

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS
TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA II
BACHARELADO EM ENGENHARIA FÍSICA

KATIANE PEREIRA MACIEL

FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE
GÁLIO EM MATRIZES DE SiO₂

Porto Alegre - RS

2019

KATIANE PEREIRA MACIEL

**FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE
GÁLIO EM MATRIZES DE SiO₂**

Trabalho apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Física, pelo Curso de Engenharia Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Langie Araujo

Porto Alegre - RS

2019

Índice

Resumo	4
1. Introdução	4
2. Propriedades Fundamentais de Nanopartículas	7
3. Descrições das Técnicas Experimentais	10
3.1 Implantação Iônica	10
3.2 Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford.....	13
3.3 Elipsometria	19
3.4 Fotoluminescência	20
3.5 Difração de Raios-X (XRD e GIXRD)	20
4. Procedimentos e Resultados	21
4.1 Implantação Iônica	21
4.2 Recozimento Térmico	23
4.3 Resultados da Técnica de RBS	23
4.4 Constante Dielétrica	29
4.5 Resultados da Técnica de Fotoluminescência	32
4.6 Resultados da Técnica de XRD.....	33
5. Conclusões e Perspectivas	35
Referências	37

FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE GÁLIO EM MATRIZES DE SiO₂

Katiane Pereira Maciel

Prof. Dr. Leandro Langie Araujo

Resumo: neste trabalho será estudada a viabilidade do crescimento de nanopartículas de óxido de gálio em matrizes de SiO₂, através de implantação iônica e recozimento térmico. Também será realizada a caracterização das amostras usando as técnicas de espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS), elipsometria, fotoluminescência e difração de raios X (XRD). A influência da temperatura de recozimento na formação das nanopartículas, bem como a caracterização da estrutura cristalina ou amorfa das nanopartículas, da composição das nanopartículas e do efeito delas na constante dielétrica da matriz são os resultados que o trabalho visa alcançar.

1. INTRODUÇÃO

Ultimamente, esforços têm sido envidados para o estudo de óxidos semicondutores transparentes, entre os quais se destaca o óxido de gálio (Ga_2O_3), devido à combinação de propriedades exclusivas e à disponibilidade do substrato [1, 2]. Os esforços têm sido concentrados no monoclinico $\beta-Ga_2O_3$ em razão de sua estabilidade térmica que o torna mais disponível. Outros metaestáveis polimorfos (α , γ , δ e ϵ) recebem atenção devido a propriedades únicas não encontradas na fase β .

A principal motivação para pesquisa e desenvolvimento com $\beta-Ga_2O_3$ é seu alto *gap* de energia, estimado em cerca de 4,5 a 4,9 eV. Devido à complexa estrutura de banda do $\beta-Ga_2O_3$, uma ampla gama de altos E_{br} , de 5 a 9 MV/cm, pode ser estimada a partir do *gap* de energia. Esse E_{br} condiz com mais que o triplo do poder de desempenho de dispositivos de energia predito pelo engenheiro eletricista B. Jayant Baliga, o qual é mais comumente citado para avaliar a adequação de um material para dispositivos de comutação de energia [1, 2].

Também uma ampla gama de densidade de elétrons (10^{15} cm^{-3} a 10^{20} cm^{-3}) foi demonstrada por doping de doadores em materiais epitaxiais. A capacidade de reduzir perdas de condução DC em dispositivos, minimizando a “on-resistance” (R_{on} , definida como a resistência total entre a tensão de entrada V_{in} e a tensão de saída V_{out}) e maximizando a tensão

de ruptura (V_{br}), leva a aplicações de alta potência e alta tensão. Quando combinadas com técnicas de escalonamento avançadas leva a comutadores de alta velocidade para aplicações de baixa a média potência.

De acordo com E. O. Jhonson (outra referência para dispositivos de energia de alta frequência), o produto de frequência e de potência para o Ga_2O_3 é comparável ao do GaN , pois mesmo que a velocidade de saturação dos elétrons seja menor no Ga_2O_3 , o alto E_{br} compensa (a dependência cúbica da perda de condução DC no E_{br} permite um desempenho de comutação superior) [1, 2]. Para aplicações de radiofrequência (RF), inclusive, o alto E_{br} suporta extremo escalonamento dos transistores de efeito de campo (FETs), permitindo que a velocidade do elétron atinja a saturação a uma tensão de operação razoável.

Essas propriedades permitem várias aplicações, tanto para alto desempenho de comutação de energia quanto para amplificadores de radiofrequência, processamento de sinais em ambiente hostil, detectores UV transparentes à luz solar, sensores de gás, dispositivos *memristors* e spintrônicos [13, 14].

O Ga_2O_3 alcançou grande importância para a viabilidade tecnológica. A existência de wafers fabricados a partir de monocristais que podem ser sintetizados por vários métodos de crescimento é uma das características mais importantes do material. Em relação ao custo de produção, esse material requer técnicas de síntese que utilizam pressão e temperatura menos elevadas, sendo outra vantagem em cima da utilização de *SiC* e de *GaN*. Também, os wafers de alta qualidade de Ga_2O_3 fornecem a oportunidade de estudar materiais epitaxiais (fina camada monocristalina sobre substrato monocristalino), em que o menor número de deslocamentos pode ser obtido.

Podemos notar que o Ga_2O_3 é um material único e de propriedades muito atraentes. Embora haja muitos estudos sobre as propriedades físicas e de caracterização do material bulk, abrindo o caminho para industrialização de dispositivos eletrônicos, os estudos relativos à nanopartículas de Ga_2O_3 são mais escassos. É sabido que nanopartículas podem ter propriedades diferentes do material bulk, como ponto de fusão, gap de banda e estrutura atômica de curto alcance [3]. Isso ocorre devido à efeitos de alta razão superfície/volume e, quando presente, confinamento quântico. Este trabalho apresenta um estudo original sobre a possível formação de nanopartículas encapsuladas em uma matriz estável e compatível com dispositivos

usados em eletrônica, com possíveis aplicações em detectores UV transparentes à luz solar, reforçando a necessidade e a validade do projeto proposto neste trabalho de conclusão de curso de Engenharia Física.

O termo “nanopartículas incorporadas” descreve partículas de dimensões nanométricas (de 1 a ~100 nm) contidas dentro de uma matriz sólida. A técnica de implantação iônica é muito utilizada na indústria de semicondutores para introdução de impurezas (dopagem) e criação de desordem (alteração estrutural) como um meio de alterar as propriedades elétricas da camada implantada, sendo, portanto, adequada para a formação de nanopartículas incorporadas em matrizes sólidas [3]. Essa técnica é bastante vantajosa em relação à rigorosidade da indústria. Algumas das principais características responsáveis pela disseminação desta técnica são: o controle preciso da dose implantada; a compatibilidade com a tecnologia planar; os perfis de dopagem extremamente rasos são facilmente obtidos ($< 0,2 \mu\text{m}$); a diversidade de materiais escolhidos para máscara; trabalha à temperatura ambiente; está livre de contaminação química, pois o feixe iônico passa por um analisador de massa; embora o perfil de profundidade de um feixe monoenergético tenha um formato aproximadamente Gaussiano, perfis de formato específico podem ser obtidos pela superposição de implantações a diferentes doses e energias; por fim, pode ser feita a introdução controlada de desordem na rede cristalina. As propriedades elétricas das camadas semicondutoras cristalinas sujeitas à implantação iônica são facilmente modificadas com concentrações implantadas de 0,1 at.% ou menos.

Para evitar a canalização iônica durante a implantação, em que íons são guiados entre “filas atômicas” por meio de colisões elásticas com planos ou colunas de átomos da rede cristalina, os substratos são alinhados numa orientação não canalizada, de tal modo que a direção do feixe de íons incidente é desviada das direções cristalográficas de baixo índice do substrato, ou seja, a lâmina é inserida no implantador a um ângulo específico. A canalização é mais pronunciada em baixas energias de implantação e pode resultar em uma maior penetração dos íons, porém prever a profundidade é um problema. Inibindo este efeito a distribuição da profundidade iônica implantada é equivalente à obtida com um substrato amorfo, que pode ser bem simulada por softwares como o SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [4].

Para alcançar a produção de nanopartículas incorporadas em uma matriz, são necessárias doses de íon implantadas mais altas (tipicamente 1 a 10 at.%) em comparação àquelas usadas para alterar as propriedades elétricas no *bulk* de um semicondutor. Para matrizes

amorphas, como sílica (SiO_2 amorfo), a canalização iônica não é preocupante. Com a combinação íon/substrato apropriada, essas altas doses produzem concentrações iônicas implantadas bem acima dos limites de solubilidade sólida. O recozimento pós-implantação é usado para reduzir a desordem na camada implantada, mesmo em substratos amorfos onde defeitos óticos ativos induzidos por implantação são comuns. O recozimento também resulta em precipitação e difusão de íons implantados, induzindo a nucleação e o crescimento de nanopartículas através de um processo chamado *Ostwald ripening*. A densidade numérica de nanopartículas e as distribuições de profundidade e tamanho necessárias para uma dada aplicação são otimizadas através de combinações apropriadas de parâmetros de implantação e recozimento.

Ostwald ripening é um processo de crescimento controlado por difusão onde partículas maiores crescem em detrimento da diminuição, e eventualmente do desaparecimento, de partículas menores. Nesse processo ocorre o aumento do raio médio e a diminuição do número total de partículas.

O objetivo do presente trabalho é justamente verificar a viabilidade de promover o crescimento de nanopartículas de óxido de Gálio conforme descrito acima e caracterizar as propriedades de tais nanopartículas, evidenciando as semelhanças ou diferenças com o material bulk. Do ponto de vista de aplicações, o efeito da dopagem nas propriedades dielétricas da matriz será abordado.

2. PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS DE NANOPARTÍCULAS

Esforços intensivos de pesquisa têm sido direcionados para o estudo de nanopartículas (incorporadas e outras) nas últimas décadas [3], impulsionados pelo fato de que as nanopartículas apresentam várias propriedades que estão ausentes nos *bulks*. A origem das propriedades de nanopartículas pode ser resumida em uma palavra: tamanho. São as dimensões limitadas e o número limitado de átomos em nanopartículas que permitem suas propriedades interessantes. Os efeitos de tamanho podem ser atribuídos tanto ao maior número de átomos de superfície em uma nanopartícula, gerando uma alta razão superfície-volume, quanto a fenômenos quânticos originados da discrepância de estados eletrônicos e da variação de *bandgap* com o tamanho do nanocristal.

