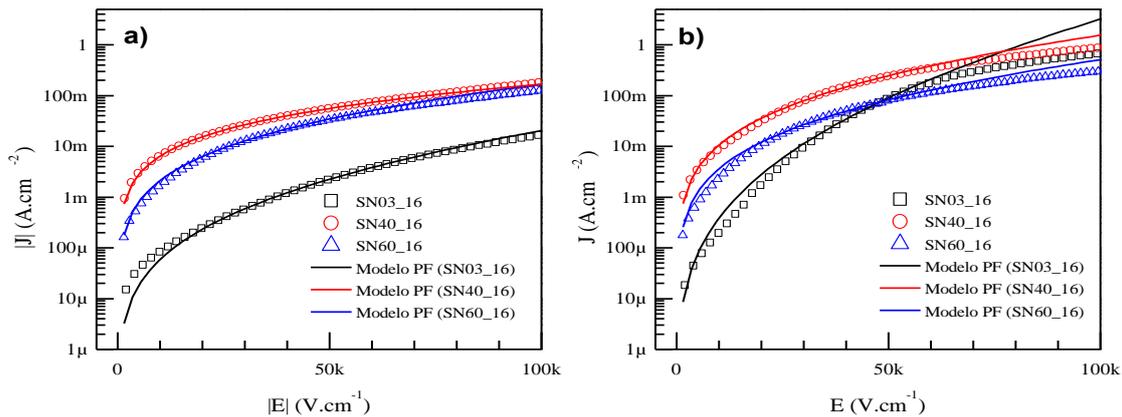


Figura 33: Medidas da densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para as amostras SN03, 40 e 60 recozidas a 1000 °C e medidas a 100 °C com as simulações dos modelos de condução adequados (Pool-Frenkel). Em (a) são mostrados as curvas com a polarização negativa e em (b) positiva.

$$J = C_1 |E| \exp(-a + b\sqrt{|E|}) \quad (2)$$

Tabela 7: Parâmetros usados para simulação do modelo de condução para os filmes de nitreto de silício.

Polarização	Parâmetros	SN03_16	SN40_16	SN60_16
Negativa	$R^2$	0,99957	0,99889	0,99996
	$C_1$	$5,03596 \times 10^{-9}$	$1,84048 \times 10^{-7}$	$6,04244 \times 10^{-7}$
	a	1,48292	0,80986	0,38354
	b	0,01641	0,00953	0,00444
Positiva	$R^2$	0,99835	0,99807	0,99814
	$C_1$	$3,44616 \times 10^{-8}$	$2,74337 \times 10^{-7}$	$8,62188 \times 10^{-7}$
	a	2,99834	0,94485	1,02715
	b	0,03109	0,01224	0,01239

#### 6.2.4 Medida de tempo de vida dos portadores

Usando o arranjo experimental descrito em 4.12, foram medidos os espectros de fotoluminescência da amostra SN40\_56 em intervalos de 1 ns. Os resultados estão mostrados na Figura 34. Foi ajustada uma função exponencial para encontrar o tempo de vida dos portadores mostrada pela Equação (3), onde  $I$  é a intensidade,  $t$  o tempo e  $\tau$  o tempo de vida. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** (a) mostra a intensidade em função do tempo para o comprimento de onda de aproximadamente de 450 nm. O tempo de decaimento da PL foi de 4,6 ns, enquanto o fator limitante da medida foi o pulso de excitação decai em 5,71 ns, ver **Erro! Fonte de referência não encontrada.** (b). Portanto, os tempos de vida dos portadores em filmes de nitreto de

silício são menores que nanosegundos, indicando que a emissão radiativa ocorre devido a níveis profundos dentro da banda proibida (níveis no meio da banda) [18,23–25] e não por confinamento quântico em nanocristais.

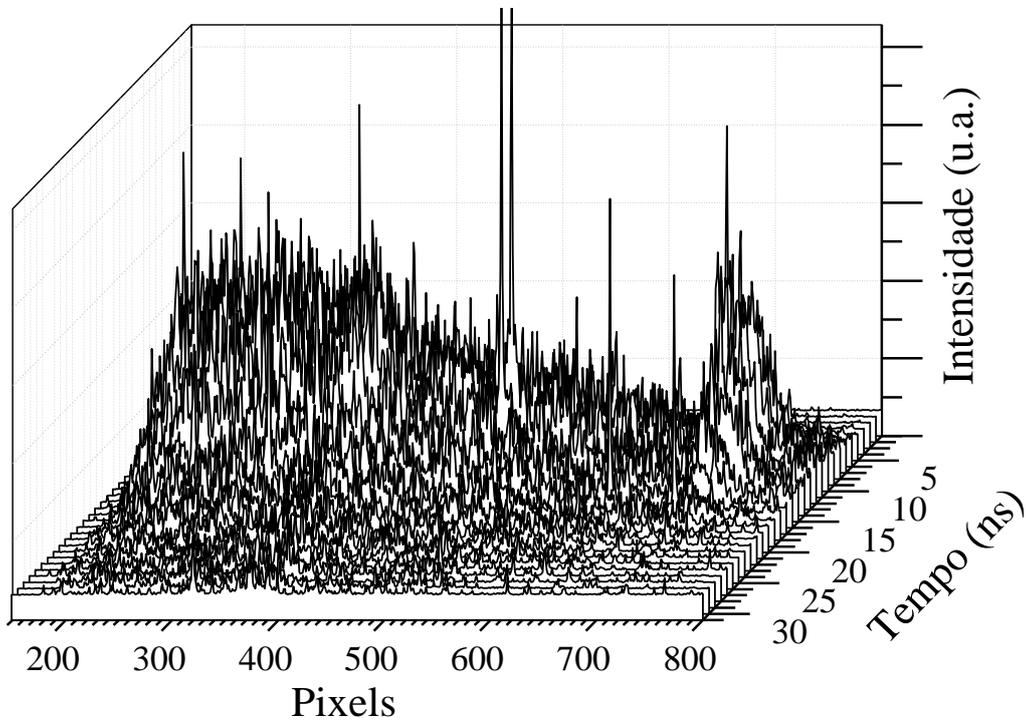


Figura 34: Espectros de fotoluminescência da amostra SN40\_56.

$$I = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3)$$

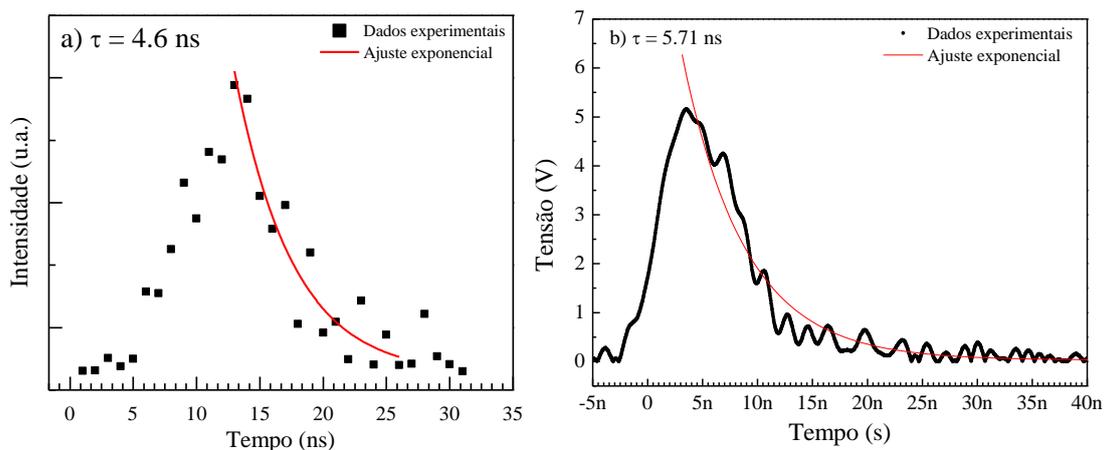


Figura 35: Intensidade da luz para (a) amostra SN40\_56 para 450 nm e (b) pulso de excitação de comprimento de onda de 355 nm. Os tempos de decaimento da excitação e da PL são muito próximos impossibilitando a determinação de tempo de vida dos portadores em filmes de nitreto de silício não estequiométricos.

### 6.3 Medidas de EL em função do campo elétrico aplicado

Nesta seção são mostrados os resultados de PL e EL em função do campo elétrico aplicado. A Figura 36 (a) mostra o espectro de PL da amostra SN03\_13 obtido com a excitação do laser de 266 nm com o feixe ajustado para a densidade de potência  $0,33 \text{ mW/mm}^2$ . O espectro possui uma banda de emissão entre 300 e 800 nm [27]. Foi feita uma deconvolução em seis gaussianas posicionadas nos seguintes comprimentos de onda: 338, 383, 426, 503, 605 e 704 nm. A Figura 36 (b) mostra os espectros de eletroluminescência da amostra SN03\_13 obtidos para os campos elétricos ( $\mathbf{E}$ ) entre  $0,31\text{-}1,16 \text{ MV.cm}^{-1}$  (4 e 15 V). Esse dispositivo apresentou uma emissão entre 500 e 1100 nm sendo composta por duas bandas principais centradas em 757 e 879 nm correspondendo a energias de 1,6 e 1,4 eV, respectivamente. Ao comparar os espectros obtidos por PL com os de EL foi possível observar que existem diferenças significativas nas bandas de emissão, mostrando assim que os espectros de emissão em filmes de SN dependem do método utilizado para excitação.

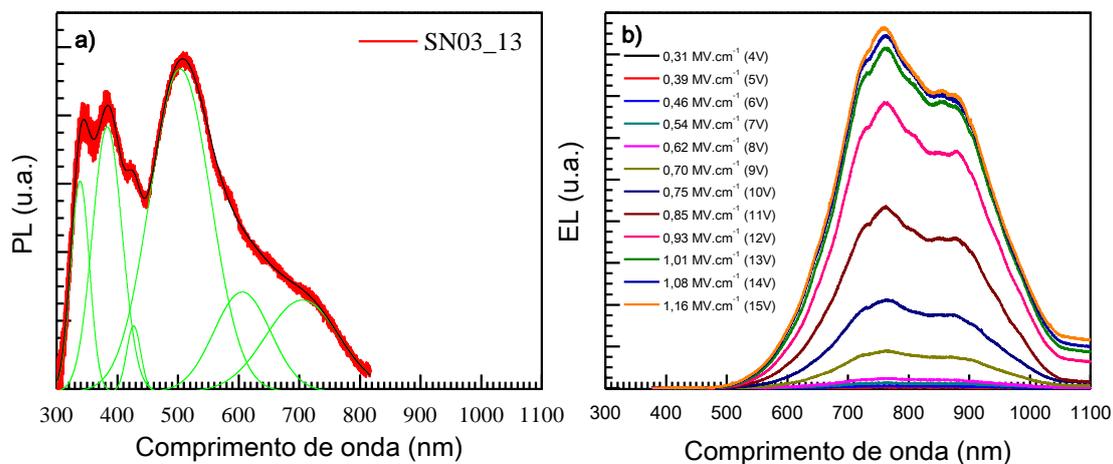


Figura 36: Em (a) é mostrado o espectro de PL da amostra SN03\_13. Enquanto em (b) são mostrados os espectros de eletroluminescência do dispositivo SN03\_13 para diferentes tensões aplicadas. Os espectros possuem uma banda de emissão composta por dois picos centrados em 757 e 879 nm. A intensidade apresenta saturação quando a tensão aplicada é maior ou igual a  $\sim 1,01 \text{ MV.cm}^{-1}$  (13 V).

O dispositivo iniciou a emissão quando o campo elétrico atingiu o valor de  $0,39 \text{ MV.cm}^{-1}$  (5 V) sendo que o campo elétrico limiar de operação ( $\mathbf{E}_L$ ) do dispositivo reportado pela literatura foi da ordem de  $0,50 \text{ MV.cm}^{-1}$  (3 V) [85]. Essa diferença foi de  $0,11 \text{ MV.cm}^{-1}$  maior que o obtido para a amostra SN03\_13, mostrando assim que os filmes de nitreto de silício obtidos por *sputtering* reativo são mais eficientes. A intensidade de eletroluminescência apresentou saturação quando o campo elétrico

aplicado foi igual ou superior a  $1,10 \text{ MV.cm}^{-1}$  (13 V). As bandas de emissão permaneceram com os mesmos valores de comprimentos de onda para diferentes campos elétricos aplicados. Essa característica indica que a emissão dos dispositivos foi produzida por níveis energéticos localizados e não por confinamento quântico [81]. A Figura 37 (a) mostra os espectros de eletroluminescência do dispositivo SN30\_13 obtidas através da polarização entre  $0,20$  e  $0,82 \text{ MV.cm}^{-1}$  (3 e 12 V, respectivamente). Esse dispositivo iniciou a emissão quando o campo elétrico atingiu o valor de  $0,27 \text{ MV.cm}^{-1}$  (4 V). A banda de emissão permaneceu inalterada sendo composta pelos picos já citados (757 e 879 nm), mostrando assim que os mecanismos de emissão permanecem os mesmos. A intensidade de eletroluminescência não apresentou saturação ou deslocamento de banda para outros comprimentos de onda.

