

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL



Nanoestruturas luminescentes β -FeSi₂ produzidas pela
técnica de implantação e irradiação iônica:
caracterização estrutural e óptica

Rossano Lang Carvalho

Tese de Doutorado

Porto Alegre, Novembro de 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Nanoestruturas luminescentes β -FeSi₂ produzidas pela
técnica de implantação e irradiação iônica:
caracterização estrutural e óptica [†]

Rossano Lang Carvalho

Tese elaborada sob orientação
do Prof. Dr. Livio Amaral,
apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciências
dos Materiais da UFRGS em
preenchimento parcial dos
requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Ciência
dos Materiais.

PORTO ALEGRE - 2009

[†] Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e CAPES.

© 2009

ROSSANO LANG CARVALHO

Todos os direitos reservados

"O maior gênio científico, no momento em que se torna acadêmico, um sábio oficial, reconhecido, decai inevitavelmente e adormece. Perde sua espontaneidade, sua ousadia revolucionária, e a energia incômoda e selvagem que caracteriza a natureza dos maiores gênios, sempre chamada a destruir os mundos envelhecidos e a lançar os fundamentos dos novos mundos. Ganha sem dúvida em polidez, em sabedoria utilitária e prática, o que perde em força de pensamento. Numa palavra, ele se corrompe".

Mikhail Bakunin

In memoriam ...

*Sirlei Jussara Lang, que me fez o que sou.
Deu-me sempre muito mais que o necessário
para que eu o fosse.*

Agradecimentos

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos.

Em especial ao meu orientador, Prof. Livio Amaral, pelo grande auxílio na minha formação, pela tolerância, liberdade de expressão, incentivo e principalmente pela compreensão despendida desde o dia em que nos conhecemos. Apoio incondicional e muita paciência que além da finalização desse trabalho, renderam um ótimo convívio e amizade desde a iniciação científica.

Ao Prof. Paulo P. F. Fichtner pelo incentivo, pelas discussões sempre entusiasmadas e por apresentar a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Shay Reboh, pela amizade, dedicação e apoio completo nas análises de microscopia eletrônica de transmissão. Agradeço profundamente a este profissional, que trocou horas imprescindíveis com a sua filha recém nascida, a pequena Yael, pelas longas e frias madrugadas de inverno ao microscópio eletrônico.

Aos funcionários do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS, Eng. Agostinho A. Bulla e técnicos, Paulo R. Borba, Clodomiro F. Castello e Péricles Castello, pela amizade, profissionalismo, competência, imensa prestatividade, e pelos momentos agradáveis em torno do café e chimarrão.

Aos Profs. Moni Behar e Henri I. Boudinov pelo apoio e pelas diversas discussões sobre física as quais foram extremamente úteis na realização deste trabalho.

Ao Prof. Marcelo B. Pereira do Laboratório de Laser e Óptica do IF-UFRGS, pelo auxílio fundamental nas medidas de elipsometria espectroscópica.

Ao Prof. Eliermes A. Meneses, pelo estímulo, pelas inúmeras e valiosas discussões e sugestões dadas nos momentos decisivos deste trabalho. Agradeço ainda ao Prof. Eliermes, pelo acolhimento junto ao Grupo de Propriedades Ópticas - GPO do IFGW-UNICAMP, pela amizade e pelo apoio prestado em todas as circunstâncias.

Aos Profs. Fernando Iikawa e Maria José S. P. Brasil pela oportunidade de desenvolver o trabalho no GPO, pela amizade, pelo interesse e pela ajuda com as medidas de espectroscopia Raman e de PL a baixa temperatura.

Aos Profs. Lisandro P. Cardoso e Adenilson O. dos Santos, e ao doutorando Alan S. de Meneses do Laboratório LDRX do IFGW-UNICAMP, pela oportunidade, interesse, trabalho conjunto e pela amizade.

Ao Prof. Oswaldo L. Alves do Laboratório LQES do IQ-UNICAMP, pelas medidas de espectroscopia de infravermelho.