Mesmo para partículas na escala de micron, tão pequenas quanto uma esfera de diâmetro $D \sim 1 \mu\text{m}$, não mais do que 1% dos átomos residem na superfície da partícula. Este cenário muda na escala nano, onde a razão F do número de átomos na superfície (N_S) é dividida pelo número total de átomos (N), chamado razão superfície-área-volume (ou razão superfície-volume, apresentada na Eq. 1), e o número de átomos na superfície torna-se significativa.

$$F = \frac{N_S}{N} \quad (2.1)$$

Uma consequência direta do aumento em F é a diminuição no número de coordenação (CN) de uma nanopartícula, definido como o número médio de vizinhos mais próximos em torno de um átomo ou, equivalentemente, o número médio de ligações atômicas por átomo.

Átomos localizados na superfície de uma nanopartícula têm menos vizinhos do que átomos no núcleo, resultando em menos ligações atômicas. Eles se tornam menos estáveis por experimentar dois ambientes diferentes: por um lado, eles têm a influência dos átomos no núcleo da nanopartícula e, do outro lado, influências do ambiente. No caso de nanopartículas coloidais ou dispersas por solução, os surfactantes ligam-se prontamente à superfície da nanopartícula. Para nanopartículas semicondutoras incorporadas, a ausência de interação química com ligantes ou surfactantes resulta mais comumente na formação de ligações pendentes e outros defeitos ou, menos comumente, na ligação com átomos de matriz, se as energias de ligação forem favoráveis. Em todos os casos, ocorre algum grau de reconstrução da superfície.

Ao contrário dos metais, os semicondutores podem facilmente assumir uma estrutura amorfa, tanto no *bulk* como em forma de nanopartícula. Este efeito de reconstrução da superfície deve ser levado em consideração juntamente com o aumento em F à medida que o tamanho da nanopartícula diminui, tornando os modelos que consideram nanopartículas como pequenos aglomerados com estrutura perfeitamente cristalina inadequados para a descrição de nanopartículas semicondutoras incorporadas com $D \sim 10 \text{ nm}$ ou menos. Outras propriedades estruturais de nanopartículas incorporadas, como a fase cristalográfica, o valor médio e a variância da distribuição de distâncias interatômicas, são significativamente afetadas pelo aumento de F e pela reconstrução da superfície [3].

Efeitos de superfície também influenciam as propriedades térmicas de nanopartículas. Enquanto a maioria das nanopartículas (semicondutoras e metálicas) fundem a temperaturas cada vez mais baixas do que o *bulk* à medida que o tamanho decresce, várias nanopartículas semicondutoras incorporadas se comportam de maneira oposta e derretem a temperaturas cada vez mais altas do que o *bulk* à medida que o tamanho decresce. Embora nenhuma regra específica possa ser estabelecida até agora e existam exceções para ambos os casos, a maioria dos modelos confirma que o derretimento de uma nanopartícula começa na superfície. Em geral, em nanopartículas não encapsuladas, os átomos de superfície menos ligados não são constrictos externamente e podem ter amplitudes mais altas de vibração, facilitando o processo de fusão. Nanopartículas incorporadas, por outro lado, são cercadas por uma matriz que (aliada à reconstrução da superfície, se houver) pode suprimir seu movimento vibracional e limitar sua expansão térmica. Ao discutir as propriedades termodinâmicas das nanopartículas, deve-se ter em mente que as transições de fase em sistemas de nanoescala são graduais; há bandas de temperatura e pressão dentro das quais duas ou mais estruturas de *cluster* podem coexistir dinamicamente, similarmente à coexistência de isômeros químicos.

Finalmente, as propriedades eletrônicas e ópticas de nanopartículas de semicondutores incorporadas também são afetadas por efeitos de superfície, em particular pela reconstrução de superfície e pela presença de uma matriz circundante. A reconstrução da superfície leva à criação de níveis de energia dentro do gap energeticamente proibido do material em *bulk*, que pode alterar as propriedades eletrônicas e ópticas das nanopartículas prendendo elétrons ou buracos.

O chamado efeito de confinamento quântico refere-se a elétrons e buracos sendo espacialmente restritos em um material cujas dimensões são iguais ou menores do que o raio de Bohr do éxciton daquele material. Éxciton refere-se ao par buraco-elétron criado quando um elétron deixa a banda de valência e entra na banda de condução, e o raio de Bohr do *bulk* do éxciton é a separação física natural em um cristal entre o elétron na banda de condução e o buraco que ele deixa na banda de valência. Sob condições de confinamento quântico, os níveis de energia podem ser tratados como discretos e o *bandgap* torna-se dependente do tamanho, aumentando à medida que o tamanho do nanocristal diminui. Por definição, o *bandgap* de um semicondutor é uma região onde os níveis eletrônicos são proibidos, e é dado como a diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. O confinamento em uma dimensão é observado para os chamados poços quânticos - filmes com espessura de

alguns décimos de nanômetros, mas com largura e comprimento macroscópicos, assim chamados de "estruturas 2D". O confinamento em duas dimensões é verificado para os chamados fios quânticos, estruturas semelhantes a cilindros (como nanobastões) com as dimensões da base medindo alguns décimos de nanômetros e a altura medindo até vários microns, assim chamadas "estruturas 1D". Finalmente, o confinamento em todas as três dimensões acontece para nanocristais (piramidais, poliédricos, esféricos, etc.), uma vez que todas as suas dimensões estão dentro de poucos décimos de nanômetros. Por causa disso, os nanocristais semicondutores são às vezes chamados de "estruturas 0-D" ou de "pontos quânticos".

3. DESCRIÇÕES DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 – Implantação Iônica

A técnica de Implantação Iônica permite introduzir, a princípio, qualquer elemento químico em uma amostra, de forma razoavelmente uniforme, alterando assim as propriedades mecânicas, elétricas e/ou magnéticas da matriz. Uma de suas principais vantagens é a reprodutibilidade controlada de parâmetros, como a concentração absoluta de átomos implantados e a uniformidade de distribuição deles através da amostra. Além disso, o processo ocorre de maneira limpa (sem a interferência ou exposição a outros materiais) e pura (através da seleção de isótopos) [5].

Como os íons são acelerados e lançados para dentro do material, as interações não ocorrem por um processo de equilíbrio termodinâmico. Uma consequência direta disso é que a solubilidade sólida da impureza implantada na matriz pode ser excedida. Assim, a implantação controlada fornece um meio de produção de ligas metaestáveis em regiões próximas à superfície, de concentração graduada, sem introduzir uma interface abrupta em relação à matriz, como acontece no caso de um filme depositado.

Através da implantação iônica, pode-se também modificar a composição e a estrutura da superfície de vários compostos metálicos à temperatura ambiente, sem afetar a maior parte do material, o que não se pode fazer através de outras técnicas.

Um implantador de íons geralmente consiste em seções discretas para produção de íons, aceleração, filtragem de massa para carga, varredura e implantação do substrato alvo. As fontes de íons negativos são normalmente associadas a aceleradores do tipo *tandem*, nos quais os íons são subsequentemente removidos de alguns ou de todos os elétrons para se tornarem positivos para um segundo estágio de aceleração. Não obstante, a implantação direta de íons negativos pode ser benéfica na redução dos efeitos de carga em substratos isolantes. Os íons são acelerados através de uma diferença de potencial que rege sua energia e, portanto, a profundidade de penetração no substrato alvo. Um eletroímã, com o campo orientado perpendicularmente à direção do íon, é usado para distinguir entre o elemento desejado e contaminantes, e isótopos do elemento específico. Para garantir a uniformidade lateral sobre a extensão da camada implantada, o feixe de íons é geralmente escaneado rapidamente nos planos vertical e horizontal através do substrato alvo. Este último é comumente abrigado em uma câmara dedicada onde a orientação do substrato é otimizada e a carga de íons integrada é medida para monitorar com precisão o número de íons implantados no substrato.

Devido à natureza estatística do processo, a distribuição final dos íons implantados em função de sua profundidade - chamada de perfil de concentração - tem a forma ilustrada na figura 3.1.

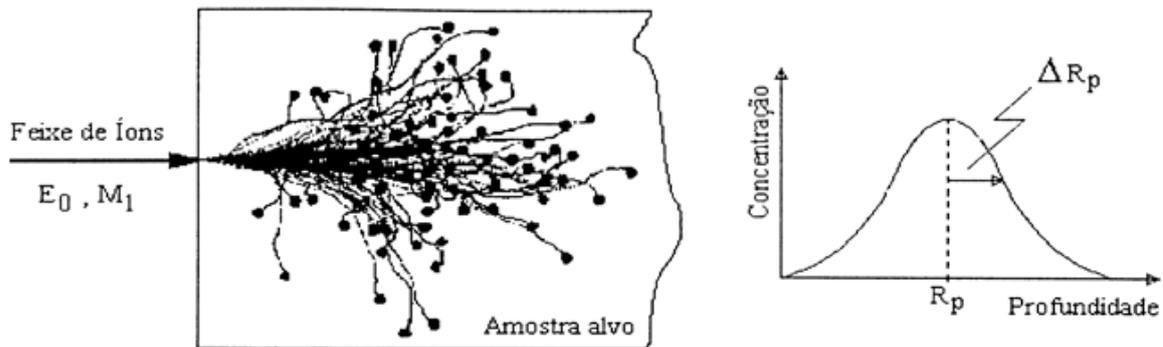


Fig. 3.1: ilustração do processo de implantação iônica.

Sendo X_i a profundidade, tomada a partir da normal à superfície do alvo, atingida pelo i -ésimo íon implantado, e supondo que N íons sejam implantados, podemos caracterizar o perfil de implantação pelos seguintes parâmetros, ou momentos de distribuição:

Alcance Médio:
$$R_p = \langle X_i \rangle = \sum_{i=1}^N X_i / N \quad (3.1)$$

Desvio Padrão:
$$\Delta R_p = \sqrt{\sum_{i=1}^N (X_i - R_p)^2 / N} \quad (3.2)$$

Assimetria ou Skewness:
$$\gamma = \sum_{i=1}^N (X_i - R_p)^3 / (N \cdot (\Delta R_p)^3) \quad (3.3)$$

Achatamento ou Kurtosis:
$$\beta = \sum_{i=1}^N (X_i - R_p)^4 / (N \cdot (\Delta R_p)^4) \quad (3.4)$$

A previsão teórica dos parâmetros que caracterizam um perfil de implantação pode ser efetuada a partir de cálculos analíticos, resolvendo-se a equação de transporte correspondente.