A Figura 37 (b) mostra os espectros de eletroluminescência para a amostra SN30\_16, cuja diferença consiste no tempo de recozimento. Os campos elétricos aplicados permaneceram no intervalo entre  $0,35$  até  $0,98 \text{ MV.cm}^{-1}$  (4 até 14 V). Os primeiros sinais de eletroluminescência apareceram quando o campo elétrico atingiu  $0,49 \text{ MV.cm}^{-1}$ . Portanto, o tempo de tratamento térmico prejudicou a eficiência do dispositivo eletroluminescente, fazendo que o campo elétrico limiar de operação aumentasse  $\sim 0,22 \text{ MV.cm}^{-1}$ . A amostra SN03\_16 apresentou um início de saturação para campos maiores que  $0,84 \text{ MV.cm}^{-1}$  (12 V).

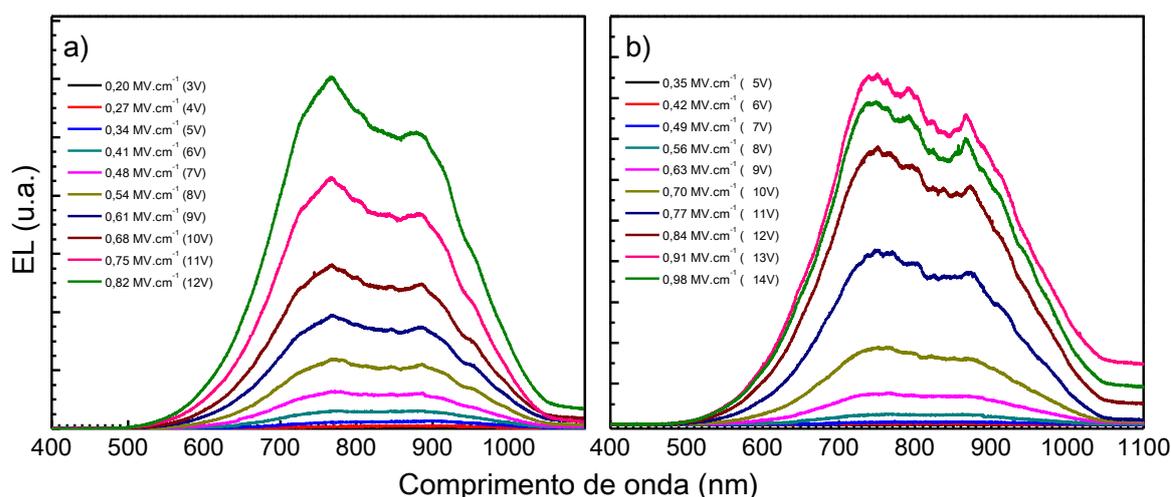


Figura 37: Espectros de eletroluminescência para os dispositivos (a) SN30\_13 e (b) SN30\_16. Os espectros apresentaram uma banda de emissão similar ao do dispositivo SN03\_13.

Os espectros de eletroluminescência das amostras SN35\_13 e SN35\_16 são mostrados na Figura 38 (a) e (b), respectivamente. O  $E_L$  de operação desse dispositivo

foi de  $0,55 \text{ MV.cm}^{-1}$  (8 V) para SN35\_13 e de  $0,49 \text{ MV.cm}^{-1}$  (7 V) para SN35\_16. A menor tensão de operação foi obtida pela amostra recozida por sessenta minutos. Neste experimento, o tempo de tratamento térmico acarretou em uma redução de aproximadamente 10% no campo elétrico limiar de operação para a amostra recozida por sessenta minutos. A banda de emissão da amostra SN35\_13 apresentou mudanças em relação às intensidades relativas entre os picos 757 e 879 nm, pois a banda em 757 nm exibiu melhor eficiência que 879 nm para as maiores campos elétricos aplicados, especialmente quando foi superior a  $\sim 0,80 \text{ MV.cm}^{-1}$ . A saturação foi observada para a amostra SN35\_16 para campos acima de  $0,77 \text{ MV.cm}^{-1}$  (11 V), comportamento que não foi observado para a amostra SN35\_13.

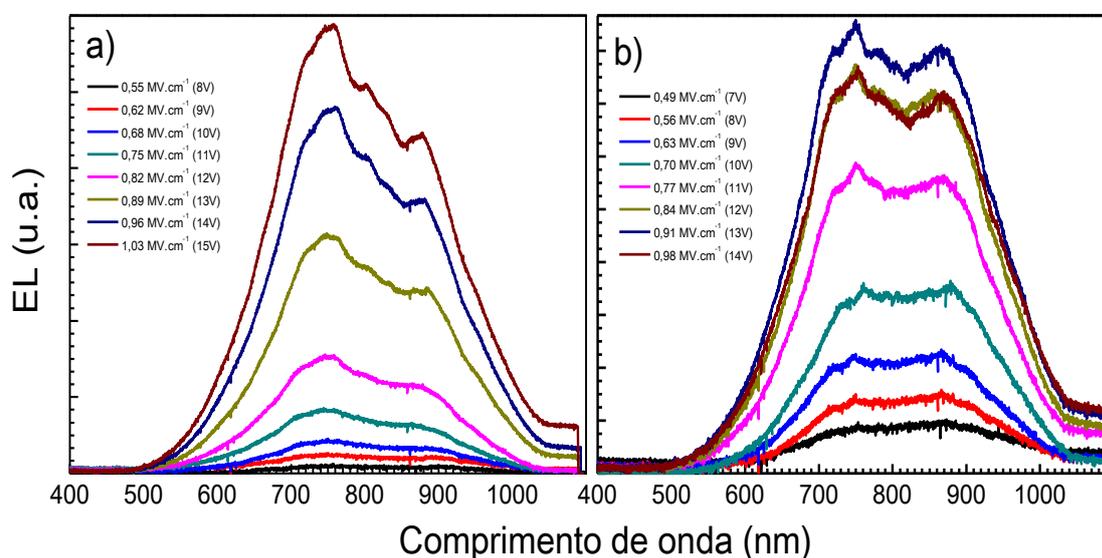


Figura 38: Espectros de eletroluminescência para os dispositivos (a) SN35\_13 e (b) SN35\_16. A banda de emissão para essas amostras está na faixa entre 500 e 1000 nm. As bandas que compõem os espectros estão centradas em 757 e 879 nm apresentando um crescimento desproporcional para a amostra SN35\_13. A campo elétrico limiar foi de  $0,55 \text{ MV.cm}^{-1}$  (8 V) para SN35\_13 e  $0,49 \text{ MV.cm}^{-1}$  (7 V) para SN35\_16.

A Figura 39 mostra os espectros de eletroluminescência para as amostras SN40\_13 e SN40\_16 composta por espectros similares às amostras anteriores (757 e em 879 nm). O pico em 757 nm possui maior contribuição para o espectro de EL, indicando assim que nessas amostras há a predominância de centros luminescentes de energias maiores. O campo elétrico limiar foi de  $0,60 \text{ MV.cm}^{-1}$  (9 V) para SN40\_13 e  $0,54 \text{ MV.cm}^{-1}$  (8 V) para SN40\_16. Ocorreu um aumento discreto no  $E_L$  que está relacionada à redução dos centros luminescentes necessitando de maiores tensões para iniciar a condução. A amostra SN40\_16 apresentou menor  $E_L$  quando comparada com a recozida por 30 min.

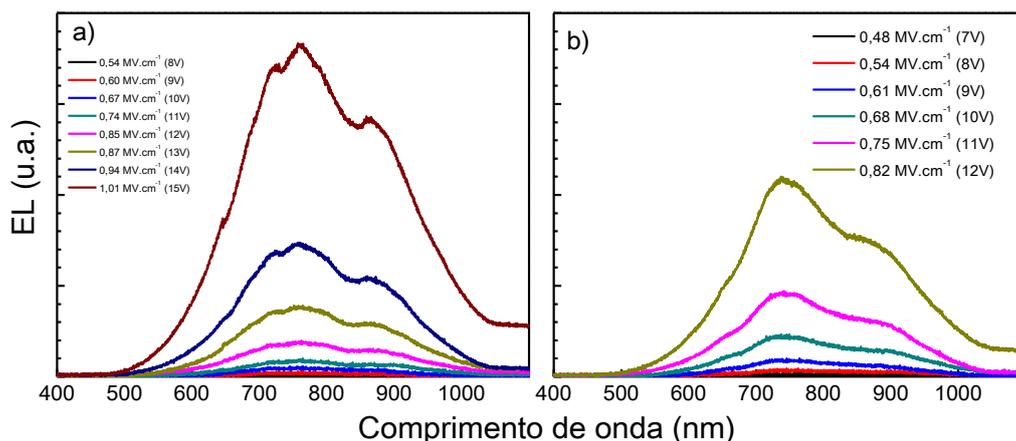


Figura 39: Espectros de EL para os dispositivos (a) SN40\_13 e (b) SN40\_16. A banda de emissão é composta por dois picos centrados em 757 e 879 nm. A tensão limiar de operação é em torno de 9 V ( $0,60 \text{ MV.cm}^{-1}$ ) e 8 V ( $0,54 \text{ MV.cm}^{-1}$ ) para as amostras SN40\_13 e SN40\_16, respectivamente.

O tempo de tratamento térmico não apresentou diferenças significativas nos espectros de eletroluminescência e não foram observadas regiões de saturação. Porém, o comportamento não linear da intensidade de EL em função do campo elétrico se torna mais evidente comparado com os resultados de amostras mostrados anteriormente. Para analisar esse comportamento, foi calculada a área dos espectros de EL e normalizada pela área máxima. Este valor foi feito o gráfico em função do campo elétrico aplicado, como mostra a Figura 40. A EL integrada apresenta um comportamento exponencial em função com o campo elétrico (ver curvas em verde). Para complementar a análise foi plotado a densidade de corrente elétrica normalizada em função do  $\mathbf{E}$  (ver curvas em azul) que mostrou dependência exponencial similar à área dos espectros de EL, conforme Figura 40. A dependência exponencial da corrente já era esperada, pois o modelo de condução para o nitreto de silício obedece ao modelo de Pool-Frenkel [81,86,87]. Os ajustes mostrados na Figura 40, linhas preta e verde, apresentaram o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) nos valores de 0,99457 e 0,99256, respectivamente, mostrando que o modelo utilizado para explicar a condução é adequado. Foi observada uma dependência linear entre a intensidade de EL e a densidade de corrente ( $\mathbf{J}$ ) estabelecendo uma relação direta entre a quantidade de fótons emitidos com a quantidade de portadores que são injetados, ver Figura 41.

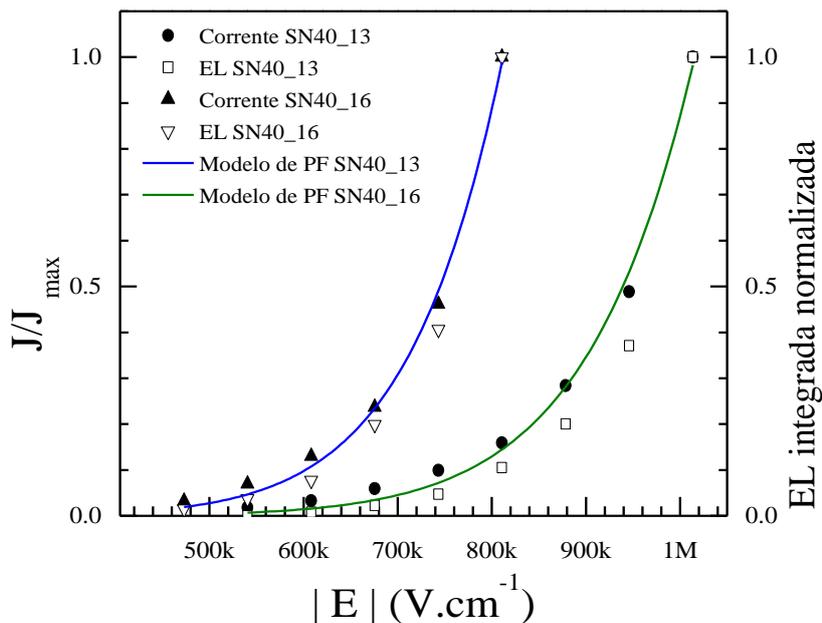


Figura 40: Dependência da densidade de corrente e da eletroluminescência em função do campo elétrico. A intensidade de EL e a densidade de corrente aumentam exponencialmente com o campo elétrico. Esse efeito mostra que há uma correspondência linear entre a emissão de luz e a densidade de corrente.