Aos alunos de iniciação científica, Marcel Staats, Fernando Schaurich e Tierri Engel pela parceria e pelo auxílio na preparação das amostras de microscopia.

Aos amigos e colegas do Instituto de Física - UFRGS, Samir Shubeita, Daniel Calovi, Felipe Kremer, Felipe Bregolin, Gustavo Gil, Flávia Luce e Rodrigo Palmieri, pela agradável convivência e companheirismo.

Finalmente, agradeço de maneira especial aos meus pais Agenor e Sirlei, pelo amor incondicional e por me ensinarem valores que nunca esquecerei.

Sumário

Lista de figuras	XI
Lista de tabelas	XIX
Resumo	XX
Abstract	XXI
Capítulo 1 Apresentação	1
1.1 Introdução	1
1.2 Motivação	3
1.3 Objeto de estudo	4
1.4 Objetivos	5
1.5 Organização da tese	5
Capítulo 2 Implantação e Irradiação Iônica	9
2.1 Introdução	9
2.1.1 Interação de íons com a matéria	13
2.1.2 Aproximação de colisões binárias	17
2.1.3 Poder de Freamento Nuclear	18
2.1.4 Poder de Freamento Eletrônico	20
2.1.1 Distribuição dos íons implantados	22
2.1.2 Efeito de Canalização	24
2.1.3 Criação de danos por implantação e irradiação iônica	25
Capítulo 3 Cristalização epitaxial induzida por feixe de íons	28
3.1 Introdução	28
3.2 Velocidade da interface cristal-amorfo	30
3.3 Dependência na temperatura	32
3.4 Influência dos parâmetros do feixe no processo IBIEC	34
3.5 Reversibilidade: Amorfização planar	36
3.6 Modelo de Jackson para o IBIEC	40
Capítulo 4 Oxidação térmica do Silício	46
4.1 Introdução	46
4.2 Processo de oxidação - cinética de crescimento	46
4.3 Modelo para a oxidação térmica	49
4.4 Fatores que influenciam a taxa de oxidação	52

Capítulo 5	Propriedades físicas dos compostos Fe-Si	55
5.1	Introdução	55
5.2	Diagrama de fases de equilíbrio	56
5.3	Difusividade	57
5.4	Solubilidade sólida	60
5.5	Características elétricas do Fe intersticial	61
5.6	Estruturas cristalinas das fases do Disiliceto de Ferro	62
Capítulo 6	Formação de precipitados em materiais implantados	68
6.1	Introdução	68
6.2	Processo de nucleação	69
6.3	Processo de crescimento	73
6.4	Formação de precipitados	75
Capítulo 7	Espectrometria de retroespalhamento de Rutherford	80
7.1	Introdução	80
7.2	Fator cinemático	82
7.3	Secção de choque de espalhamento	84
7.4	Perda de energia	86
7.5	Fator de perda de energia	87
7.6	Um exemplo de análise por RBS	89
7.7	Canalização	90
Capítulo 8	Espectroscopia de espalhamento Raman	94
8.1	Introdução	94
8.2	Descrição clássica	96
8.3	Descrição quântica	98
8.4	As leis de conservação	100
8.5	O tensor Raman	102
8.6	Regras de seleção	102
8.7	Potencialidades da espectroscopia Raman	103
Capítulo 9	Espectroscopia de Fotoluminescência	105
9.1	Introdução	105
9.2	Estrutura de bandas	107
9.3	Éxciton livre	108
9.4	Estados de impureza e éxcitons ligados	110
9.5	Processos de recombinação	112
9.6	Recombinação intrínseca e extrínseca do Silício	114