De acordo com a teoria clássica de Lindhard, Scharff e Schiot (LSS) [6], a distribuição dos íons implantados, em geral, assume uma forma gaussiana - figura 3.1. Para o caso de um perfil gaussiano, $\gamma = 0$ e $\beta = 3$, de forma que os parâmetros básicos de implantação se restringem ao alcance R_p e ao desvio padrão ΔR_p . Com isso, o perfil de concentração se caracteriza pela expressão:

$$c(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi\rho\Delta R_p}} \exp\left[-\left(\frac{x - R_p}{\sqrt{2}\Delta R_p}\right)^2\right], \quad (3.5)$$

onde Φ é a fluência ou dose implantada em unidades de íons/cm², ρ a densidade atômica da matriz em g/cm³ e x a distância medida ao longo do eixo incidente no alvo em Å, mesma unidade de ΔR_p . A concentração é, então, dada em porcentagem atômica (at.%). Conhecido o perfil de implantação, é possível estimar uma concentração de pico c_p , centrada na profundidade R_p :

$$c_p(\text{at.}\%) = 4 \times 10^7 \frac{\Phi}{\rho\Delta R_p}. \quad (3.6)$$

O recozimento térmico pós-implantação é comumente necessário para aumentar a fração de impurezas implantadas em sítios de rede substitucionais eletricamente ativos e para minimizar os danos induzidos na camada implantada. Tais danos podem ser de muitas formas, variações de defeitos pontuais simples - vacâncias e intersticiais - até a completa amorfização da camada implantada. Em substratos semicondutores, a desordem estrutural resulta principalmente de colisões elásticas entre íons implantados e átomos de substrato. Quando estes últimos adquirem energia maior do que aquela que os mantém ligados na rede, esses átomos deslocados podem, por sua vez, deslocar átomos adicionais de substrato através de uma cascata de colisões. Íons implantados também podem interagir com átomos de substrato através de colisões inelásticas, resultando na excitação ou ionização de átomos de substrato. Para uma dada combinação íon/substrato, as frações relativas de perda de energia de íons elástica e inelástica são governadas pela velocidade do íon. As interações inelásticas dominam tipicamente em velocidades de íons mais altas (ou, equivalentemente, em profundidades menores de penetração).

3.2 – Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

A técnica de retroespalhamento de Rutherford é particularmente útil na caracterização de regiões próximas à superfície da amostra, de 10 a 100 nanômetros, dependendo da energia do feixe de íons utilizado e da diferença de massa entre o que irá difundir e a matriz. Também é capaz de fornecer informações a respeito do perfil de concentração dos elementos que compõem o material, sendo usada na determinação de elementos mais pesados que os da matriz. Em resumo, essa técnica está definitivamente estabelecida como um dos métodos de análise por feixe de íons mais versáteis, não destrutivo, direto e quantitativamente preciso [7].

Suponhamos que um feixe de partículas monoenergético e colimado incida sobre uma amostra alvo. A probabilidade de que ocorra um evento de colisão frontal de partículas do feixe com os átomos da amostra é muito baixa, devido à reduzida dimensão dos núcleos atômicos. Por exemplo, no caso de um alvo suficientemente fino, quase todas as partículas incidentes o atravessariam com perda mínima de energia. Já para as poucas partículas que interagem com os átomos do alvo, observam-se grandes mudanças em sua direção e energia. Por outro lado, para um alvo espesso, as partículas que saem do material são somente aquelas retroespalhadas a ângulos maiores do que 90° em relação à direção de incidência, pois as demais ficam implantadas no material.

Para se ter uma estimativa, menos de 1 a cada 10000 partículas incidentes é retroespalhada; e ainda, dessas, somente uma pequena fração é coletada sob a área definida pelo ângulo sólido de um detector e analisada em energia.

Define-se o fator cinemático K como a razão entre a energia E_1 do projétil após a colisão e a energia E_0 do projétil antes da colisão. De acordo com os conceitos de conservação de momentum e energia [7], podemos mostrar que K no referencial do laboratório é dado por:

$$K(M_1, M_2, \theta) = \left[\frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2. \quad (3.7)$$

Na prática, é conveniente que se produza uma variação de energia ΔE_1 para um ângulo θ fixo quando uma amostra contiver dois tipos de átomos distintos, diferindo por uma quantidade ΔM entre suas massas. Em termos quantitativos, ΔE_1 e ΔM estão relacionados da seguinte forma [8]:

$$\Delta E_1 = E_0 \frac{\partial K}{\partial M} \Delta M, \quad (3.8)$$

e para $M_2 \gg M_1$ tem-se:

$$\Delta E_1 = E_0 \left\{ \left[4 - (\pi - \theta)^2 \right] \frac{M_1}{M_2^2} \right\} \Delta M. \quad (3.9)$$

Essa relação nos indica que, para se ter uma melhor resolução em massa, ou se aumenta a energia E_0 do feixe, ou se usa um projétil de massa M_1 maior, ou se mede a grandes ângulos θ de espalhamento.

A probabilidade de ocorrência de uma colisão nos leva ao conceito de seção de choque de espalhamento e à capacidade de análise quantitativa da composição atômica. Ela é calculada supondo um potencial coulombiano $V(r) = Z_1 Z_2 e^2 / r$, onde Z_1 e Z_2 são as cargas do projétil e do alvo, respectivamente. Nessas condições, a seção de choque diferencial, no sistema de referência do centro de massa, é definida como [9]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_{cm} \sin^2(\theta/2)} \right]^2, \quad (3.10)$$

onde E_{cm} é a energia no sistema de referência do centro de massa, e $d\Omega$ é o diferencial de ângulo sólido do detector. Já no sistema de referência do laboratório, temos:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right]^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin \theta)^2} + \cos \theta \right\}^2}{\sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin \theta)^2}}, \quad (3.11)$$

onde E é a energia no sistema de referência do laboratório, e $M_1 \leq M_2$.

A partir dessas definições, podemos determinar a altura H , proporcional ao número de contagens de um espectro de RBS, e que depende do número de colisões na espessura Δx da amostra, sendo dada por:

$$H_{M_2} = Q\Omega\sigma N_{M_2} \Delta x, \quad (3.12)$$

onde Q é o número de íons incidentes, Ω é o ângulo sólido do detector, N_{M_2} é a densidade volumétrica de átomos no alvo e σ a seção de choque diferencial de espalhamento no referencial do laboratório. Essa equação nos permite, quando Ω , σ e a dose total Q forem conhecidos, determinar o número de átomos por unidade de área $N_{M_2}\Delta x$.

Vale a pena salientar que a seção de choque de espalhamento é proporcional ao inverso da energia do projétil ao quadrado, ou seja, quanto mais alta a energia E , menor será a seção de choque, o que implica em uma menor eficiência no processo.

A profundidade x além da superfície é dada como função de E por:

$$x = \int_E^{E_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE, \quad (3.13)$$

Frequentemente, é conveniente substituir a função real dE/dx por uma aproximação:

$$\frac{dE}{dx}(E) \leftrightarrow \frac{dE}{dx}(\tilde{E}), \quad (3.14)$$

onde \tilde{E} é um valor de energia entre a energia de uma partícula imediatamente antes de ser espalhada e a energia do feixe incidente E_0 . A partir dessa aproximação, a integral relacionada em (3.13) pode ser resolvida como:

$$x = (E_0 - E) \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} \Big|_{\tilde{E}}. \quad (3.15)$$

Esse método fornece uma boa estimativa somente para regiões próximas à superfície da amostra, sendo chamado de *aproximação à energia da superfície*.

Em outro método, chamado de aproximação à energia média, \tilde{E} é usada como a média aritmética entre a energia das partículas incidentes e a energia imediatamente antes de a partícula sofrer um espalhamento:

$$\tilde{E} = \bar{E} = \frac{(E + E_0)}{2}. \quad (3.16)$$

A aproximação à energia média passa a ser uma boa estimativa a profundidades intermediárias de penetração (maiores que 500 nm).

A perda média de energia de um íon movendo-se em um meio denso nos leva ao conceito de seção de choque de freamento, que é definida como:

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx}, \quad (3.17)$$

onde N é a densidade, em número de átomos por centímetro cúbico, do alvo. Observa-se que ao se dividir dE/dx por N , obtém-se uma quantidade independente da densidade atômica do material, onde a unidade convencional para ε é eVcm^2 por átomo.

Ao colidir com os átomos do sólido, as partículas retroespalhadas voltam a perder energia no caminho de saída. Logo, a energia com que a partícula é detectada depende da profundidade na qual ocorre a colisão.

A projeção do deslocamento da partícula na sua trajetória de entrada será dada por:

$$\frac{x}{\cos\theta_1} = \int_E^{E_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE , \quad (3.18)$$

e na trajetória de saída:

$$\frac{x}{\cos\theta_2} = \int_E^{KE} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE . \quad (3.19)$$

Se dE/dx assume um valor constante em cada trajetória, as equações (3.18) e (3.19) se reduzem a:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{entrada} , \quad (3.20)$$

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{saida} . \quad (3.21)$$

Eliminando E de ambas as equações, temos:

$$KE - E_1 = \left[\frac{K}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{entrada} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{saida} \right] x . \quad (3.22)$$

Chamando de ΔE a diferença de energia entre E_1 e KE , escrevemos:

$$\Delta E = [S]x = N[\varepsilon]x , \quad (3.23)$$

onde

$$[S] \equiv \frac{K}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{saida}} \quad (3.24)$$

é chamado fator de perda de energia ou fator S, e

$$[\varepsilon] \equiv \frac{K}{\cos\theta_1} \varepsilon_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon_{\text{saida}} \quad (3.25)$$

é chamado de fator de seção de choque de freamento ou fator ε .

Para grandes distâncias percorridas, a aproximação de superfície não é mais válida, e uma melhor aproximação pode ser obtida selecionando-se um valor constante de dE/dx ou ε a alguma energia intermediária \bar{E} .

No processo de análise por RBS, tipicamente são usados detectores de estado sólido de silício, que produzem um sinal de tensão analógico proporcional à energia da partícula detectada.

A figura 3.2 demonstra a instrumentação da técnica.