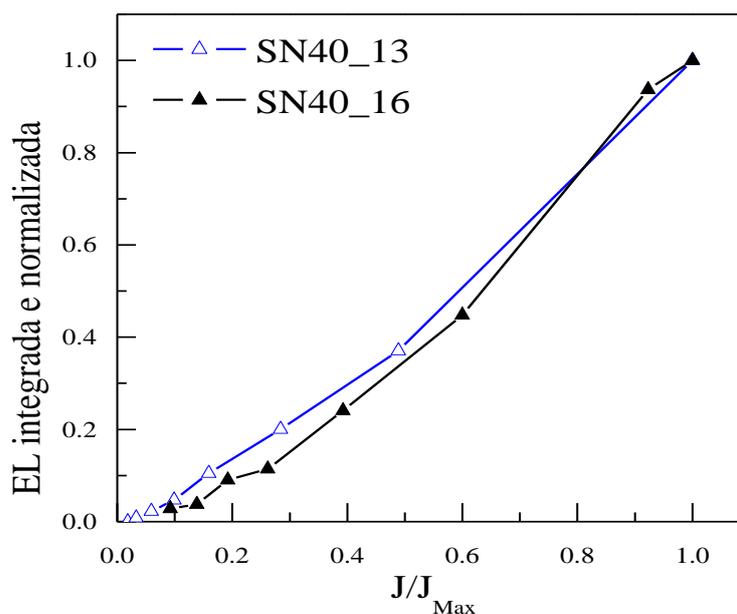


Figura 41: Intensidade de EL em função da densidade de corrente ( $J$ ).

#### 6.4 Influência da polarização nos espectros de EL

Nesta Seção são apresentados os resultados de eletroluminescência em ambas as polarizações com a finalidade de estudar a influência da corrente elétrica nos espectros de eletroluminescência. As amostras SN03\_56, SN03\_16, SN40\_56, SN40\_16,

SN60\_56 e SN60\_16 foram preparadas de acordo com os procedimentos descritos nas seções anteriores, tratadas termicamente em 500 ou 1000 °C por 60 min em *forming gas*.

A Figura 42 mostra os resultados de eletroluminescência para as amostras SN03 recozidas em 500 e 1000 °C por sessenta minutos e ambas as polarizações. Os experimentos foram conduzidos controlando a corrente, pois esta possui uma relação linear com a intensidade de EL, como mostrado em 6.3. A intensidade de EL apresenta um comportamento quase linear para ambas as polarizações.

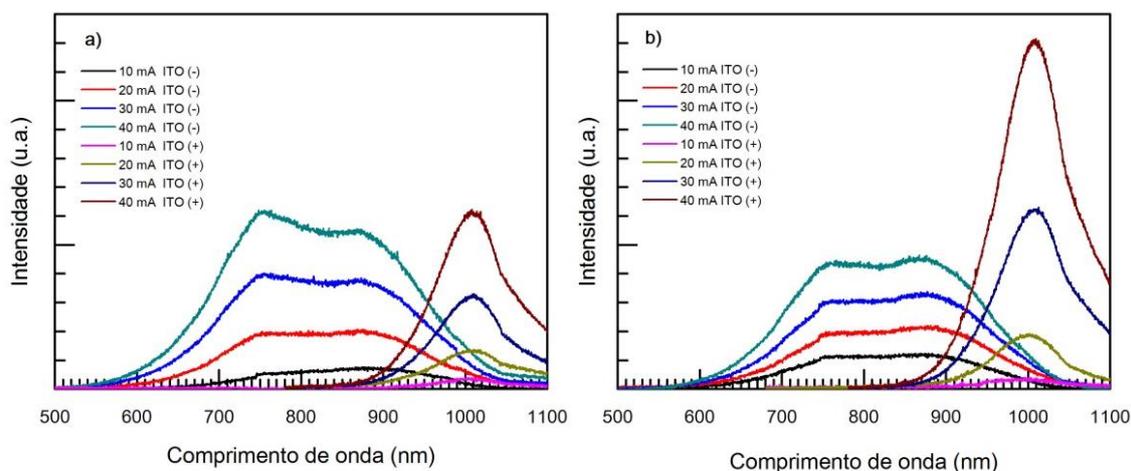


Figura 42: Medidas de EL em polarização negativa e positiva, adquiridas em diversas correntes para as amostras (a) SN03\_56 e (b) SN03\_16.

A Figura 43 (a) mostra os espectros de EL para a amostra SN40\_56. A intensidade da banda de emissão apresenta um comportamento linear com a corrente. A amostra SN40\_16 possui características atípicas quando a intensidade dos espectros de EL foi comparada com os espectros das outras amostras, conforme mostrado na Figura 43 (a) e (b). O regime de deposição resultou em um filme que não suportou completamente o estresse experimental ao qual foi submetido. Isso fica evidente quando a intensidade de EL decai abruptamente após a corrente atingir o valor de 30 mA devido à degradação imposta pelo movimento de cargas. Além disso, não foi observado a banda de emissão com a intensidade considerável em ~1010 nm com a inversão da tensão.

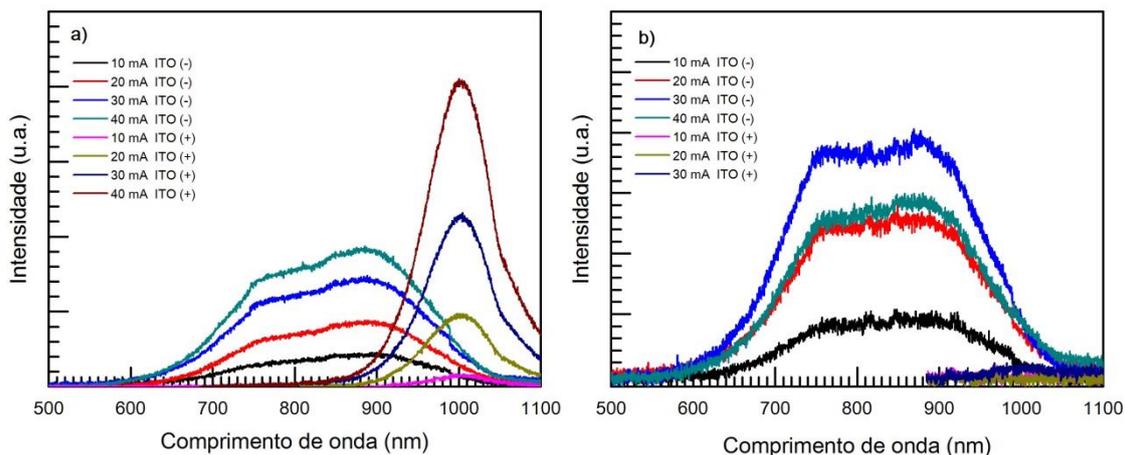


Figura 43: Medidas de EL em polarização negativa e positiva adquirida em diversas correntes para as amostras (a) SN40\_56 e (b) SN40\_16. A amostra SN40\_16 apresentou um comportamento atípico devido à queda de intensidade após atingir a corrente de 30 mA além de não emitir a banda de emissão centrada em ~1010 nm. Isso indica que este filme sofreu degradação com a passagem de corrente.

Os espectros de EL de SN60\_56 são mostrados na Figura 44 (a). Os dispositivos queimaram quando foram submetidos a corrente de 30 mA, mostrando assim fragilidade quando submetidos a correntes dessa ordem. Entretanto, a intensidade dos espectros em função da corrente apresentaram características similares com os demais. A amostra SN60\_16 manifestou melhor desempenho quando comparada com a amostra recozida a 500 °C já que não ocorreu a degradação pela passagem de corrente. Os espectros de EL não apresentaram mudanças significativas para as diferentes temperaturas de recozimentos (500 °C e 1000 °C).

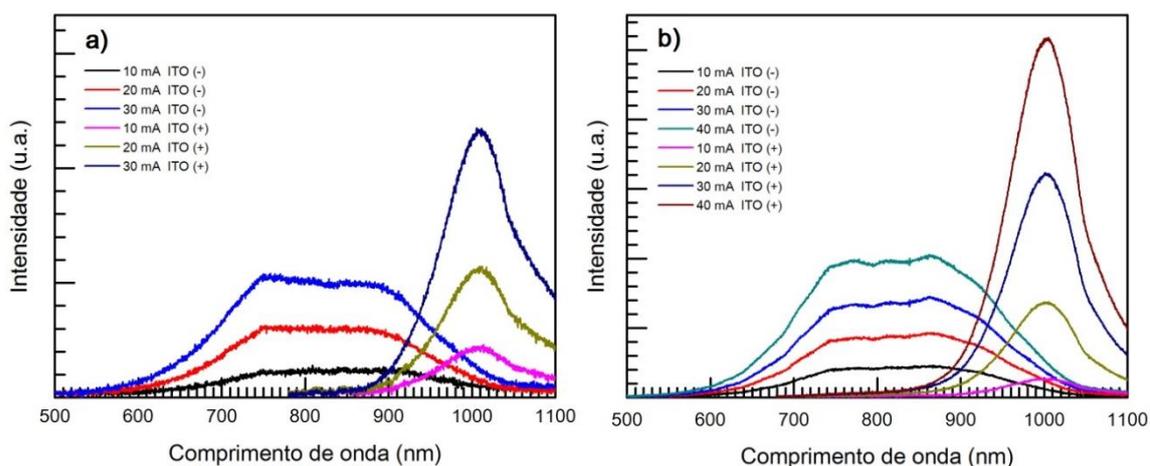


Figura 44: Medidas de EL em polarização negativa e positiva adquirida em diversas correntes para as amostras (a) SN60\_56 e (b) SN60\_16. A amostra SN60\_56 degradou com a passagem de corrente que resultou na falta do espectro de EL para correntes acima de 30 mA.

A intensidade de EL foi normalizada pelo seu máximo para cada amostra e plotada em função da densidade de corrente para ambas as polarizações. A Figura 45 (a) mostra os dados experimentais para a polarização negativa onde foi possível confirmar que a intensidade possui um comportamento linear com a densidade de corrente. Foi feita análise similar para os espectros adquiridos com a polarização positiva, cujos dados são mostrados na Figura 45 (b), onde foi observada uma dependência quase linear da intensidade em função da densidade de corrente.

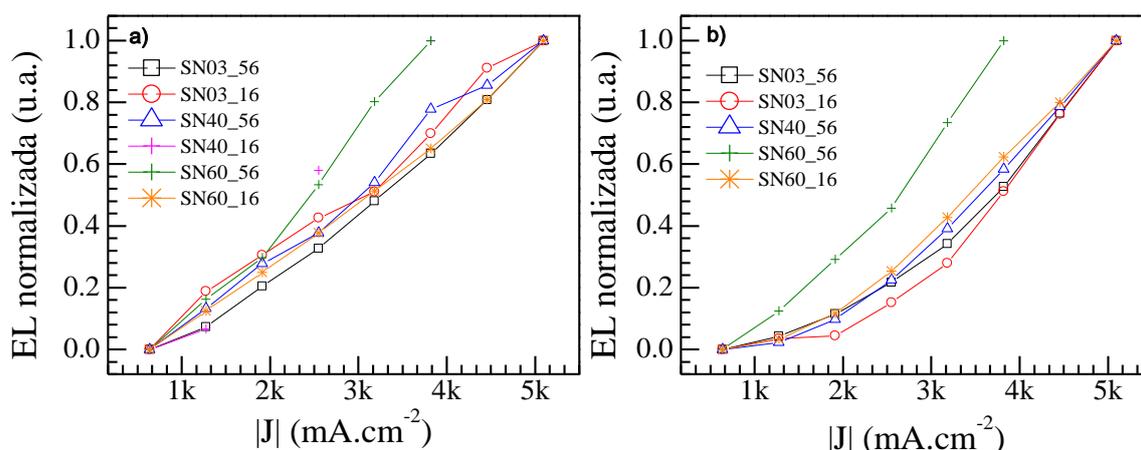


Figura 45: Comparação entre a intensidade de EL normalizada em função da densidade de para as polarizações (a) negativas e (b) positivas.