Capítulo 10	Procedimentos experimentais	117
10.1	Processo de limpeza	117
10.2	Crescimento térmico de fina camada de SiO ₂ sobre Silício (100)	118
10.3	Implantação de íons Fe ⁺ em SiO ₂ /Si(100)	118
10.4	Recristalização por IBIEC	119
10.5	Tratamentos térmicos	120
Capítulo 11	Resultados e discussões	123
11.1	Espectrometria de retroespalhamento Rutherford	123
11.1.1	Análise RBS em direção aleatória e canalizada	123
11.1.2	Perfil de concentração <i>versus</i> profundidade dos íons implantados	125
11.1.3	Distribuição de danos em função da profundidade	127
11.1.4	Análise RBS/C de amostras de Ni ⁺	129
11.2	Espectroscopia de espalhamento micro-Raman	130
11.2.1	Propriedades vibracionais da fase γ -FeSi ₂	132
11.2.2	Propriedades vibracionais da fase β -FeSi ₂	139
11.2.3	Efeitos de danos, tensão e deformação	142
11.2.4	Profundidade de penetração óptica	151
11.2.5	Valor estimado para a tensão	154
11.2.6	Relação com a emissão de luz	155
11.3	Microscopia eletrônica de transmissão	156
11.3.1	Amostra como-implantada	160
11.3.2	Amostra como-recristalizada	161
11.3.3	Amostras tratadas termicamente em atmosfera 95 % N ₂ - 5 % H ₂	163
11.4	Espectroscopia de absorção e de emissão - Fotoluminescência	168
11.4.1	Considerações prévias	171
11.4.2	Absorção óptica - natureza do gap de energia	174
11.4.3	PL a baixa temperatura	178
11.4.4	PL - amostras de Fe ⁺ <i>versus</i> amostras de Ni ⁺	182
11.4.5	PL em função da temperatura	185
11.4.6	Um modelo para as transições	193
Capítulo 12	Conclusões gerais	197
	Referências Bibliográficas	200

Lista de Figuras

- Figura 2.1.** 1-Fonte de íons, 2-Ventilador da fonte de íons, 3-Câmara de lentes, 4-Analisador magnético, 5-Fenda termo-mecânica, 6-Bomba turbo-molecular, 7-Garrafa de gás, 8-Motor gerador, 9-Fonte de alta tensão, 10-Válvula de barreira, 11-Visor, 12-Monitor de perfil de feixe, 13-Fendas ajustáveis, 14-Tubo acelerador, 15-Lentes triplas, 16-Varredura de feixe, 17-Armadilha para íons neutralizados, 18- Monitor de perfil de feixe, 19-Câmara de alvos 11
- Figura 2.2.** 1-Fonte Sputtering, 2-Fonte RF, 3-Lentes e canal de Lítio, 4-Eletróimã de injeção, 5-Tanque, 6-Fonte de alta tensão, 7-Medidor de alta tensão, 8-Lentes eletrostáticas, 9-Eletróimã, 10-Linha PIXE, 11-Linha Micro-feixe, 12-Linha Implantação, 13-Linha RBS/C, 14-Linha NRA ... 13
- Figura 2.3.** Comportamento funcional das contribuições nuclear e eletrônica para específicas perda de energia dE/dx como uma função da velocidade do projétil v_p 14
- Figura 2.4.** Perda de energia por processos nucleares e eletrônicos em função da energia para íons de Fe num alvo de Si. Os valores representados nas curvas acima foram calculados pelo programa SRIM [24] 16
- Figura 2.5.** Esquema de uma colisão binária descrita pela Mecânica Clássica [25] 17
- Figura 2.6.** Processo típico de espalhamento entre dois corpos, com um parâmetro de impacto b ... 19
- Figura 2.7.** Distribuição Gaussiana resultante de uma implantação de íons. Figura extraída da referência [18] 22
- Figura 2.8.** Distribuição em profundidade de íons de Fe implantados em Si para várias energias (50, 100, 150 keV), calculadas pelo programa SRIM [24] 24
- Figura 2.9.** Representação artística ilustrativa do efeito de canalização para um íon viajando ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ de um cristal de Silício [29] 25
- Figura 2.10.** Simulação da trajetória e de cascatas de colisões devido à implantação de íons de Fe com 40 keV de energia numa matriz de Si [24] 26
- Figura 3.1.** Esquemas representando os dois processos de recristalização mencionados no texto. SPEG (Crescimento Epitaxial de Fase Sólida) é um processo puramente térmico, enquanto que o IBIEC trata-se de uma recristalização induzida por feixe de íons 29
- Figura 3.2.** Exemplo do emprego da técnica de Canalização para a determinação da espessura de uma camada amorfa. Este caso particular corresponde a recristalização de ~ 176 nm de Silício amorfo utilizando-se um feixe de Si^+ a 600 keV com o substrato mantido a temperatura de 350 °C 31
- Figura 3.3.** Curva típica de onde se extrai a velocidade R de recristalização conforme explicado no texto 32
- Figura 3.4.** Taxa de cristalização induzida por feixe de íons versus temperatura recíproca de uma camada (a-Si) produzida por implantação de Si^+ e recristalizada por feixe de Kr^{++} a 600 keV. Dados extraídos das referências [34,35] e reportados na figura 33