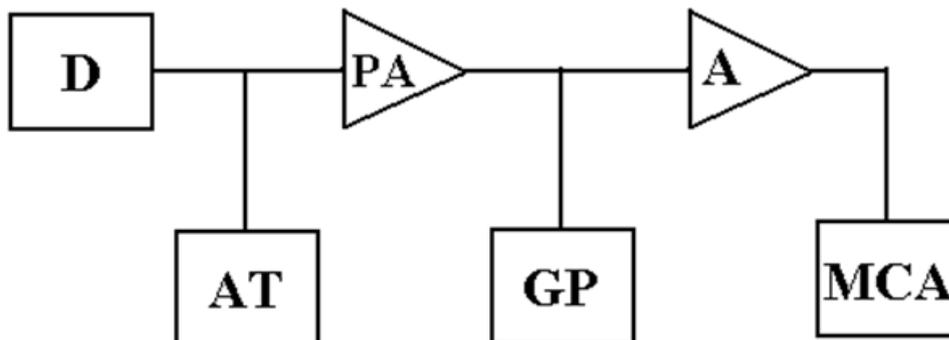


Fig. 3.2: diagrama em blocos do sistema analisador de um experimento de RBS, onde D é o detector de partículas retroespalhadas, AT é a fonte de alta tensão, PA é o pré-amplificador, GP é um gerador de pulsos para a verificação da estabilidade do sistema eletrônico, A é o amplificador e MCA é o analisador multicanal que armazena contagens nos seus respectivos canais, seguindo uma relação linear com a energia da partícula coletada.

O que se obtém é um espectro de contagens em função de canais, os quais estão linear e diretamente relacionados à energia das partículas retroespalhadas. Portanto, conhecendo-se a

massa do íon e a energia do feixe incidente, bem como a geometria de espalhamento, é possível determinar não só quais elementos constituem o alvo, mas também suas correspondentes concentrações em função da profundidade na matriz.

Essa técnica não requer preparo especializado de amostras.

3.3 – Elipsometria

Elipsometria é uma técnica óptica que permite a medida da espessura e as propriedades ópticas de filmes extremamente finos ou camadas de um material.

O equipamento para a realização destas medidas é o elipsômetro. O princípio de funcionamento de um elipsômetro está baseado na irradiação (com uma fonte de luz muito bem definida) de um material e a posterior captura de sua reflexão.

O feixe de luz passa primeiramente através de um polarizador, de modo que somente a luz orientada numa direção bem conhecida pode prosseguir. Esta, em seguida, passa através de um dispositivo denominado compensador, cuja finalidade é polarizar elipticamente o feixe de luz. Só então a luz remanescente atinge o material sob estudo.

A análise é feita considerando a Lei de Snell que diz que quando um feixe de luz interage com um material, parte dele será refletido imediatamente e parte atravessará o material, antes da reflexão. Através da medida da diferença entre duas reflexões, a espessura do material poderá ser determinada. A luz refletida também sofre uma mudança na polarização, de tal modo que esta é usada para calcular o índice de refração e o coeficiente de absorção.

Tendo-se em mãos os índices de refração n e k , a constante dielétrica complexa ($\epsilon' = \epsilon_1 + i\epsilon_2$) pode ser obtida através da fórmula de Maxwell [15]:

$$n' = \sqrt{\epsilon\mu} \quad (3.26)$$

sendo μ a permeabilidade magnética do material. Para o caso de substâncias não magnéticas $\mu=1$, fazendo com que a fórmula de Maxwell se reduza a $n' = \sqrt{\epsilon'}$. Assim, têm-se as seguintes expressões para ϵ_1 e ϵ_2 []:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (3.27)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (3.28)$$

A parte imaginária está associada com a perda de energia que ocorre com a movimentação das cargas.

3.4 – Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência é um método não destrutivo de sondagem da estrutura eletrônica dos materiais. A luz é direcionada para uma amostra, onde é absorvida e transmite o excesso de energia para o material em um processo chamado fotoexcitação. Uma maneira pela qual esse excesso de energia pode ser dissipado pela amostra é através da emissão de luz ou luminescência. No caso da fotoexcitação, essa luminescência é chamada de fotoluminescência.

A fotoexcitação faz com que os elétrons dentro de um material se movam para estados excitados permissíveis. Quando esses elétrons retornam aos seus estados de equilíbrio, o excesso de energia é liberado e pode incluir a emissão de luz (um processo radiativo) ou não (um processo não-irradiante). A energia da luz emitida (fotoluminescência) relaciona-se com a diferença nos níveis de energia entre os dois estados de elétrons envolvidos na transição entre o estado excitado e o estado de equilíbrio. A quantidade da luz emitida está relacionada com a contribuição relativa do processo radiativo.

Basicamente, a análise de um material através de sua fotoluminescência consiste em coletar e analisar a radiação que é reemitida por ele, após a amostra ter sido excitada por uma fonte luminosa. Essa generalidade do processo possibilita vários arranjos experimentais, de acordo com o efeito que se deseja observar.

3.5 – Difração de Raios-X (XRD e GIXRD)

A difração de raios-X é essencialmente uma relação de fases entre duas ou mais ondas, ou seja, um fenômeno de espalhamento.

Considerando-se dois feixes colimados de raios-X, paralelos entre si, separados por uma distância d_{hkl} , a diferença entre os caminhos percorridos pelos raios é dada por $2d_{hkl}\sin\theta$. A interferência construtiva deverá ocorrer quando a diferença de caminho for um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação, isto é, $n\lambda$. Este fenômeno é conhecido como difração de raios-X e é descrito pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.29)$$

Assim, conhecendo o comprimento de onda dos raios-X, é possível determinar os espaçamentos interplanares e identificar os planos que causam difração.

A difração de raios X com ângulo rasante (em inglês, *Grazing Incidence XRD*) refere-se a uma medida de difração de raios X, mas com um ângulo de incidência pequeno ($\alpha \ll 1^\circ$, geralmente). Nesta configuração, as amostras apresentam picos de difração resultantes de planos de difração não paralelos à superfície da amostra. Esta geometria de medida é útil, visto que aumenta o volume irradiado, especialmente no caso de filmes finos. Além disso, há o benefício adicional de extinguir os picos de difração provenientes do substrato.

A geometria é a mesma daquela utilizada em XRD convencional, ou seja, o ângulo de incidência e de difração são iguais. Para que isso seja verdade, para condição de Bragg na GIXRD, a referência para o ângulo de difração não é mais a superfície da amostra (como é para o XRD convencional), mas o próprio conjunto de planos que dá origem ao pico.

Essa técnica não requer preparo especializado de amostras.

4. PROCEDIMENTOS E RESULTADOS

4.1 – Implantação Iônica

As amostras implantadas consistem em uma camada de aproximadamente 1,0 μm de SiO_2 crescida por oxidação térmica sobre um substrato de Si cristalino orientado na direção $\langle 100 \rangle$. Não foi necessário nenhum protocolo de preparação de amostras antes da implantação.

Foram realizadas simulações com o software SRIM para determinar as energias de implantação, para íons de Ga e de O, para as quais os íons implantados tenham uma distribuição em profundidade centrada mais ou menos no meio da camada de 1,0 μm de SiO_2 . As fluências de implantação foram escolhidas de forma a obter concentrações de pico dos íons implantados em torno de 3,0 at.%, mantendo uma proporção $\text{Ga}_2 - \text{O}_3$. As fluências foram de $2,0 \times 10^{16}$ Ga/cm^2 e $3,0 \times 10^{16}$ O/cm^2 .

As figuras 4.1 e 4.2 mostram os gráficos gerados pela simulação no software SRIM, representando a distribuição em profundidade dos íons de Ga e de O, respectivamente. Para o Ga a energia de implantação ficou em 720 keV. Para o O, 213 keV. Foram calculados um total de 49.999 íons.

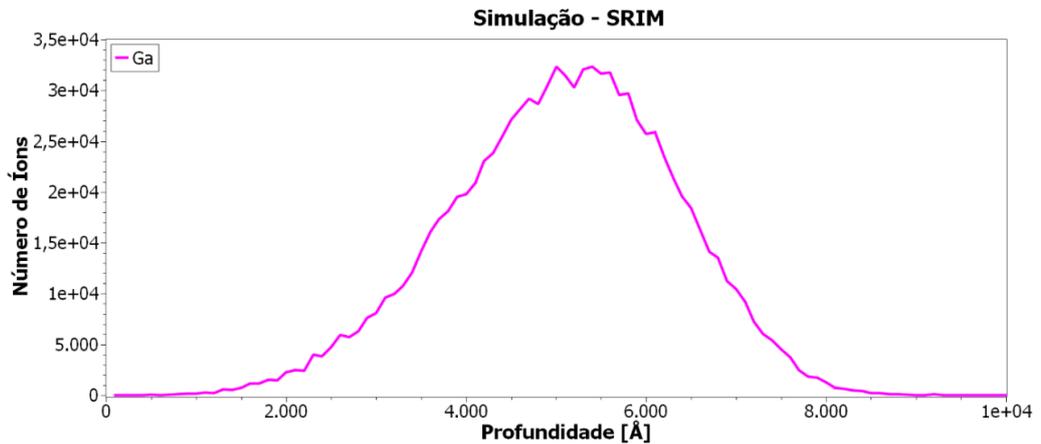


Fig. 4.1: distribuição em profundidade dos íons de Ga.

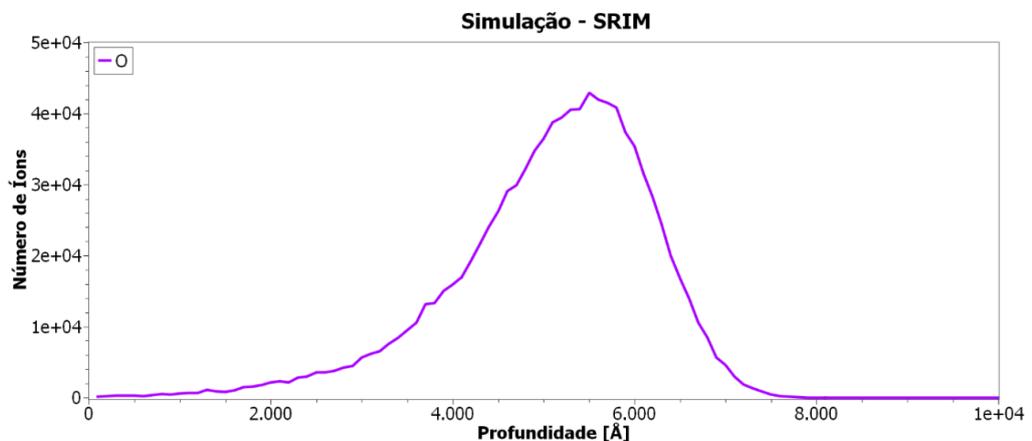


Fig. 4.2: distribuição em profundidade dos íons de O.