Medidas de EL em corrente alternada (EL-AC) foram feitas para as amostra SN03\_16 conforme o arranjo experimental mostrado na Seção 4.6. A Figura 46 (a) mostra os espectros de EL coletados em corrente alternada para diferentes amplitudes de campos elétricos. A intensidade dos picos de menores comprimentos de onda aumentou de forma não linear com o aumento do campo elétrico aplicado (como já foi reportado nas Seções anteriores) enquanto a intensidade do pico em 1000 nm aumentou quase que linearmente, ver Figura 46 (b).

A Figura 47 mostra os espectros de EL obtidos em diferentes frequências (60 até 500 kHz) mantendo a amplitude do campo elétrico constante em  $825 \text{ kV.cm}^{-1}$  para a amostra SN03\_16. A intensidade e a forma dos espectros não apresentaram mudanças significativas. Isso mostra que a frequência não altera o mecanismo de injeção e recombinação radiativa dos portadores quando os filmes foram submetidos a campos alternados. A Figura 48 mostra uma comparação entre os espectros de EL obtidos em campo elétrico contínuo (EL-DC) para correntes de 20 mA (polarização negativa e positiva) com o espectro de EL obtido em campos alternados ( $730 \text{ kV.cm}^{-1}$ ) para a

amostra SN03\_16. O sinal de EL-AC mostrou-se ser uma composição dos espectros de EL-DC obtidos separadamente em ambas as polarizações. Portanto, as propriedades luminescentes em campos alternados foram as mesmas que regem os de campos contínuos.

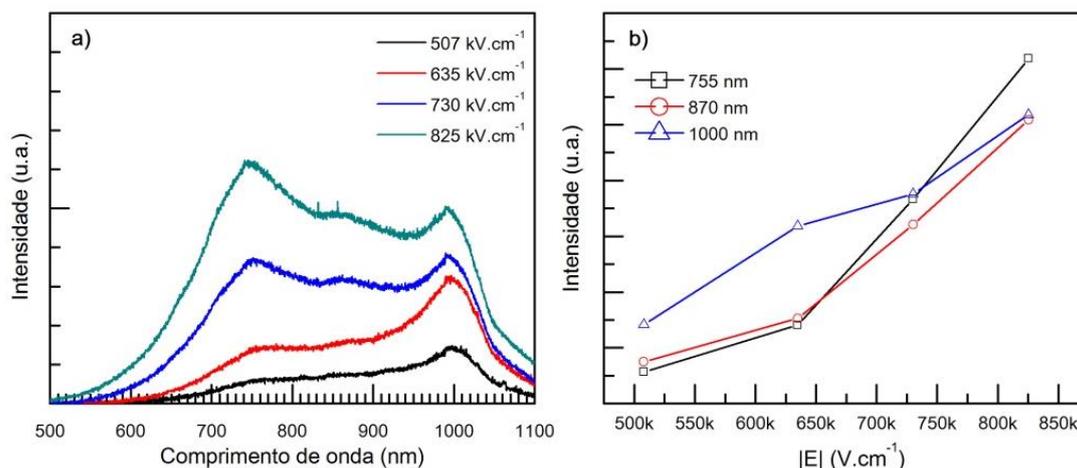


Figura 46: Em (a) são mostradas as medidas de EL em campo elétrico alternado para a amostra SN03\_16 mantendo a frequência em 100 kHz. Os espectros possuem uma banda de emissão entre 500 e 1100 nm com picos centrados no comprimento de onda 755, 870 e 1000 nm. Em (b) mostra como a intensidade varia com o campo elétrico aplicado.

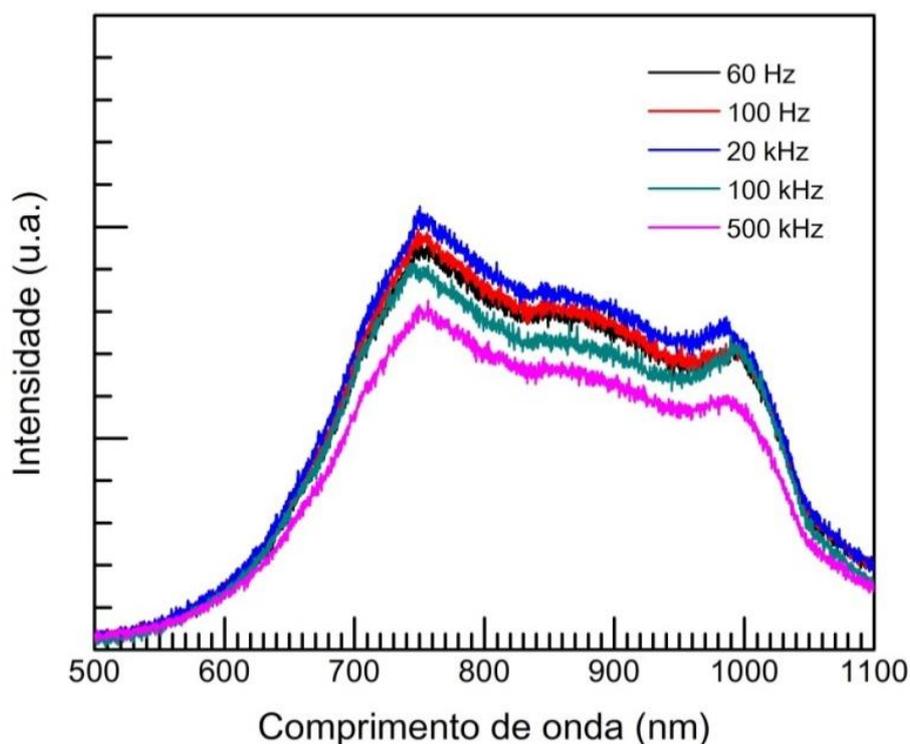


Figura 47: Medida de EL em campos elétricos alternados ( $E = 825 \text{ kV.cm}^{-1}$ ) medidos em diferentes, frequências para a amostra SN03\_16.

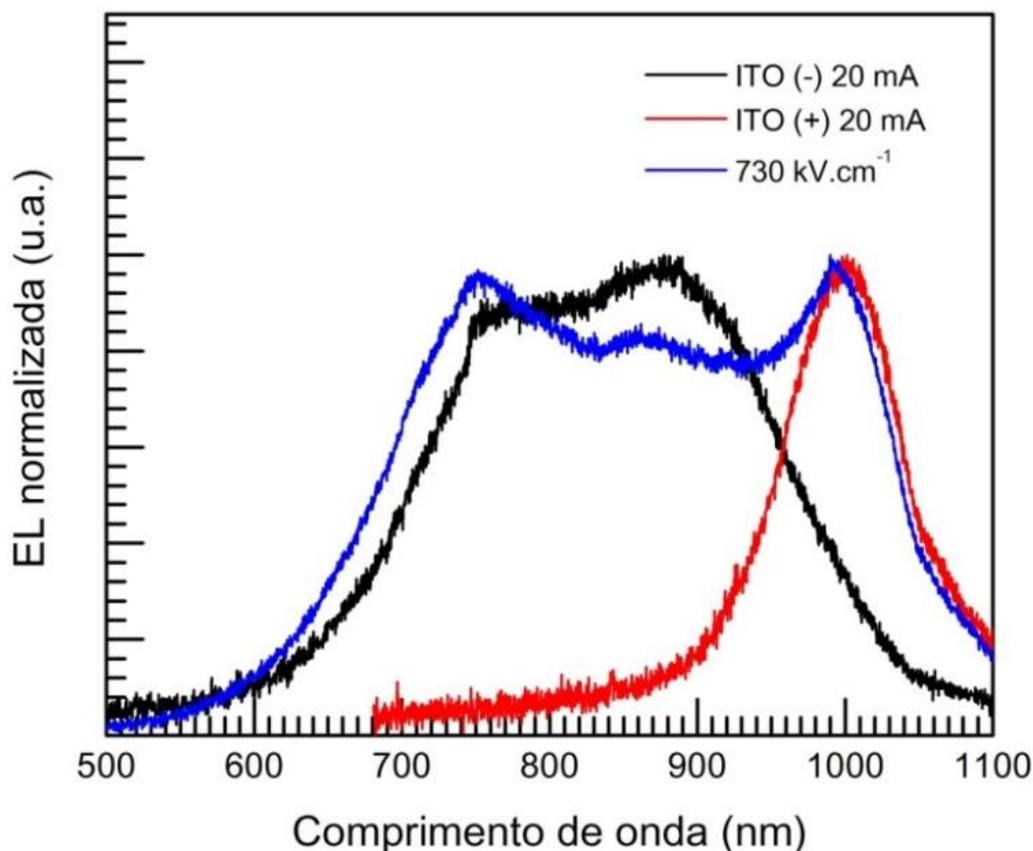


Figura 48: Comparação entre os espectros de EL obtidos em campos contínuos (correntes  $\pm 20$  mA) em campos alternados ( $E = 730 \text{ kV.cm}^{-1}$  em 100 kHz) para a amostra SN03\_16.

As bandas de emissão obtidas pelas medidas de foto e eletroluminescência apresentaram diferentes espectros. A Figura 49 compara os espectros de PL (curva em preto), EL-N (curva em vermelho com a polarização negativa) e EL-P (curva em azul com a polarização positiva) da amostra SN03\_16. O espectro de PL apresentou uma banda de emissão entre 310 e 900 nm composto por quatro picos principais centrados nos comprimentos de onda de aproximadamente 345 nm (3,6 eV), 390 nm (3,2 eV), 425 nm (2,9 eV) e 515 nm (2,4 eV), resultantes da recombinação radiativa dos portadores através de níveis existentes na banda proibida do nitreto de silício (ver Figura 6 (b)) [27,35]. Os espectros de EL foram coletados mantendo a corrente elétrica constante em 40 mA em ambas as polarizações. A EL-N é composto por dois picos nos comprimentos de onda de 760 nm (1,6 eV) e 880 nm (1,4 eV) que formam uma banda de emissão de 560 até 1040 nm. O espectro mudou significativamente quando aplicada a polarização negativa, onde foi observado um espectro constituído por um único pico centrado em 1010 nm (1,2 eV). A diferença torna-se mais evidente quando esses sinais são comparados com o espectro de PL, mostrando assim que as condições de excitação desempenham um papel determinante para a emissão.

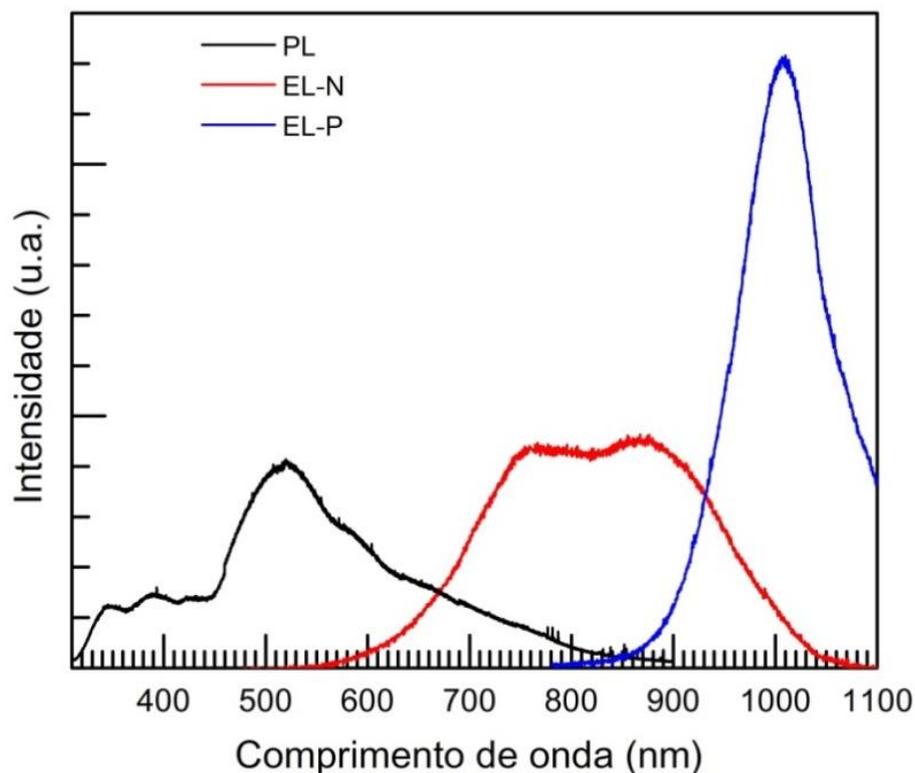


Figura 49: Espectros de fotoluminescência e eletroluminescência para a amostra SN03\_16. A curva em preto mostra o sinal proveniente da excitação óptica obtida com um laser de comprimento de onda de 266 nm com a irradiância ajustada para  $0,33 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Os espectros de EL foram obtidos em polarizações diferentes (vermelho para tensão negativa no ITO e azul para positiva) com a corrente fixada em 40 mA.