Figura 3.5. Taxa de crescimento versus profundidade para uma camada amorfizada com íons Fe^+ e recristalizada a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por feixe de Si^+ a 600 keV . O inset mostra o número de vacâncias geradas pela irradiação Si^+ calculadas pelo código SRIM	34
Figura 3.6. Representação esquemática da cristalização e da amorfização induzida. A temperaturas abaixo de T_R a camada amorfa pré-existente aumenta, enquanto que a temperaturas acima de T_R se reduz	36
Figura 3.7. Comportamento de Arrhenius observado em curvas do tipo $\ln(\varphi) \times 1/T_R$ onde $1/T_R$ é a correspondente temperatura reversa encontrada para um procedimento de irradiação com fluxo iônico φ . Dados extraídos da referência [49] e reportados na figura	37
Figura 3.8. Ilustração do rastro de defeitos ao redor do caminho do íon. Jackson assume uma distribuição uniforme de defeitos ao longo da secção transversal de um cilindro com eixo sobre o caminho do íon	41
Figura 4.1. Arranjo das moléculas de Dióxido de Silício durante o crescimento	48
Figura 4.2. Formação de uma camada de Dióxido de Silício sobre a superfície do wafer consumindo Silício durante o crescimento da camada. O óxido expandido preenche aproximadamente 54 % acima e 46 % abaixo da superfície original do wafer. As percentagens exatas dependem da densidade do óxido	48
Figura 4.3. Modelo para a oxidação térmica do Silício. X_0 representa a espessura da camada de Dióxido de Silício em um dado tempo t . J é o fluxo constante de Oxigênio que difunde através da camada, e N_0 e N_i são as concentrações de Oxigênio, na superfície do óxido e na interface SiO_2/Si .	50
Figura 4.4. Regime linear e parabólico do crescimento de uma camada de SiO_2	51
Figura 4.5. Dependência da constante de taxa linear B/A com a temperatura para oxidação térmica do Silício em H_2O pirogênico (640 torr) ou O_2 seco. Dados experimentais extraídos da referência [60] e reportados na figura	52
Figura 4.6. Dependência da constante de taxa parabólica B com a temperatura para oxidação térmica do Silício em H_2O pirogênico (640 torr) ou O_2 seco. Dados experimentais extraídos da referência [60] e reportados na figura	53
Figura 4.7. Crescimento de SiO_2 pelo processo úmido e seco de oxidação, calculados para $\text{Si} \langle 100 \rangle$ utilizando-se os dados da tabela 4.1. Figura extraída da referência [18]	54
Figura 5.1. Diagrama de fase do sistema Fe-Si. Em destaque fases do composto binário FeSi_2	56
Figura 5.2. Difusão atômica numa rede bidimensional. (a) Difusão substitucional, na qual a impureza se move entre vacâncias da rede. (b) Mecanismo intersticial, na qual, o átomo de impureza substitui um átomo de Silício, e esse átomo é deslocado para um sítio intersticial. (c) Difusão intersticial, na qual átomos de impureza não substituem átomos da rede	58
Figura 5.3. Dependência na temperatura do coeficiente de difusão para metais com estrutura eletrônica $3d$. O valor 0.68 eV corresponde à energia de ativação para a migração do Fe em Si	58