As implantações foram realizadas no acelerador Tandetron de 3,0 MV do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS.

4.2 – Recozimento Térmico

Após a implantação, a amostra foi separada em várias partes por clivagem, e foram efetuados os recozimentos térmicos em ambiente de vácuo (5×10^{-5} mba). Uma amostra ficou como implantada (sem recozimento) e outras três foram submetidas a recozimentos térmicos, por uma hora cada, a temperaturas de 600°C, 800°C e 1000°C (uma temperatura para cada amostra).

Após os recozimentos térmicos, as amostras foram caracterizadas por RBS, elipsometria, fotoluminescência e XRD. A ideia original era realizar também o imageamento das camadas implantadas com microscopia eletrônica de transmissão, porém o microscópio eletrônico apropriado estava fora de operação.

4.3 – Resultados da Técnica de RBS

As medidas de RBS foram feitas no acelerador Tandetron de 3,0 MV do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS, com um feixe de íons de He^+ . Foi usado um detector de estado sólido (Si – barreira de superfície) de resolução de aproximadamente 15 keV, a um ângulo de espalhamento de 165° para detectar as partículas alfa retroespalhadas pelas amostras.

Primeiramente, foi usado um filme de 300 nm de Au depositado sobre SiO_2/Si para realizar a calibração em energia. A borda frontal do sinal do filme de Au foi analisada para as energias de feixe E_0 de 1600, 1800, 2000 e 2200 keV. O ponto de inflexão do sinal da borda frontal foi determinado pelo ajuste de uma função tipo função erro. O canal do ponto de inflexão da borda foi então plotado com a energia de retroespalhamento de superfície correspondente ($K_{\text{Au}} * E_0$), conforme pode ser visto nos pontos mostrados na figura 4.3. Um ajuste linear aos pontos foi realizado para extrair os valores da calibração de energia, conforme mostrado na Fig. 4.3. A equação relacionando energia e canal para as medidas é

$$\text{Energia} = 48,62 + 4,427 * \text{Canal}, \quad (3.30)$$

sendo a energia em unidades de keV.

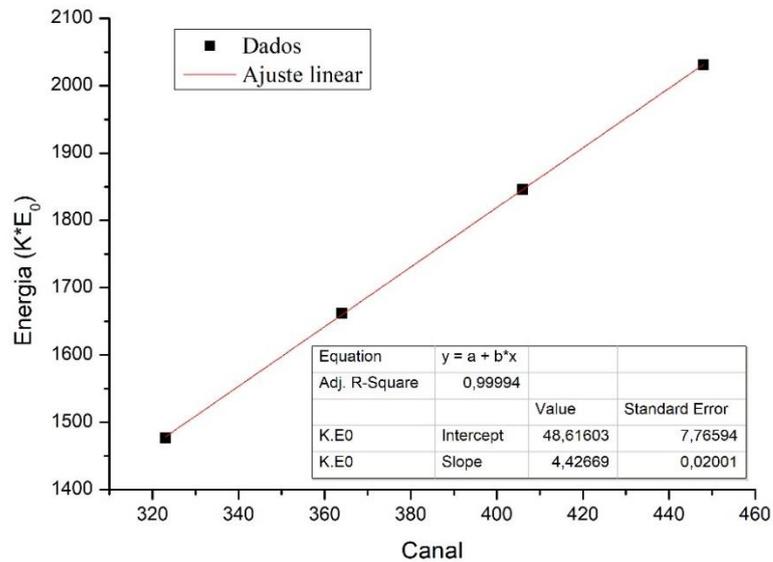


Fig. 4.3: curva de calibração para as medidas de RBS.

Após a calibração, a energia do feixe foi mantida em 2000 keV para medir todas as amostras, que incluíram uma amostra de SiO₂/Si sem implantação, uma amostra como implantada com Ga e O, e uma amostra implantada e recozida para cada temperatura de recozimento: 600 °C, 800 °C e 1000 °C. Os espectros de RBS como obtidos são mostrados na Fig. 4.4, onde estão identificados o pico do sinal correspondente ao Ga (ausente na amostra não implantada) e as bordas dos sinais correspondentes ao Si e O do SiO₂ e Si do substrato sobre o qual o SiO₂ foi crescido por evaporação térmica. O sinal do O implantado está “soterrado” pelos outros sinais de Si e O do óxido e Si do substrato.

Na Fig. 4.5 o sinal do Ga implantado pode ser visto com mais detalhes. A amostra como implantada e a recozida a 600 °C apresentam espectros muito similares, indicando que o recozimento a 600 °C não causa redistribuição em profundidade dos átomos de Ga implantados. Porém, os espectros das amostras recozidas a 800 °C e 1000 °C indicam que a tais temperaturas há redistribuição dos átomos de Ga em profundidade, com uma difusão dos átomos implantados a maiores profundidades para profundidades mais rasas. Essa redistribuição pode estar relacionada com a precipitação do Ga em nanopartículas, embora não seja possível concluir

isso apenas com os espectros de RBS. Nesse sentido, o imageamento por microscopia eletrônica de transmissão seria uma maneira de verificar a validade da hipótese.

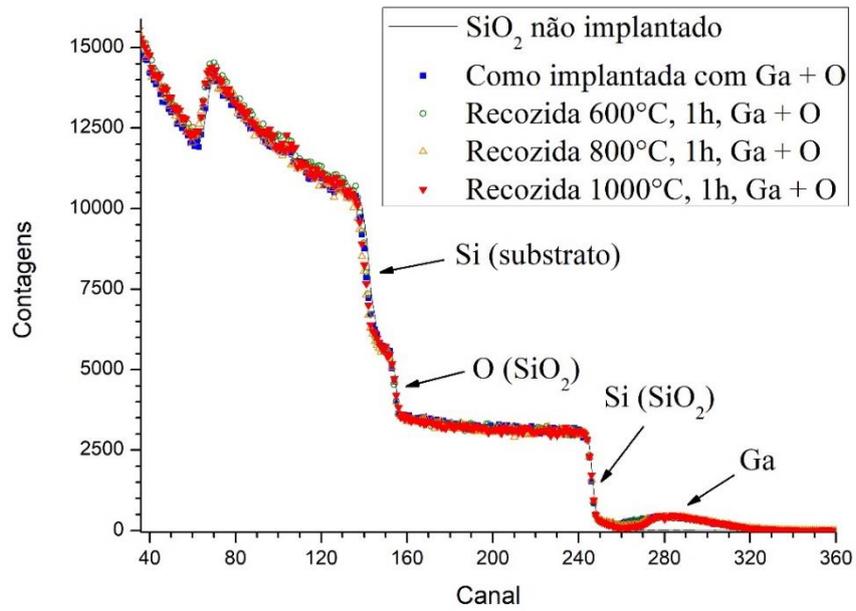


Fig. 4.4: espectros de RBS como adquiridos.

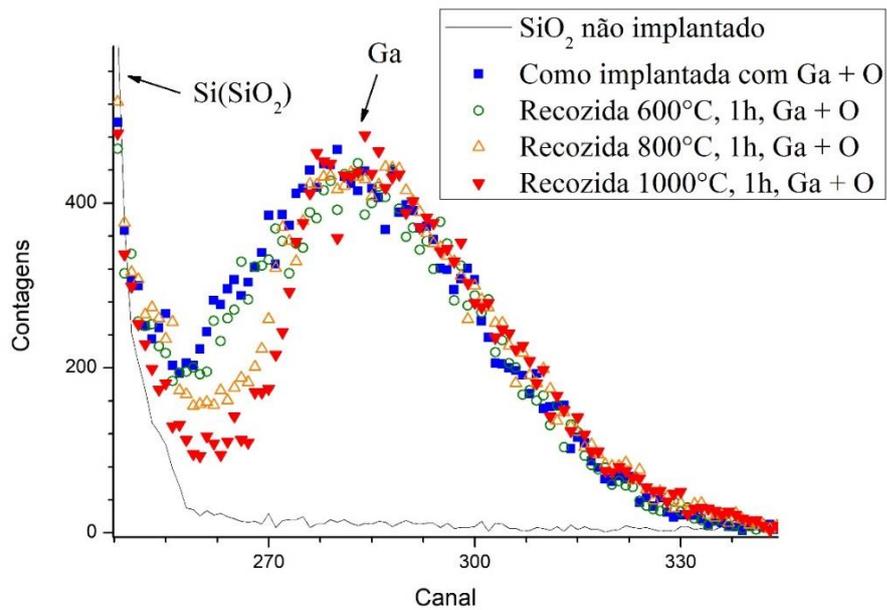


Fig. 4.5: pico do Gálio nos espectros de RBS.

A partir dos dados das medidas usou-se o *software* RUMP (*RBS Analysis and Plotting*) para análise dos resultados [16]. Foram determinadas as fluências implantadas, a profundidade média da distribuição de íons implantados e a largura de tal distribuição. Para ajustar a melhor curva aos dados experimentais foi necessário testar diversos valores. Tais valores foram salvos e fornecem uma ideia das diferenças que o recozimento causa nas amostras. O substrato de Si foi simulado por uma camada de 5,00 μm de Si, sobre a qual foi simulada a camada de SiO_2 com espécies implantadas de Ga e O. Para todas as amostras, o melhor ajuste foi obtido considerando uma camada de SiO_2 de 940 ± 20 nm e uma fluência implantada da combinação Ga_2O_3 entre 5,50 e 5,10 ($\pm 0,50$) $\times 10^{16}$ átomos/ cm^2 . A menor fluência foi encontrada para a amostra recozida a maior temperatura, indicando uma pequena perda de material implantado por difusão para a superfície. A tabela 1 mostra os valores da profundidade de implantação correspondente ao pico da distribuição de átomos implantados, bem como a largura de tal distribuição, para as diferentes temperaturas de recozimento.