Para compreender melhor a diferença entre os espectros, foi simulado um diagrama de bandas para o nitreto de silício sanduichado entre o contato de ITO e o substrato de silício com o auxílio do *Band Diagram Program* [88] (Figura 49), cujos parâmetros de simulação são mostrados na Tabela 8. Os níveis intermediários foram introduzidos artificialmente usando os dados fornecidos pela literatura [35,81,82] que são indicados pelos números de 1 até 4. Os níveis 1, 2 e 4 correspondem aos níveis introduzidos pelos centros  $\equiv\text{Si}^-$ ,  $\equiv\text{Si}^0$  e  $=\text{N}^-$  enquanto que o nível 3 foi medido experimentalmente em [81,82] e possui a energia 1,2 eV menor que o 2 e 1,1 eV maior que o 4. Essa simulação foi feita considerando o valor de 4,7 eV para a função trabalho do ITO [52] em condição de banda plana ( $V_{\text{FB}} = 0,7021 \text{ V}$ ). Os elétrons injetados em pelo ITO tenderiam a preencher o nível 3, pois não teriam energia suficiente para ocupar os níveis 1 ou 2. Para o sentido inverso, os elétrons injetados pelo silício iriam ocupar preferencialmente o nível 2 podendo decair para qualquer estado de energias menores. Considerando essas características, existem divergências entre os espectros de EL esperados com os medidos experimentalmente.

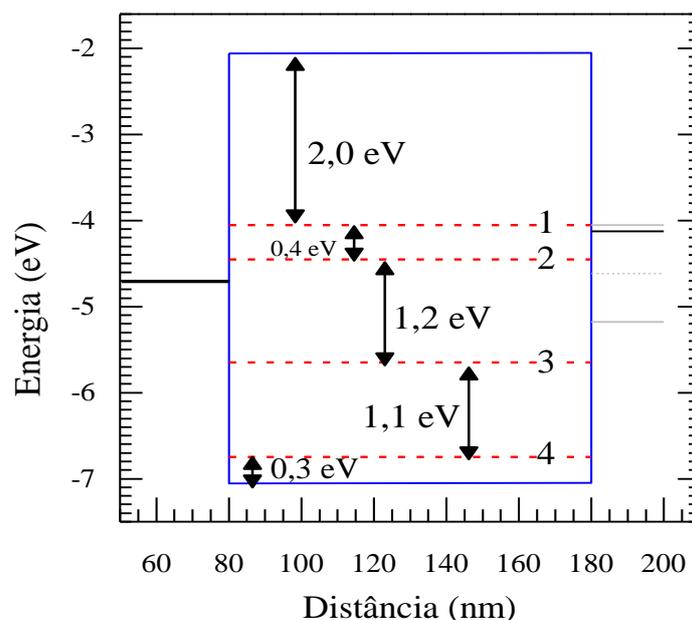


Figura 50: Diagrama de bandas para um filme de nitreto de silício de espessura de 100 nm sanduichado entre um contato de ITO e um substrato de silício tipo n seguindo as especificações descritas pelo fabricante simulada com o auxílio do *Band Diagram Program* [88]. Os níveis 1, 2, 3 e 4 foram introduzidos artificialmente com base em dados da literatura [35,81,82]. Nesta simulação é mostrado o diagrama de bandas com a função trabalho do ITO segundo a literatura [51] na condição de banda plana.

Tabela 8: Parâmetros usados para a simulação do diagrama de bandas em condição de banda plana.

Largura da banda proibida do $\text{Si}_3\text{N}_4$	5,0 eV
Função trabalho do ITO	4,7 eV
Concentração de portadores no Si	$1,912 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Os elétrons injetados pelo ITO devem preencher o nível 1 para que os resultados experimentais sejam coerentes com as previsões teóricas. Para demonstrar essa possibilidade, foi simulado um diagrama de banda, conforme mostrado na Figura 51. O dispositivo está sob a condição de banda plana ( $V_{\text{FB}} = 0,50 \text{ V}$ ) considerando o valor de 3,5 eV para a função trabalho do ITO. Os elétrons são injetados pelo ITO com energia suficiente para preencher o nível 1 possibilitando o decaimento para os estados 2, 3, 4 ou para a banda de valência (BV). Os espectros de EL-N coletados mostraram que os decaimentos radiativos que ocorrem do  $1 \rightarrow 3$  (1,6 eV) e do  $3 \rightarrow \text{BV}$  (1,4 eV) ao passo que em espectros de EL-P exibiram a emissão de fótons com energia de 1,2 eV, correspondente a transição radiativa de  $2 \rightarrow 3$ . Esta polarização injeta os elétrons pelo silício com energia suficiente para popular o nível 2 devido ao nível de Fermi estar abaixo do nível 1.

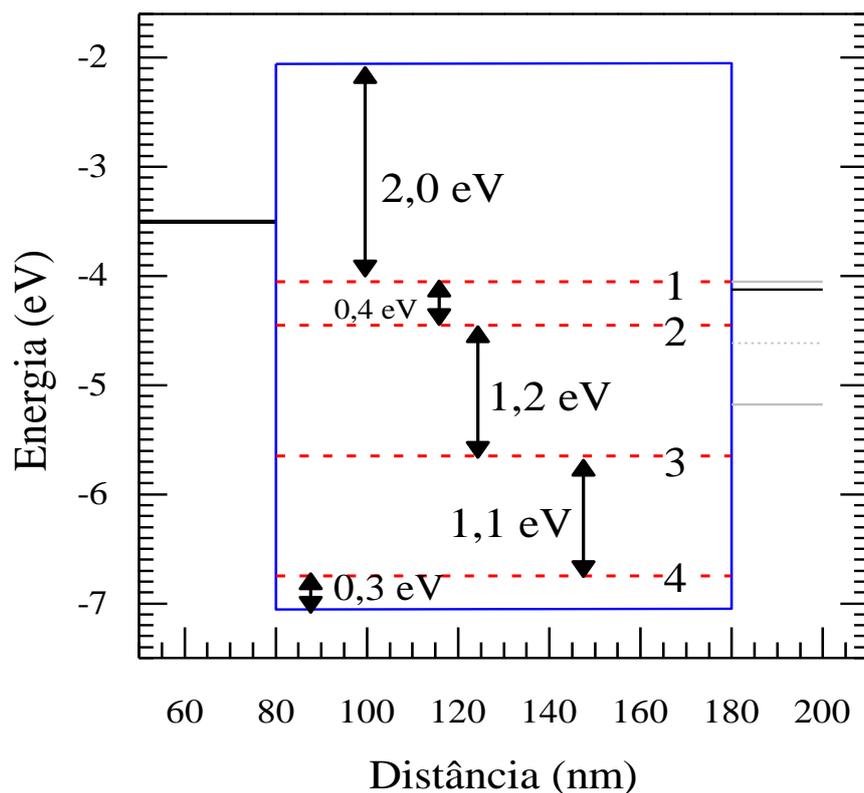


Figura 51: Diagrama de bandas para um filme de nitreto de silício considerando o valor de 3,5 eV para a função trabalho do ITO em condição de banda. Os níveis 1, 2, 3 e 4 foram introduzidos artificialmente com base em dados da literatura [35,81,82].

A função trabalho do ITO pode ser alterada de acordo com o método utilizado para sintetizar os filmes. A literatura reporta que o valor da função trabalho do ITO possui o valor médio de 4,3 eV [89,90] enquanto que o alumínio (Al) possui o valor aproximado de 4,15 eV [2], tal característica foi usada para determinar comparativamente a função trabalho do ITO. Para isso, foram depositados contatos de alumínio de mesma área na amostra SN03\_16 e feito uma medida de curva de capacitância em função da tensão [2], conforme mostrado na Figura 52. O dispositivo com o contato de ITO apresentou um deslocamento para a esquerda de aproximadamente 5,6 V em comparação com a curva do dispositivo com o contato de Al. Essa característica mostra que a função trabalho para o ITO foi consideravelmente menor que a do alumínio [2] e, mesmo não conhecendo precisamente o valor da função trabalho, os resultados experimentais de EL e curva C-V permitem inferir que o valor é menor ou igual a 4 eV. Portanto, os níveis energéticos presentes na banda proibida dominam a emissão de luz e a condutividade nestas amostras.

A diferença entre os espectros de emissão para as diferentes polarizações pode ser usada como uma interface entre os sinais elétricos e ópticos. Os valores binários

podem ser atribuídos para diferentes comprimentos de onda como, por exemplo, 800 nm para o bit 0 e 1010 nm para o bit 1.

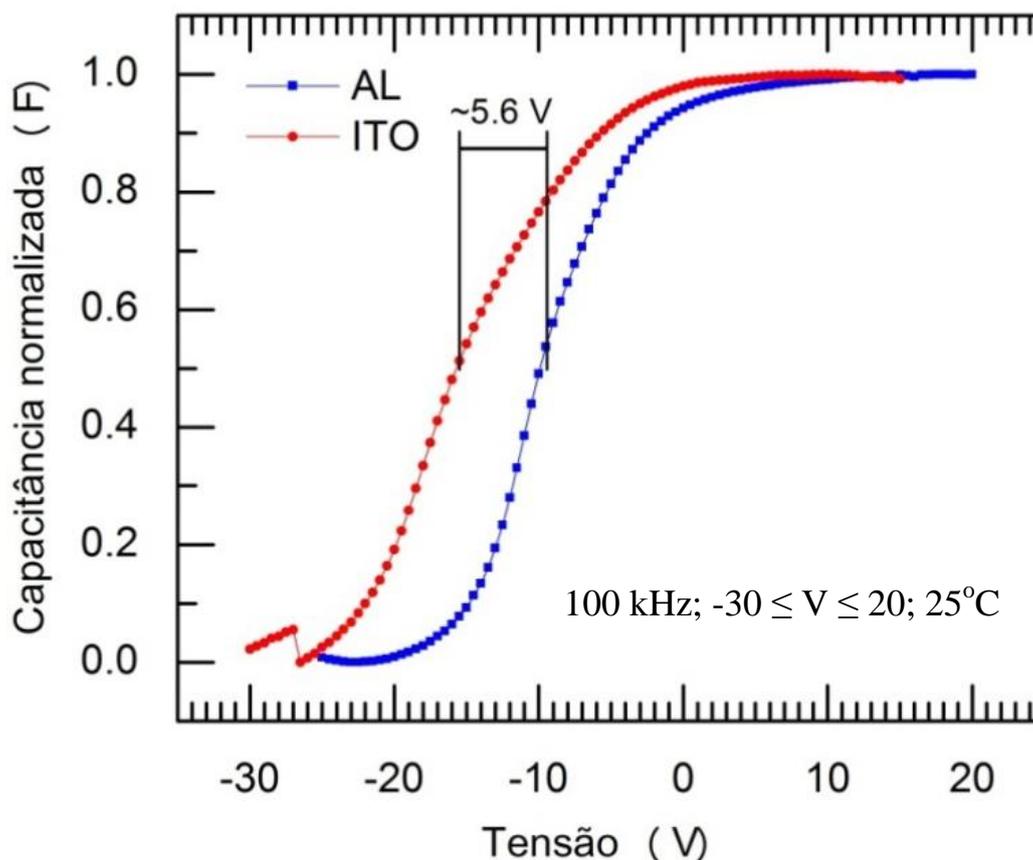


Figura 52: Curva C-V para a amostra SN03\_16 para os contatos de ITO (círculos vermelhos) e alumínio (círculos azuis). Esses resultados indicam que o ITO possui a função trabalho menor que a do alumínio, pois a curva de capacitância com os contatos de ITO esta deslocada para a esquerda quando comparada com a do alumínio.

### 6.5 Medida de EL em temperatura variável

Medidas de EL em temperatura variável foram feitas para o dispositivo SN40\_16. A amostra foi inserida em um criostato que permite ajustar a temperatura com o auxílio de um controlador PID. A Figura 53 mostra as medidas de eletroluminescência feitas com a temperatura do dispositivo na faixa entre 50 e 300 K. Todas as medidas foram feitas utilizando um Keithley como fonte de tensão, ajustado para fornecer 4 V. A corrente elétrica foi monitorada e deixada como parâmetro livre. Os espectros de eletroluminescência apresentaram uma banda de emissão na faixa de 500 a 1000 nm, como já mostrada no texto (ver Figura 39).