Temperatura de recozimento	Profundidade de implantação	Largura da distribuição implantada (FWHM)	Função usada no ajuste do pico do Ga
Como implantada	590 ± 20 nm	330 ± 20 nm	Gaussiana
600 °C	580 ± 20 nm	330 ± 20 nm	Gaussiana
800 °C	550 ± 20 nm	150 ± 20 nm	Edgeworth
1000 °C	510 ± 20 nm	130 ± 20 nm	Edgeworth

Tabela 1: resultados obtidos para a profundidade do pico da distribuição de íons implantados e para a largura de tal distribuição, conforme obtido com o software RUMP.

Na análise das amostras como implantada e recozida a 600 °C foi usada uma função gaussiana para representar a distribuição de íons implantados em profundidade. O mesmo não pôde ser feito para as amostras recozidas a 800 °C e 1000 °C, pois um bom ajuste não foi obtido, como era de se esperar baseado nos espectros da figura 4.5. Para essas duas amostras foi usada uma função assimétrica tipo Edgeworth em vez de uma gaussiana. O parâmetro de assimetria usado foi de -0,8.

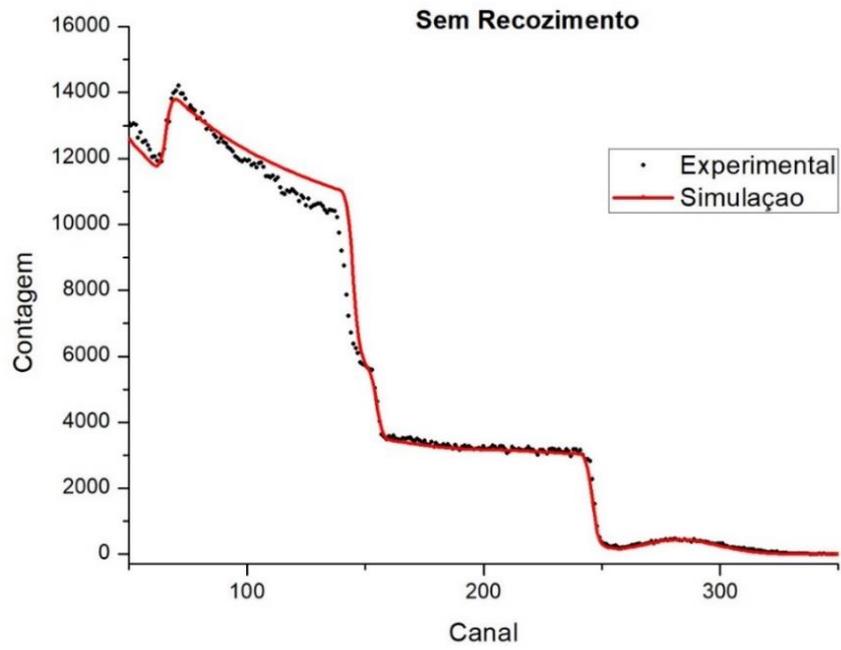


Fig. 4.6: espectro de RBS de SiO₂ com implantação de Ga e de O, sem recozimento.

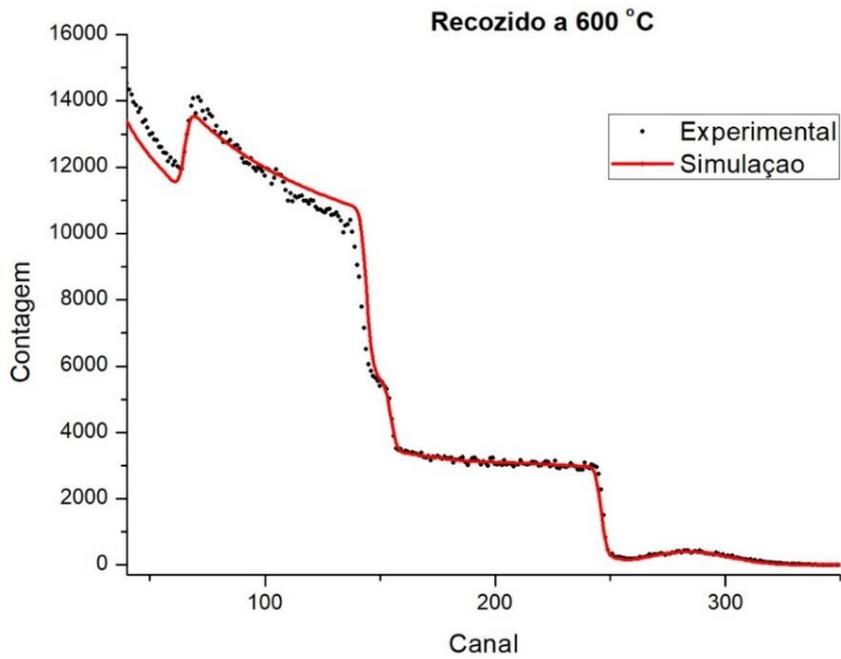


Fig. 4.7: espectro de RBS de SiO₂ com implantação de Ga e de O, recozido a 600 °C.

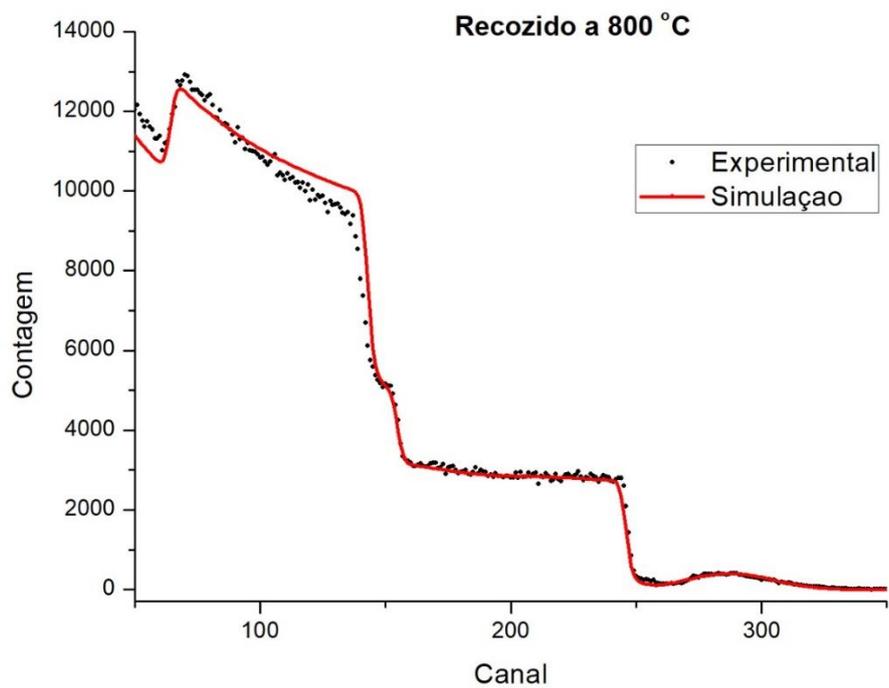


Fig. 4.8: espectro de RBS de SiO₂ com implantação de Ga e de O, recozido a 800 °C.

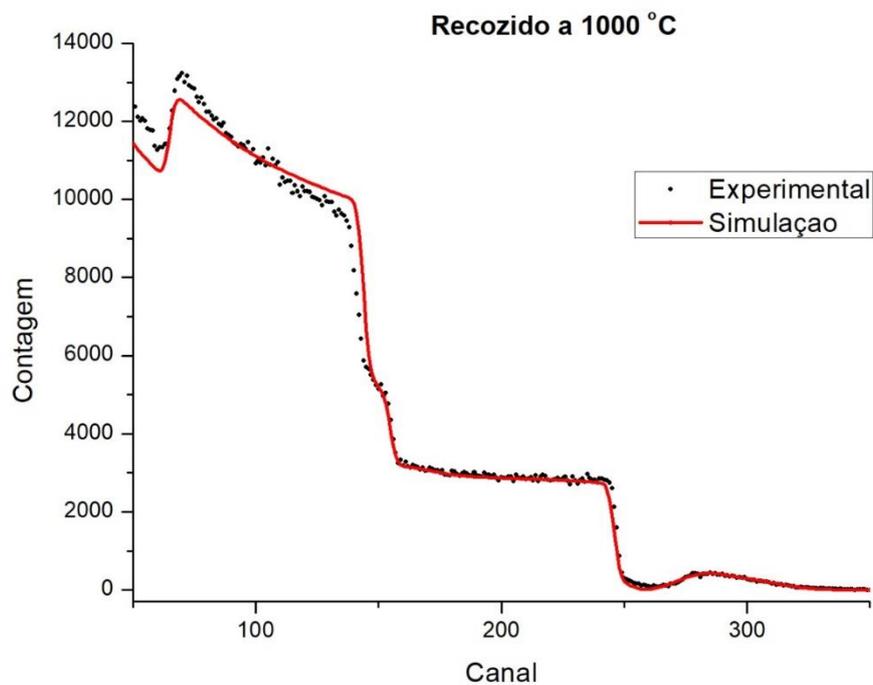


Fig. 4.9: espectro de RBS de SiO₂ com implantação de Ga e de O, recozido a 1000 °C.

4.4 – Constante Dielétrica

As medidas foram realizadas utilizando o elipsômetro espectral Sopra GES-5E (faixa de comprimento de onda de 350 a 800 nm e ângulo de incidência de 68 °) com um acessório especial para medir filmes finos: um conjunto de lentes para focalizar o feixe de luz incidente em uma pequena área na superfície da amostra e então coletar apenas a luz refletida do filme.

A partir das medidas de elipsometria foi possível calcularmos as constantes dielétricas para certos comprimentos de onda em cada amostra, utilizando para isso os valores dos índices de refração nas equações (3.27) e (3.28).

Para a amostra sem recozimento:

$$\lambda = 350 \text{ nm} \quad n = 1,499 \quad k = 1,922 \times 10^{-3}$$

- $\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = 2,24$
- $\varepsilon_2 = 2nk = 5,76 \times 10^{-3}$

$$\lambda = 550 \text{ nm} \quad n = 1,483 \quad k = 3,542 \times 10^{-3}$$

- $\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = 2,19$
- $\varepsilon_2 = 2nk = 0,01$

$$\lambda = 750 \text{ nm} \quad n = 1,477 \quad k = 9,2347 \times 10^{-4}$$

- $\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = 2,18$
- $\varepsilon_2 = 2nk = 2,73 \times 10^{-3}$

Para a amostra recozida a 600 °C:

$$\lambda = 350 \text{ nm} \quad n = 1,495 \quad k = 1,9495 \times 10^{-3}$$

- $\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = 2,23$
- $\varepsilon_2 = 2nk = 5,82 \times 10^{-3}$

$$\lambda = 550 \text{ nm} \quad n = 1,482 \quad k = 5,7486 \times 10^{-3}$$

- $\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = 2,19$
- $\varepsilon_2 = 2nk = 0,02$

$$\lambda = 750 \text{ nm} \quad n = 1,477 \quad k = 2,3798 \times 10^{-3}$$

- $\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = 2,18$
- $\varepsilon_2 = 2nk = 7,03 \times 10^{-3}$

Para a amostra recozida a 800 °C:

$$\lambda = 350 \text{ nm} \quad n = 1,495 \quad k = 1,9710 \times 10^{-3}$$

- $\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = 2,23$
- $\varepsilon_2 = 2nk = 5,89 \times 10^{-3}$

$$\lambda = 550 \text{ nm} \quad n = 1,481 \quad k = 6,9205 \times 10^{-3}$$

- $\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = 2,19$
- $\varepsilon_2 = 2nk = 0,02$

$$\lambda = 750 \text{ nm} \quad n = 1,476 \quad k = 3,5504 \times 10^{-3}$$

- $\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = 2,18$
- $\varepsilon_2 = 2nk = 0,01$

Para a amostra recozida a 1000 °C:

$$\lambda = 350 \text{ nm} \quad n = 1,496 \quad k = 2,1756 \times 10^{-3}$$

- $\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = 2,23$
- $\varepsilon_2 = 2nk = 6,51 \times 10^{-3}$

$$\lambda = 550 \text{ nm} \quad n = 1,482 \quad k = 7,4916 \times 10^{-3}$$

- $\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = 2,19$
- $\varepsilon_2 = 2nk = 0,02$

$$\lambda = 750 \text{ nm} \quad n = 1,478 \quad k = 3,8784 \times 10^{-3}$$

- $\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = 2,18$
- $\varepsilon_2 = 2nk = 0,01$

A partir dos resultados calculados pré-determinamos que não houve alteração significativa dos valores da constante dielétrica entre as amostras para certos comprimentos de onda específicos. Entretanto, podemos notar a partir da Fig. 4.10 que há diferença entre as amostras recozidas e a que não passou pelo recozimento.

Inferimos então que o recozimento pode ter ocasionado menor índice de defeitos nas amostras, e pode estar relacionado com a mudança da constante dielétrica na faixa de comprimento de onda de 350 a 600 nm.

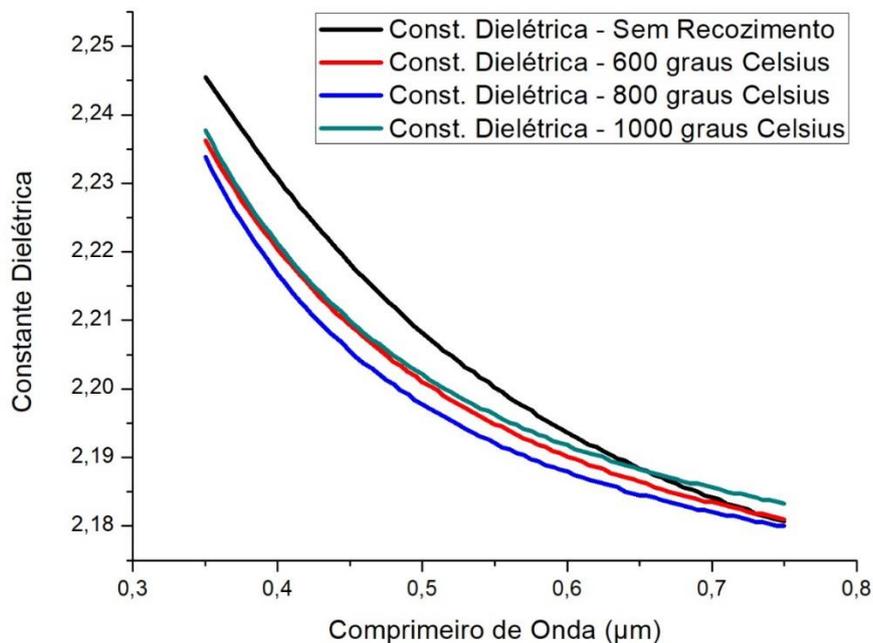


Fig. 4.10: valores da constantes dielétricas para as amostras de Ga_2O_3 em SiO_2 na faixa de comprimento de onda entre 350 e 800 nm.

4.5 – Resultados da Técnica de Fotoluminescência

Para as medidas de fotoluminescência foi usado um laser de estado sólido de 266 nm, com potência de 0,15 mW. A resolução foi de cerca de 1 nm e o tipo de detecção foi de vetor CCD, com tempo de aquisição de 40 segundos/segmento.

Na figura 4.11 são mostrados os espectros de fotoluminescência para as amostras como implantada e recozidas a 600 °C, 800 °C e 1000 °C, além das referências bulk de Si e Ga₂O₃.

Para a amostra como implantada, dois pequenos sinais em torno de 500 e 600 nm são observados, os quais podem estar relacionados com defeitos na própria matriz de SiO₂, devido à formação de centros deficientes em oxigênio [17]. Tais sinais estão ausentes nas amostras de referência e diminuem com o aumento da temperatura de recozimento.

Para a amostra recozida a 800 °C, um pequeno sinal em torno de 400 nm e uma banda larga em torno de 750 nm aparecem no espectro, sendo que não estavam presentes nas amostras como implantada e recozida a 600 °C. Essa pode ser uma evidência do início da formação de aglomerados de óxido de gálio na matriz de SiO₂.

Finalmente, um pico largo de alta intensidade é observado para a amostra recozida a 1000 °C. Esse resultado é um indicativo da presença de nanoestruturas de β-Ga₂O₃ na amostra, conforme mostrado na literatura de referência [18]. Tal sinal, resultante da excitação abaixo do gap de banda do β-Ga₂O₃, é proveniente de portadores excitados da banda de valência/níveis rasos de defeitos aceitadores para níveis de defeitos de banda intermediários, de onde eles se recombinam e emitem um sinal de fotoluminescência centrado em 475 nm [18].

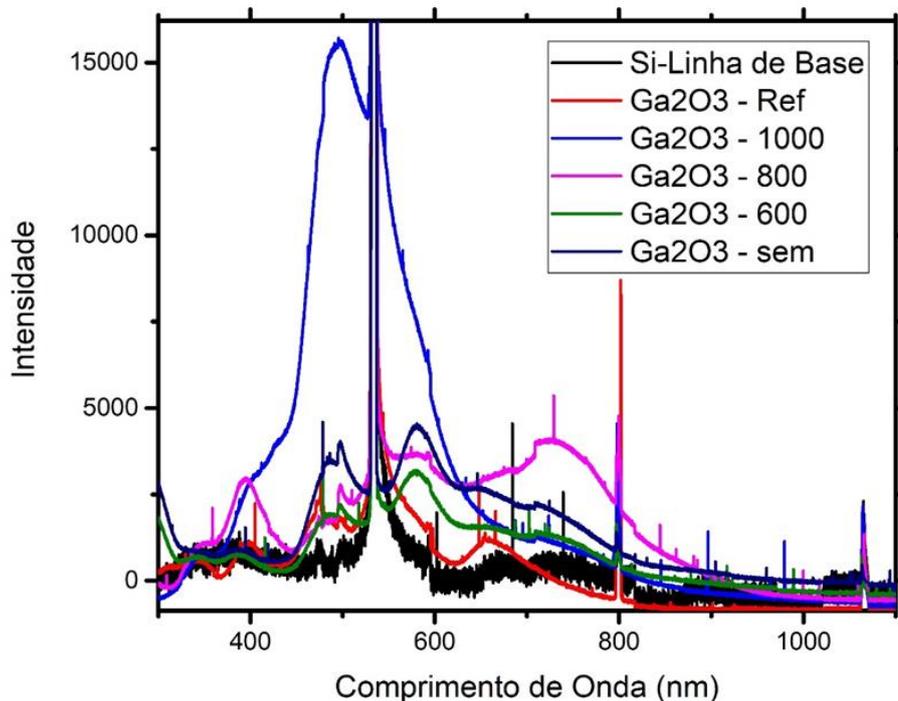


Fig. 4.11: espectros de fotoluminescência obtidos conforme as condições de medida especificadas neste texto.

4.6 – Resultados da Técnica de Difração (GIXRD)

Para as medidas de GIXRD o ângulo de incidência foi de 1° , e o ângulo do detector variou para varrer o valor de 2θ . O espelho utilizado para colimar o feixe foi o *Gobel Mirror*. Depois do espelho foi usada uma fenda fixa de 0,2 mm. A distância entre o detector e a amostra é de 280 mm. Para evitar que qualquer radiação fora da direção estabelecida chegasse no detector, foi usada uma célula *Soller*.

Os difratogramas são mostrados na figura 4.12, com um offset para não ficarem sobrepostos. Acreditando que a difração a ângulo rasante realmente evita sinais do substrato de Si, os difratogramas são intrigantes. Mesmo para a amostra como implantada, são verificados dois picos, um em $52,8^\circ$ e outro em $54,4^\circ$, associados a fases cristalinas, e uma banda larga, centrada em $55,5^\circ$, associada com fases amorfas.

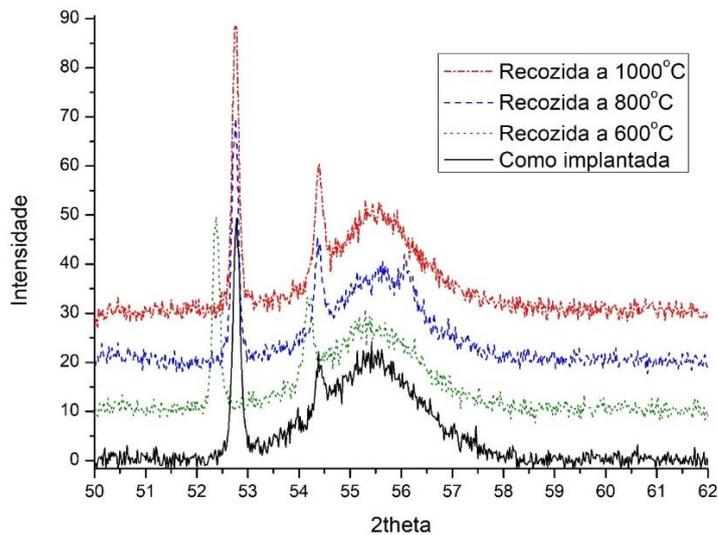


Fig. 4.12: difratogramas de GIXRD obtidos conforme as condições de medida especificadas neste texto. Os picos estão deslocados na vertical para melhor visualização.