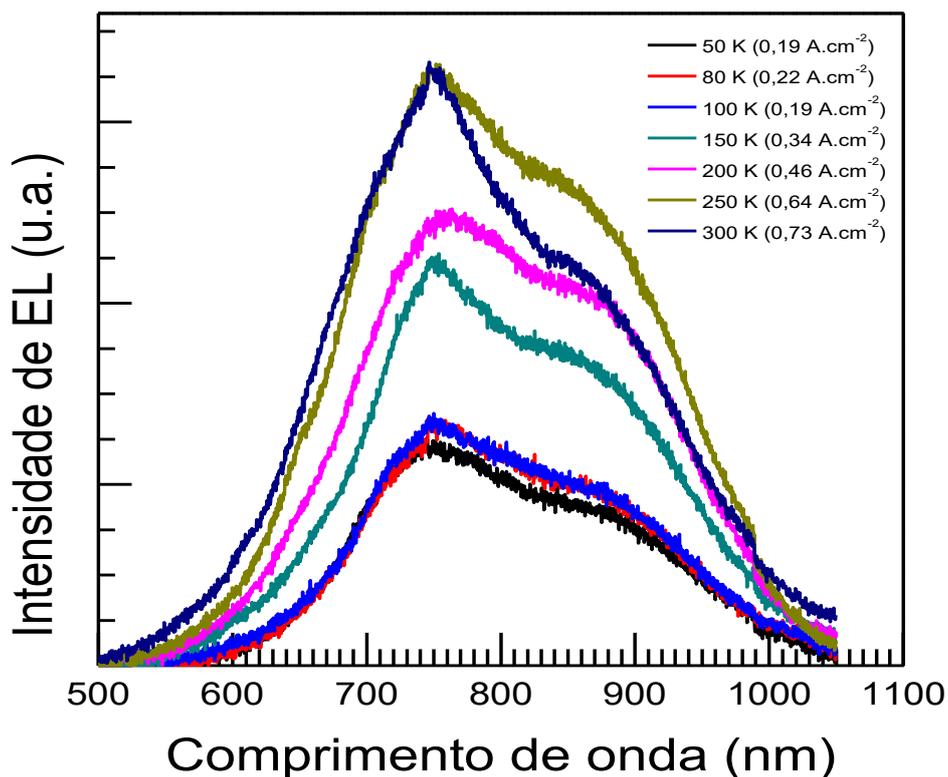


Figura 53: Espectros de EL da amostra SN40\_16 obtidos em diversas temperaturas (50–300 K) para a tensão aplicada de 4 V (0,72 MV.cm<sup>-1</sup>). A banda de emissão é composta por dois picos (743 e 883 nm) que englobam a faixa de comprimento de onda 500 até 1000 nm.

Os espectros de EL são compostos por duas bandas centradas nos comprimentos de onda 743 e 883 nm, os quais foram ajustados usando duas gaussianas em sua composição. Os dados dos ajustes e a corrente elétrica em função da temperatura da amostra são mostrados na Figura 53 (a). A corrente elétrica aumenta com a temperatura sugerindo, apresentando um mínimo de 1,5 mA para temperaturas menores que 100 K. Essa dependência da condutividade com a temperatura foi prevista pelo modelo de condutividade de PF. Essa tendência foi seguida pela intensidade integral de eletroluminescência assim como cada gaussianas que fazem parte dos espectros. A dependência linear da intensidade de EL com a corrente elétrica foi discutida anteriormente, portanto para estabelecer a correlação entre a taxa de recombinação e a temperatura relativa à intensidade total dos espectros foi normalizado com a respectiva corrente elétrica obtendo a Figura 53 (b). Foi observado que há um aumento da eficiência com a redução da temperatura até atingir o máximo em 100 K. Com a redução da energia térmica, os portadores tendem a reduzir a taxa de recombinação não radiativa devido à ausência dos fônons. A Figura 54 mostra os espectros de PL em função da temperatura para a amostra SN03. Foi integrada a intensidade de EL para

cada um dos espectros e foi plotado em função da temperatura. Foi observado que a intensidade de PL e a de EL exibe comportamentos equivalentes. Fato que reforça a natureza similar do acoplamento elétron-fônon para ambas as situações.

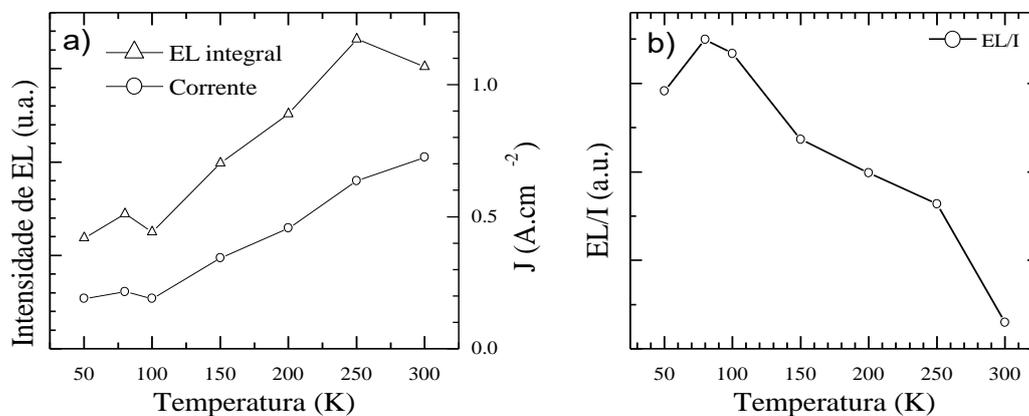


Figura 54: Em (a) são mostradas as intensidades de EL e densidade de corrente em função da temperatura para a amostra SN40\_16. (b) Intensidade de EL normalizada pela corrente para cada temperatura.

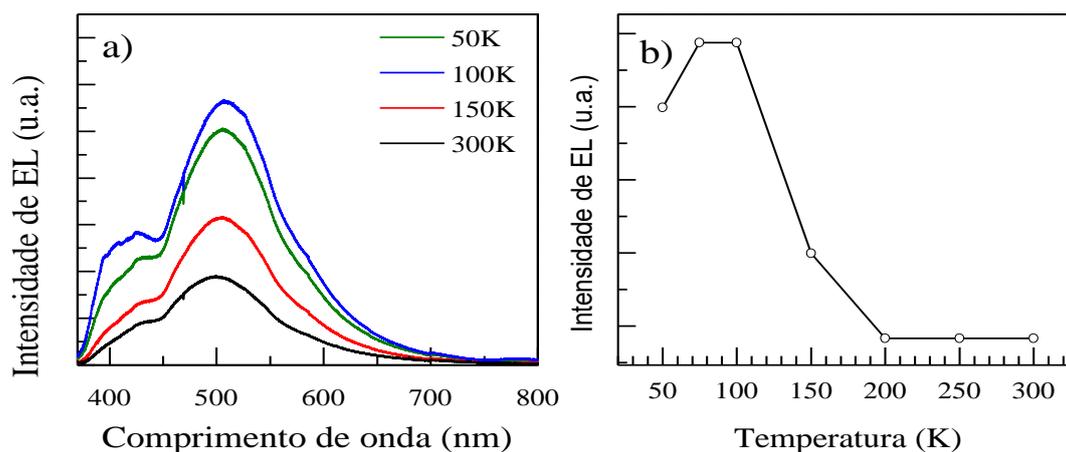


Figura 55: Em (a) são mostrados os espectros de PL medidos em diferentes temperaturas para a amostra SN03 enquanto que em (b) é mostrado a dependência da intensidade de EL integrada em função da temperatura.

## 7 CONCLUSÕES

Os filmes de nitreto de silício não estequiométricos depositados por *sputtering* reativo possuem estados energéticos dentro da banda de valência que contribuíram para a emissão de luz. A ampla banda de emissão obtida para as diferentes condições de caracterização por PL e EL é resultante do excesso de nitrogênio presentes nos filmes. Nesta condição, existe uma grande densidade de ligações químicas incompletas que resultam em estados localizados na banda proibida. Os espectros de fotoluminescência apresentaram uma banda de emissão entre os comprimentos de onda de 310 até 900 nm composta pelos picos 345 nm, 390 nm, 425 nm e 515 nm quando excitados por fótons de energia de 4,7 eV (266 nm). Foram implantados átomos de arsênio e boro nas amostras com a finalidade de modificar a banda de emissão. Os filmes dopados com As tiveram um pico de emissão em 725 nm (1,7 eV) não observado nas outras amostras além de suprimir completamente a emissão em 390 nm (3,2 eV) indicando que há um processo competitivo entre as transições 390 e 725 nm, onde a última domina a emissão radiativa. A intensidade máxima de PL ocorreu em 100 K para a maior parte das amostras. Essa mudança na intensidade mostra que os fônons atuam de forma a reduzir a taxa de recombinação radiativa, comportamento observado para as medidas de EL em várias temperaturas. Imagens de TEM mostraram que os filmes possuem nanocristais de nitreto de silício nas fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  confirmadas pelos padrões de difração. Medidas de EELS comprovaram que os nanocristais de nitreto de silício foram dopados pelo B, porém não foi possível confirmar a presença de As dentro dessas nanopartículas.

O modelo de Pool-Frenkel apresentou boa concordância com as medidas I-V para os filmes de nitreto de silício, indicando que os portadores de carga são conduzidos através dos níveis dentro da banda proibida. Os filmes de nitreto de silício com excesso de nitrogênio apresentaram maior condutividade que os filmes reportados na literatura. Provavelmente, essa diferença está associada a maior quantidade de níveis na banda proibida devido ao maior número de ligações pendentes gerada pela falta de estequiometria ( $\text{SiN}_x$  para  $x > 1,33$ ). Os elétrons foram injetados nos estados intrabanda que possibilitou a emissão em diferentes comprimentos de onda, 760 e 880 nm para a EL-N e 1010 nm para a EL-P, quando comparados com os espectros de PL que emitiram na região do UV-Vis. As intensidades dos espectros da EL aumentam quase

linearmente com a densidade de corrente, indicando que a quantidade de fótons emitidos foi proporcional a quantidade de elétrons injetada nas amostras.

Foram investigadas as influências dos tempos e das temperaturas de tratamento térmico nas propriedades eletroluminescentes. As amostras foram recozidas em diversas condições, porém não foram observadas mudanças significativas nos espectros de EL. Os valores dos índices de refração reduziram para as temperaturas de recozimentos feitos a 1000 °C devido à remoção do Ar presentes na amostra.

Os espectros de eletroluminescência em campos alternados são uma composição das bandas de emissão obtidas separadamente para as diferentes polarizações. Os comprimentos de onda das bandas e a intensidade dos espectros de EL permaneceram inalterados para as diferentes frequências (60 Hz até 500 kHz), reforçando o caráter independente da emissão em cada polarização.

Os filmes de nitreto de silício com excesso de nitrogênio depositado por *sputtering* reativo apresentaram alta reprodutividade em relação as propriedades elétricas e ópticas. Essa característica permite que esses filmes sejam aplicados em procedimentos industriais para aplicações em optoeletrônica.

Para continuação deste trabalho, pode ser utilizada a técnica de implantação iônica para introduzir dopantes na tentativa de modificar as características eletroluminescentes e condutivas dos filmes de nitreto de silício. Além disso, pode ser alterada a função trabalho do ITO através de diferentes condições de deposição para melhorar a injeção de cargas.

## REFERÊNCIAS

- [1] Jaeger RC. Introduction to Microelectronics Fabrication. vol. V. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.; 1988.
- [2] Sze SM, K. K. Ng. Physics of Semiconductor Devices. New Jersey: Wiley Interscience; 2007.
- [3] Moore GE, Fellow L. Cramming More Components onto Integrated Circuits. Components 1998;86:82–5.
- [4] Park N-M, Kim T-S, Park S-J. Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes. Appl Phys Lett 2001;78:2575. doi:10.1063/1.1367277.
- [5] Brongersma ML, Polman A, Min KS, Boer E, Tambo T, Atwater H a. Tuning the emission wavelength of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub> by oxidation. Appl Phys Lett 1998;72:2577. doi:10.1063/1.121423.
- [6] Park N-M, Choi C-J, Seong T-Y, Park S-J. Quantum Confinement in Amorphous Silicon Quantum Dots Embedded in Silicon Nitride. Phys Rev Lett 2001;86:1355–7. doi:10.1103/PhysRevLett.86.1355.
- [7] Franz G, Priolo F, Coffa S, Polman A, Carnera A, Franzò G. Room-temperature electroluminescence from Er-doped crystalline Si. Appl Phys Lett 1994;64:2235. doi:10.1063/1.111655.
- [8] Franzò G, Vinciguerra V, Priolo F. The excitation mechanism of rare-earth ions in silicon nanocrystals. Appl Phys A 1999;69:3–12.
- [9] Wolkin M, Jorne J, Fauchet P, Allan G, Delerue C. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen. Phys Rev Lett 1999;82:197–200. doi:10.1103/PhysRevLett.82.197.
- [10] Canham LT. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. Appl Phys Lett 1990;57:1046–8.
- [11] Pankove JI. Optical Processes in Semiconductors. New York: Dover; 1975.
- [12] Creazzo T, Redding B, Marchena E, Murakowski J, Prather DW. Tunable photoluminescence and electroluminescence of size-controlled silicon nanocrystals in nanocrystalline-Si/SiO<sub>2</sub> superlattices. J Lumin 2010;130:631–6. doi:10.1016/j.jlumin.2009.11.007.
- [13] Photopoulos P, Nassiopoulou a. G. Room- and low-temperature voltage tunable electroluminescence from a single layer of silicon quantum dots in between two thin SiO<sub>2</sub> layers. Appl Phys Lett 2000;77:1816. doi:10.1063/1.1290603.
- [14] Sun JM, Skorupa W, Dekorsy T, Helm M, Nazarov AN. On the mechanism of electroluminescence excitation in Er-doped SiO<sub>2</sub> containing silicon nanoclusters. Opt Mater (Amst) 2005;27:1050–4. doi:10.1016/j.optmat.2004.08.061.
- [15] Tyagulskiy S, Tyagulskyy I, Nazarov A, Lysenko V, Rebohle L, Lehmann J, et al. Electroluminescence, charge trapping and quenching in Eu implanted SiO<sub>2</sub>-Si structures. Microelectron Eng 2009;86:1954–6. doi:10.1016/j.mee.2009.03.034.
- [16] Gawlik G, Jagielski J. Visible light emission from silicon dioxide with silicon nanocrystals. Vacuum 2007;81:1371–3. doi:10.1016/j.vacuum.2007.01.066.
- [17] Sias U. Estudo da Temperatura de Implantação na Fotoluminescência de Nanocristais de Silício. UFRGS, 2006.

- [18] Dal Negro L, Yi JH, Michel J, Kimerling LC, Chang T-WF, Sukhovatkin V, et al. Light emission efficiency and dynamics in silicon-rich silicon nitride films. *Appl Phys Lett* 2006;88:233109. doi:10.1063/1.2208378.
- [19] Olaosebikan D, Yerci S, Gondarenko A, Preston K, Li R, Dal Negro L, et al. Absorption bleaching by stimulated emission in erbium-doped silicon-rich silicon nitride waveguides. *Opt Lett* 2011;36:4–6.
- [20] Monroy BM, Crégut O, Gallart M, Hönerlage B, Gilliot P. Optical gain observation on silicon nanocrystals embedded in silicon nitride under femtosecond pumping. *Appl Phys Lett* 2011;98:261108. doi:10.1063/1.3607276.
- [21] Linnros J, Lalic N, Galeckas A, Grivickas V. Analysis of the stretched exponential photoluminescence decay from nanometer-sized silicon crystals in SiO<sub>2</sub>. *J Appl Phys* 1999;86:6128–34. doi:10.1063/1.371663.
- [22] Garcia C, Garrido B, Pellegrino P, Ferre R, Moreno JA. Size dependence of lifetime and absorption cross section of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> Size dependence of lifetime and absorption cross section of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>. *Appl Phys Lett* 2012;1595:1–4. doi:10.1063/1.1558894.
- [23] Dal Negro L, Yi JH, Michel J, Kimerling LC, Hamel S, Williamson A, et al. Light-Emitting Silicon Nanocrystals and Photonic Structures in Silicon Nitride. *IEEE J Sel Top Quantum Electron* 2006;12:1628–35. doi:10.1109/JSTQE.2006.883138.
- [24] Yerci S, Li R, Kucheyev SO, Basu SN, Dal Negro L. Visible and 1.54  $\mu\text{m}$  Emission From Amorphous. *IEEE J Sel Top Quantum Electron* 2010;16.
- [25] Ma LB, Song R, Miao YM, Li CR, Wang YQ. Blue-violet photoluminescence from amorphous Si-in-SiN<sub>x</sub> thin films with external quantum efficiency in percentages 2006;093102:1–4. doi:10.1063/1.2179613.
- [26] Sa'ar A. On the origin of photoluminescence from silicon nanostructures: A new perspective. *Phys Status Solidi Curr Top Solid State Phys* 2011;8:1764–8. doi:10.1002/pssc.201000278.
- [27] Sombrio G, Franzen PL, Maltez RL, Matos LG, Pereira MB, Boudinov H. Photoluminescence from SiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> films deposited by reactive sputtering. *J Phys D Appl Phys* 2013;46:235106. doi:10.1088/0022-3727/46/23/235106.
- [28] Sombrio CIL, Franzen PL, dos Reis R, Boudinov HI, Baptista DL. Passivation of defects in ZnO nanowires by SiO<sub>2</sub> sputtering deposition. vol. 134. 2014. doi:10.1016/j.matlet.2014.07.066.
- [29] Kovalev D, Heckler H, Ben-Chorin M, Polisski G, Schwartzkopff M, Koch F. Breakdown of the k-Conservation Rule in Si Nanocrystals. *Phys Rev Lett* 1998;81:2803–6.
- [30] Pavesi L, Dal Negro L, Mazzoleni C, Franzò G, Priolo F. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature* 2000;408:440–4. doi:10.1038/35044012.
- [31] Schrodinger E. AN UNDULATORY THEORY OF THE MECHANICS OF ATOMS AND MOLOCULES. *Phys Rev* 1926;28:1049–70.
- [32] Delerue C, Allan G, Lannoo M. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Phys Rev B* 1993;48:11024–36.
- [33] Sung GY. Physics and Device Structures of Highly Efficient Silicon Quantum Dots Based Silicon Nitride Light-Emitting Diodes. *IEEE J Sel Top Quantum*

- Electron 2006;86:173504–1 – 1555. doi:10.1109/JSTQE.2006.885391.
- [34] Delerue C, Allan G, Lannoo M. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Phys Rev B* 1993;48:11024–36.
- [35] Robertson J, Powell MJ. Gap states in silicon nitride. *Appl Phys Lett* 1984;44:415. doi:10.1063/1.94794.
- [36] Zhang L, Wang T. Luminescence of nanometer-sized amorphous silicon nitride solids. *J Appl Phys* 1993;73:5185–8.
- [37] Bommali RK, Ghosh S, Vijaya Prakash G, Gao K, Zhou S, Khan S a., et al. Hydrogen plasma induced modification of photoluminescence from a-SiNx:H thin films. *J Appl Phys* 2014;115:053525. doi:10.1063/1.4864255.
- [38] Mo CM, Zhang L, Xie C, Wang T. Luminescence of nanometer-sized amorphous silicon nitride solids. *J Appl Phys* 1993;73:5185–8. doi:10.1063/1.353796.
- [39] Wang M, Li D, Yuan Z, Yang D, Que D. Photoluminescence of Si-rich silicon nitride: Defect-related states and silicon nanoclusters. *Appl Phys Lett* 2007;90:131903. doi:10.1063/1.2717014.
- [40] Warren WL, Robertson J, Kanicki J. Si and N dangling bond creation in silicon nitride thin films in silicon nitride thin films. *Appl Phys Lett* 1993;63:2685–7. doi:10.1063/1.110420.
- [41] Godefroo S, Hayne M, Jivanescu M, Stesmans A, Zacharias M, Lebedev OI, et al. Classification and control of the origin of photoluminescence from Si nanocrystals. *Nat Nanotechnol* 2008;3:106–11. doi:10.1038/nnano.2008.2.
- [42] Wilkinson AR, Elliman RG. Kinetics of H<sub>2</sub> passivation of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub> 2003;1–8. doi:10.1103/PhysRevB.68.155302.
- [43] Liao W, Zeng X, Wen X, Zheng W, Yao W. Synthesis and Optical Properties of Si-Rich Nitride Containing Silicon Quantum Dots. *J Electron Mater* 2013;42:3445–50. doi:10.1007/s11664-013-2774-x.
- [44] Kim T-W, Cho C-H, Kim B-H, Park S-J. Quantum confinement effect in crystalline silicon quantum dots in silicon nitride grown using SiH<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub>. *Appl Phys Lett* 2006;88:123102. doi:10.1063/1.2187434.
- [45] Mohammed S, Nimmo MT, Malko A V., Hinkle CL. Chemical bonding and defect states of LPCVD grown silicon-rich Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for quantum dot applications. *J Vac Sci Technol A Vacuum, Surfaces, Film* 2014;32:021507. doi:10.1116/1.4861338.
- [46] Bregolin FL, Behar M, Sias US, Moreira EC. Photoluminescence induced by Si implantation into Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms* 2009;267:1314–6. doi:10.1016/j.nimb.2009.01.038.
- [47] Alonso JC, Pulgarín F a., Monroy BM, Benami a., Bizarro M, Ortiz a. Visible electroluminescence from silicon nanoclusters embedded in chlorinated silicon nitride thin films. *Thin Solid Films* 2010;518:3891–3. doi:10.1016/j.tsf.2009.11.060.
- [48] Li D, Huang J, Yang D. Enhanced electroluminescence of silicon-rich silicon nitride light-emitting devices by NH<sub>3</sub> plasma and annealing treatment. *Phys E Low-Dimensional Syst Nanostructures* 2009;41:920–2.

- doi:10.1016/j.physe.2008.08.024.
- [49] Pei Z, Chang YR, Hwang HL. White electroluminescence from hydrogenated amorphous-SiNx thin films 2002;2839:54–7. doi:10.1063/1.1473230.
  - [50] Chen L-Y, Chen W-H, Hong FC-N. Visible electroluminescence from silicon nanocrystals embedded in amorphous silicon nitride matrix. *Appl Phys Lett* 2005;86:193506. doi:10.1063/1.1925311.
  - [51] Xin Y, Shi Y, Liu H, Huang ZX, Pu L, Zhang R, et al. Effect of NH<sub>3</sub> flow rate on growth, structure and luminescence of amorphous silicon nitride films by electron cyclotron resonance plasma. *Thin Solid Films* 2008;516:1130–6. doi:10.1016/j.tsf.2007.05.046.
  - [52] Reinhard KA, Kern W. Silicon wafer cleaning technology. Norwich, NY: William Andrew Inc.; 2008.
  - [53] Yerci S, Li R, Kucheyev SO, van Buuren T, Basu SN, Dal Negro L. Energy transfer and 1.54  $\mu\text{m}$  emission in amorphous silicon nitride films. *Appl Phys Lett* 2009;95:031107. doi:10.1063/1.3184790.
  - [54] Hirohata Y, Shimamoto N, Hino T. Properties of silicon nitride films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 1994;253:425–9.
  - [55] Zambom S, Domingues R, Paula A. Low-temperature deposition of silicon oxide and silicon nitride by reactive magnetron sputtering. *Methods* 2009;40:66–9. doi:10.1016/j.mejo.2008.07.017.
  - [56] Wang YQ, Wang YG, Cao L, Cao ZX. High-efficiency visible photoluminescence from amorphous silicon nanoparticles embedded in silicon nitride. *Appl Phys Lett* 2003;83:3474–6. doi:10.1063/1.1621462.
  - [57] Roura P, Farjas J, Pinyol a, Bertran E. The crystallization temperature of silicon nanoparticles. *Nanotechnology* 2007;18:175705. doi:10.1088/0957-4484/18/17/175705.
  - [58] Sombrio G. Fotoluminescência de Nitreto de Silício Não Estequiométrico Depositado por Sputtering Reativo. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
  - [59] Ziegler JF. The Stopping and Range of Ions in Matter. Disponível em: <[www.srim.org/SRIM/SRIMLEGL.htm](http://www.srim.org/SRIM/SRIMLEGL.htm)>. Acesso em: 31 de julho de 2016. n.d. doi:10.1007/978-1-4615-8103-1.
  - [60] Dalponte M. Redistribuição e ativação de dopantes em Si com excesso de vacâncias. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
  - [61] Ghandhi SK. VLSI Fabrication Principles, Silicon and Gallium Arsenide. 2<sup>a</sup> ed. New York: John Wiley; 1994.
  - [62] Chu W, Mayer JW, Nicolette M. Backscattering Spectrometry. New York: Academic Press; 1978.
  - [63] Mayer M. SIMNRA (Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA) n.d.:<http://www.rzg.mpg.de/mam>.
  - [64] Egerton R. Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope. 2011. doi:10.1007/978-1-4419-9583-4.
  - [65] Tizei LHG (UNICAMP). Homogeneidade química , interfaces e defeitos estruturais em nanofios de semicondutores III-V. UNICAMP, 2011.