Para as amostras recozidas a 800 °C e 1000 °C, observa-se picos nas mesmas posições mencionadas para a amostra como implantada, os quais aumentam de intensidade com a temperatura de recozimento, conforme pode ser verificado na figura 4.13. A banda associada a fases amorfas continua presente nas amostras recozidas. Porém, para a amostra recozida a 600 °C há um desvio na posição dos picos, em relação às outras amostras; nessa amostra um pico aparece em 52,4° (em vez de 52,8°) e outro em 54,2° (em vez de 54,4°). Isso pode indicar mudança no parâmetro de rede e/ou na fase das estruturas gerando o sinal dos picos.

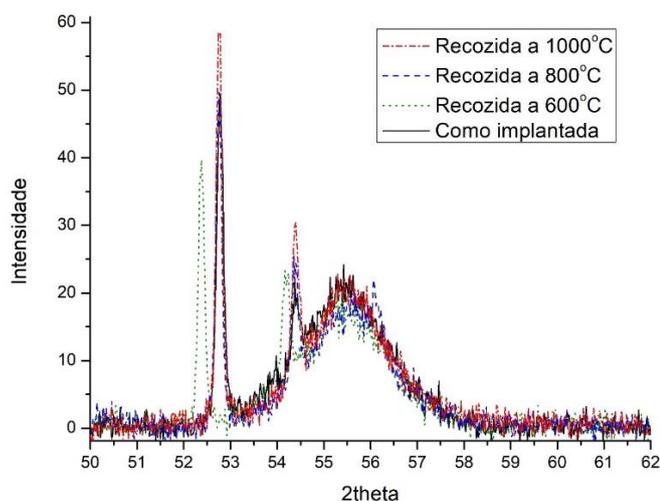


Fig. 4.12: difratogramas de GIXRD sem deslocamento vertical, mostrando o crescimento dos picos com a temperatura de recozimento.

Assim, foi verificada a formação de alguma estrutura cristalina nas amostras, mesmo sem o processo de recozimento após a implantação. A questão é justamente se tais estruturas são formadas por Ga_2O_3 . Conforme mencionado na introdução, há várias fases do óxido de gálio (α , β , γ , δ e ϵ). Consultando padrões na literatura, é possível que os picos observados nesse trabalho correspondam a uma ou mais fases de Ga_2O_3 . Porém, com uma faixa de análise tão estreita (50° a 62°) é complicado falar em conclusões definitivas.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com base nos resultados mostrados na seção anterior podemos concluir que a implantação iônica produziu resultados dentro do esperado, no sentido que a proporção dos elementos implantados é coerente com a estequiometria Ga_2O_3 , e a profundidade do centro da distribuição de íons implantados não é muito próxima nem do substrato de Si, nem da superfície da camada de SiO_2 . As medidas de RBS confirmam as afirmações acima e mostram que não há difusão de átomos implantados para dentro do substrato de Si. Porém, há uma redistribuição do perfil implantado dos átomos de Ga, de forma que a distribuição de átomos implantados fica mais estreita, com uma possível pequena perda de Ga por difusão para a superfície na maior temperatura de recozimento. Entretanto, os resultados de RBS não são suficientes para afirmar se realmente houve precipitação de nanopartículas de Ga_2O_3 na matriz de SiO_2 .

Os resultados de elipsometria mostram que a implantação de Ga e O não teve impacto significativo sobre a constante dielétrica da matriz de SiO_2 . Considerando que a quantidade de material implantado é pequena comparada com a quantidade de material da matriz (concentração de pico de átomos implantados de 3,0 at.%), é razoável que não seja observada uma diferença significativa entre a constante dielétrica da matriz sem implantação e das amostras implantadas.

Com base nos resultados de fotoluminescência, apenas a amostra recozida a 1000°C mostra uma emissão intensa na região de comprimentos de onda onde estudos prévios associam a emissão com nanoestruturas cristalinas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Esse é um indicativo de que a amostra recozida a 1000°C deve de fato conter nanopartículas de Ga_2O_3 com tamanho e estrutura adequadas para gerar a emissão de fotoluminescência em questão. Ainda assim, esse resultado não prova cabalmente a existência das nanopartículas.

Por fim, os resultados de GIXRD indicam a presença de estruturas cristalinas na camada de SiO₂ depois da implantação com Ga e O. Os picos observados não são oriundos do substrato de Si, visto que a camada de SiO₂ tem cerca de 950 nm de espessura e o ângulo de incidência dos raios-X foi de 1,0° acima do plano da superfície. Os picos também não são oriundos do SiO₂, pois ele é amorfo. Portanto, podemos concluir que os picos são relacionados a estruturas formadas na camada de SiO₂ após a implantação de Ga e O. Como as implantações foram feitas a temperatura ambiente não é inesperado que nanoestruturas se formem mesmo sem o recozimento térmico das amostras. Além disso, o aumento da intensidade dos picos de difração para as amostras recozidas a maiores temperaturas pode indicar um aumento na fração de material cristalino dentro da camada de SiO₂. Embora tais resultados indiquem a possível formação de nanopartículas de Ga₂O₃ nas amostras, com pelo menos uma fração de material cristalino, consideramos necessário fazer mais medidas para confirmar tal possibilidade.

Uma perspectiva futura que obviamente deve ser realizada é o imageamento das amostras por microscopia eletrônica de transmissão. Inclusive, isso estava no plano inicial do projeto, mas não pôde ser feito pois o microscópio adequado do CME não estava operacional. As imagens de TEM serão capazes de mostrar definitivamente se houve formação de nanoestruturas cristalinas na matriz de SiO₂ e ajudar a elucidar se tais estruturas realmente são nanopartículas de Ga₂O₃.

Outra perspectiva é refazer as medidas de GIXRD em uma faixa de análise mais ampla, como de 25° a 75°, pois com mais picos no difratograma (se houver) será mais fácil determinar de qual fase provém o sinal cristalino nas amostras, reforçando a identificação das nanoestruturas como nanopartículas de Ga₂O₃.

De qualquer forma, o trabalho cumpriu um papel muito importante como precursor de um estudo mais aprofundado sobre o crescimento de nanopartículas de Ga₂O₃ em matrizes de SiO₂. Foi demonstrado que há evidências que suportam não só a viabilidade do crescimento das nanopartículas de Ga₂O₃ por implantação iônica como também a possibilidade de que elas tenham estrutura cristalina ou pelo menos tipo *core/shell* com caroço cristalino e superfície amorfa, conforme observado em outros estudos para nanopartículas não-metálicas encapsuladas em matrizes de SiO₂.

REFERÊNCIAS

- [1] – Higashiwaki, M. and Jessen, G.H., *Applied Physics Letters* 112, 060401 (2018).
- [2] – Kim, T.-H., Park, D.-W. and Choi, S., *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 66, No. 8, April 2015, pp. 1233-1238.
- [3] – Araujo, L.L. and Ridgway, M.C., *Embedded Nanoparticles*, in *Handbook of Nanophysics*, Ed. Sattler, K.D., CRC Press, Boca Raton – USA, 2011, 716 p.
- [4] – Ziegler, J.F., Ziegler M.D. and Biersack, J.P., *The Stopping and Range of Ions in Matter – SRIM*, disponível em <http://www.srim.org/>, ultimo acesso em 22/11/2018.
- [5] – HIRVONEN, J. K. *Treatise on materials science and technology*. New York: Academic Press, 1980. v. 18.
- [6] – LINDHARD, J.; SHARFF, M. Energy loss in matter by fast particles of low charge. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk.*, Copenhagen, v. 27, n. 15, p. 1-31, 1953.
- [7] – CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [8] – LEAVITT, J. A.; WELLER, M. R.; MCINTYRE Jr., L. C. Backscattering spectrometry. In: TESSMER, J. R.; NASTASI, M. (Eds.) *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995. cap. 4.
- [9] – MARION, J. B. *Classical dynamics of particles and systems*. New York: Academic Press, 1970.
- [10] – WILLIAMS, D. B.; CARTER C. B. *Transmission electron microscopy*. New York: Plenum Press, 1996. 4v.
- [11] – HIRSCH, P.; HOWIE, A.; NICHOLSON, R. B.; PASHLEY, D. W.; WHELAN, M. J. *Electron microscopy of thin crystals*. New York: Robert E. Krieger, 1977.
- [12] – JENKINS, M. L.; KIRK, M. A. *Characterization of radiation damage by transmission electron microscopy*. London: Institute of Physics Publishing, 2001.
- [13] – M. Razeghil, Ji-H. Park, R. McClintock, D. Pavlidis, F.H. Teherani, D.J. Rogers, B.A. Magill, G.A. Khodaparast, Y. Xu, J. Wu, V.P. Dravid, *Proc. of SPIE*. 10533, 105330R (2018).

[14] – S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer, M.A. Mastro, *Appl. Phys. Rev.* 5, 011301 (2018).

[15] – Trasferetti, B.C and Davanzo, C.U. *INTRODUÇÃO ÀS TÉCNICAS DE REFLEXÃO ESPECULAR E REFLEXÃO-ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO: (1) REFLEXÃO ESPECULAR*. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 1, 94-98, 2001.

[16] – Michael Thompson, Larry Doolittle, *RUMP – RBS Analysis and Simulation Package*, disponível online em <http://www.genplot.com/download.htm>. Último acesso em 22/06/2019.

[17] – *Short-lived excited states of oxygen-deficient centers in amorphous SiO₂*, A. Zatsepina, V. S. Kortova, H.-J.Fitting, *Journal of Non-Crystalline Solids* Volume 351, Issues 10–11, 15 April 2005, Pages 869-876.

[18] – R. Jangir, T. Ganguli, S. Porwal, et al., *Applicability of Langmuir equation to oxygen pressure dependent photoluminescence from β -Ga₂O₃ nanostructures*, *Journal of Applied Physics* 114, 074309 (2013); doi: 10.1063/1.4818835.