- [66] Williams DB, Carter CB. *Transmission Electron Microscopy*. 2<sup>a</sup> ed. New York: Springer; 2009.
- [67] Vedam K. Spectroscopic ellipsometry : a historical overview. *Thin Solid Films* 1998;1–9.
- [68] Soave P. Estudo de filmes PC/PMMA voltado para aplicações em dispositivos termo-ópticos 2010;1–68.
- [69] Matsunami N, Ninad S, Tazawa M, Shimura T, Sataka M, Chimi Y. Composition and optical properties of silicon nitride films grown on SiO<sub>2</sub>-glass and R-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates by reactive RF magnetron sputtering. *Vacuum* 2008;82:1482–5. doi:10.1016/j.vacuum.2008.03.052.
- [70] Vila M, Prieto C, Garc J. Influence of the target and working gas on the composition of silicon nitride thin films prepared by reactive RF-sputtering 2003;211:199–205. doi:10.1016/S0168-583X(03)01211-4.
- [71] Tetelbaum DI, Gorshkov ON, Burdov VA, Trushin SA, Mikhaylov AN. The Influence of P<sup>+</sup>, B<sup>+</sup>, and N<sup>+</sup> Ion Implantation on the Luminescence Properties of the SiO<sub>2</sub>:nc-Si System 2004;46:21–5.
- [72] Demidov ES, Rassolova IS, Gorshkov ON, Vasil'ev VK, Marychev MO, Mikhaïlov a. N, et al. Photoluminescence and EPR of porous silicon formed on n<sup>+</sup> and p<sup>+</sup> single crystals implanted with boron and phosphorus ions. *Phys Solid State* 2008;50:1565–9. doi:10.1134/S1063783408080301.
- [73] Epicier T, Redjaï A. Unexpected low-temperature crystallization of amorphous silicon nitride into a -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in a ferritic Fe – Si matrix 2013;68:187–90.
- [74] Xu Y-N, Ching WY. Electronic structure and properties of a and b phases of silicon nitride, silicon oxynitride and with comparison to silicon dioxide. *Phys Rev B* 1995;51:379–89.
- [75] Nguyen PD, Kepaptsoglou DM, Ramasse QM, Olsen a. Direct observation of quantum confinement of Si nanocrystals in Si-rich nitrides. *Phys Rev B* 2012;85:085315. doi:10.1103/PhysRevB.85.085315.
- [76] Gu H. Electron Energy-loss Spectroscopy Characterization of 1 nm-thick Amorphous Film at Grain Boundary in Si-based Ceramics 2004;45.
- [77] Lu Y-G, Turner S, Verbeeck J, Janssens SD, Haenen K, Van Tendeloo G. Local bond length variations in boron-doped nanocrystalline diamond measured by spatially resolved electron energy-loss spectroscopy. *Appl Phys Lett* 2013;103:032105. doi:10.1063/1.4813842.
- [78] Servanton G, Pantel R, Juhel M, Bertin F. Two-dimensional quantitative mapping of arsenic in nanometer-scale silicon devices using STEM EELS-EDX spectroscopy. *Micron* 2009;40:543–51. doi:10.1016/j.micron.2009.04.003.
- [79] Gardeniers JGE. LPCVD silicon-rich silicon nitride films for applications in micromechanics, studied with statistical experimental design\*. *J Vac Sci Technol A Vacuum, Surfaces, Film* 1996;14:2879. doi:10.1116/1.580239.
- [80] Verlaan V, Verkerk AD, Arnoldbik WM, van der Werf CHM, Bakker R, Houweling ZS, et al. The effect of composition on the bond structure and refractive index of silicon nitride deposited by HWCVD and PECVD. *Thin Solid Films* 2009;517:3499–502. doi:10.1016/j.tsf.2009.01.065.
- [81] Cabañas-Tay S a, Palacios-Huerta L, Luna-López J a, Aceves-Mijares M,

- Alcántara-Iniesta S, Pérez-García S a, et al. Analysis of the luminescent centers in silicon rich silicon nitride light-emitting capacitors. *Semicond Sci Technol* 2015;30:065009. doi:10.1088/0268-1242/30/6/065009.
- [82] Xie M, Li D, Wang F, Yang D. Luminescence Properties of Silicon-Rich Silicon Nitride Films and Light Emitting Devices 2011;35:3–19. doi:10.1149/1.3647900.
- [83] Lau SP, Shannon JM, Sealy BJ. Changes in the Poole–Frenkel coefficient with current induced defect band conductivity of hydrogenated amorphous silicon nitride 1998:533–7.
- [84] Allers KH. Prediction of dielectric reliability from I-V characteristics: Poole-Frenkel conduction mechanism leading to  $\sqrt{E}$  model for silicon nitride MIM capacitor. *Microelectron Reliab* 2004;44:411–23. doi:10.1016/j.microrel.2003.12.007.
- [85] Wang D, Dong H, Chen K, Huang R, Xu J, Li W, et al. Low turn-on and high efficient oxidized amorphous silicon nitride light-emitting devices induced by high density amorphous silicon nanoparticles. *Thin Solid Films* 2010;518:3938–41. doi:10.1016/j.tsf.2009.12.113.
- [86] Wang M, Huang J, Yuan Z, Anopchenko a., Li D, Yang D, et al. Light emission properties and mechanism of low-temperature prepared amorphous SiN<sub>X</sub> films. II. Defect states electroluminescence. *J Appl Phys* 2008;104:083505. doi:10.1063/1.2996299.
- [87] Huang R, Song J, Wang X, Guo YQ, Song C, Zheng ZH, et al. Origin of strong white electroluminescence from dense Si nanodots embedded in silicon nitride. *Opt Lett* 2012;37:692–4.
- [88] Southwick RGI, Knowlton WB. Stacked Dual Oxide MOS Energy Band Diagram Visual Representation Program. *IEEE Trans Device Mater Reliab* 2006;6:136–45.
- [89] Fang M, Zhang C, Chen Q. Tuning the ITO work function by capacitively coupled plasma and its application in inverted organic solar cells. *Appl Surf Sci* 2016;385:28–33. doi:10.1016/j.apsusc.2016.05.077.
- [90] Oh WK, Hussain SQ, Lee YJ, Lee Y, Ahn S, Yi J. Study on the ITO work function and hole injection barrier at the interface of ITO/a-Si:H(p) in amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells. *Mater Res Bull* 2012;47:3032–5. doi:10.1016/j.materresbull.2012.04.106.

## PUBLICAÇÕES RELACIONADAS AO ASSUNTO DA TESE

### Artigos completos

1. SOMBRIO, G.; DE MATTOS, A. E. P.; FRANZEN, P. L.; PEREIRA, M. B.; BOUDINOV, H. Photoluminescence in non-stoichiometric silicon nitride films obtained by reactive sputtering. In: *26<sup>th</sup> Symposium on Microelectronics Technology and Device*. João Pessoa, PB – Brazil, Pennington, NJ – USA: ECS Transactions, v 39, p 315-320, 2011.
2. DE MATTOS, A. E. P.; SOMBRIO, G.; FRANZEN, P. L.; PEREIRA, M. B.; BOUDINOV, H. Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> produced by reactive sputtering for light emission. In: *26<sup>th</sup> Symposium on Microelectronics Technology and Device*. João Pessoa, PB – Brazil, Pennington, NJ – USA: ECS Transactions, v 39, p 103-108, 2011.
3. SOMBRIO, G.; FRANZEN, P. L.; MALTEZ, R. L.; MATOS, L. G.; PEREIRA, M. B.; BOUDINOV, H. Photoluminescence from SiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> films deposited by reactive sputtering. *Journal of Physics D, Applied Physics*, v 46, p 235106, 2013.
4. SOMBRIO, G.; FRANZEN, P.; MALTEZ, R.; BOUDINOV, H. Study of photoluminescence in SiN<sub>x</sub> and SiN<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films deposited by reactive sputtering. In: *28<sup>th</sup> Symposium on Microelectronics Technology and Device*, Curitiba, PR - Brazil, IEEE Xplore, 2013.
5. PUGLIA, D.; SOMBRIO, G.; DOS REIS, R.; BOUDINOV, H. Photoluminescence from doped silicone nanocrystals in SiO<sub>2</sub> matrix. In: *28<sup>th</sup> Symposium on Microelectronics Technology and Device*, Curitiba PR - Brazil, IEEE Xplore, 2013.
6. MATTOS, A. E. P.; SOMBRIO, G. GIROTTO, M.; FRANZEN, P. L.; PERREIRA, M. B.; BOUDINOV, H. Photoluminescence emission from Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub> matrix obtained by reactive sputtering. *Advance Science, Engineering and Medicine*, v 6, n 3, p 277, March 2014.
7. RODRIGUES, F. S.; SOMBRIO, G.; FRANZEN, P. L., BOUDINOV, H. I. Electrical characterization of non-stoichiometric silicon nitride films for electroluminescent applications. In. *29<sup>th</sup> South Symposium of Microelectronics 2014*, 2014, Alegrete – RS. Brazil. Proceedings of 29<sup>th</sup> SIM 2014, 2014.
8. SOMBRIO, GUILHERME; RODRIGUES, FRANCIO; FRANZEN, PAULO L.; SOAVE, PAULO A.; BOUDINOV, HENRI I. . Photo and electroluminescence from SiN<sub>x</sub> layers deposited by reactive sputtering. In. *30<sup>th</sup> Symposium on Microelectronics Technology and Device*, Salvador, BA – Brazil, IEEE Xplore, 2015.

## Resumos publicados em anais de congressos

1. SOMBRIO, G.; FRANZEN, P.; MALTEZ, R.; MATTOS, L. G.; BOUDINOV, H.. Photoluminescence in non-stoichiometric silicon nitride and silicon oxy-nitride films. *2012 Materials Research Society*, Boston – USA, 2012.
2. SOMBRIO, G.; FRANZEN, P.; MALTEZ, R. L.; BOUDINOV H.. Photoluminescence from non-stoichiometric silicon nitride deposited by reactive sputtering. In. *International Conference on Defects in Semiconductors*, 2013, Bologna, Italy. Abstract Book, 2013.
3. SOMBRIO, G.; PUGLIA, FRANZEN, P.; D.; DOS REIS, R.; BOUDINOV, H.. Photoluminescence of doped silicon rich nitride films. In: *17<sup>th</sup> International Conference of Luminescence – ICL 2014*, Wroclaw – Poland, 2014.

## OUTRAS PUBLICAÇÕES

### Artigos completos

1. DA COSTA, NADJA B. D.; PAZINATO, JULIA C.O.; SOMBRIO, GUILHERME; PEREIRA, MARCELO P.; BOUDINOV, HENRI; GÜNDEL, ANDRÉ; MOREIRA, EDUARDO C.; GARCIA, IRENE T. S. . Tungsten oxide thin films obtained by anodization in low electrolyte concentration. *Thin Solid Films*, v 578, p 124-132, 2015.

### Resumos publicados em anais de congressos

1. GARCIA, I. T. S.; SOMBRIO, G.; PAZINATO, J. C. O.; BOUDINOV, H. I.; COSTA, N. B. D. Anodizing tungsten: influence of the modifier agent Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. In: *XII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais*, Campos do Jordão SP - Brazil, Anais do XII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2013.
2. GARCIA, I. T. S.; COSTA, N. D.; SOMBRIO, G.; BOUDINOV, H. I.; GÜNDEL, A.; MOREIRA, E. C. Thin films obtained by anodization of tungsten in NaCl: influence of glycerol as modifying agent. In: *XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais*, João Pessoa PB – Brazil. Anais do XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2014.
3. GARCIA, I. T. S.; COSTA, N. D.; PIRES, G. H., MOREIRA, E. C.; SOMBRIO, G.; BOUDINOV, H. I. . Tungsten oxide obtain by anodizin: structure and photoluminescence properties. In: *XIV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais*, 2015.