Figura 5.4. Estrutura cristalina cúbica diamante do Silício. (a) representação da célula unitária em esferas reduzidas e suas ligações covalentes tetraédricas. (b) representação da célula unitária através de esferas rígidas	59
Figura 5.5. Valores experimentais para a solubilidade sólida do Fe em Si intrínseco, medido com NAA e EPR. O valor 2.87 eV é a energia de ativação para transferir um átomo de Fe diluído na matriz, para um Siliceto (e vice-versa). A curva da solubilidade de outros metais de transição, também é apresentada. As linhas sólidas correspondem à escala de temperatura onde foi feita a coleta dos dados, e as linhas pontilhadas são extrapolações	60
Figura 5.6. Estrutura cristalina da fase α -FeSi ₂ . (a) célula unitária isolada. (b) super-célula formada pelo agrupamento de quatro células unitárias	63
Figura 5.7. Projeção da super-célula α -FeSi ₂ sobre o plano (100)	63
Figura 5.8. Estrutura cristalina ortorrômbica da fase β -FeSi ₂	64
Figura 5.9. (a) Célula unitária cúbica da estrutura γ -FeSi ₂ . (b) projeção da célula unitária sobre o plano (100)	66
Figura 5.10. Projeção da célula unitária β sobre o plano (100). A estrutura pode ser interpretada como uma distorção da estrutura γ fluorita (linhas tracejadas)	67
Figura 6.1. Variação da energia livre de um núcleo em função do raio r , de acordo com a equação (6.2)	70
Figura 6.2. Esquema do diagrama de energia livre para possíveis fases FeSi ₂ , com e sem os termos de energia interfacial e de tensão elástica, mostrando como podem modificar a estabilidade relativa das fases. Quando o tamanho do precipitado é superior a um valor crítico, a energia livre muda abruptamente, o que favorece transições para fases bulk	72
Figura 6.3. Perfis de concentração para processos controlados por: (a) reação, (b) difusão e (c) processo controlado por difusão, para um sistema com alta densidade de partículas	74
Figura 6.4. Diagrama esquemático do processo IBS. Alta dose iônica é necessária para a produção de grandes precipitados e camadas contínuas, e baixa dose para a formação de pequenos precipitados. Annealing de longa duração é indispensável para remover danos residuais devido à radiação	76
Figura 6.5. Esquema da distribuição em profundidade, de precipitados criados por uma solução supersaturada que foi obtida através do processo de implantação iônica, onde $\langle r \rangle$ denota a distribuição espacial em tamanho, c_p a concentração de precipitados e c_s a concentração em solução, antes (linhas azuis) e depois de annealing (linhas vermelhas)	77
Figura 6.6. Plot de Arrhenius do produto difusividade $D \times$ solubilidade sólida de equilíbrio c_e de metais de transição em Silício. As áreas indicadas mostram as janelas de processamento para a formação de camadas contínuas e precipitados. As partes em negrito das linhas $D \cdot c_e$ mostram a região de temperatura em que os vários Disilicetos são formados por tratamento térmico	78
Figura 7.1. Esquema geométrico do arranjo experimental numa análise de RBS	81

Figura 7.2. Representação esquemática de uma colisão elástica de um projétil de massa M_1 , velocidade v_0 energia E_0 com um alvo inicialmente em repouso. Após a colisão, as velocidades e energias do projétil e do alvo são v_1, E_1 e v_2, E_2 , respectivamente. Todas as quantidades se referem ao referencial do laboratório	82
Figura 7.3. Dependência da secção de choque de Rutherford com o ângulo de retroespalhamento θ . Aqui utilizamos $Z_1 = 2, M_1 = 4, Z_2 = 14, M_2 = 28$ e $E_0 = 1$ MeV na equação 7.5	85
Figura 7.4. Esquema de um evento de retroespalhamento ocorrendo a uma profundidade x de uma amostra monoisotópica. Aqui, o feixe incidente, a direção de detecção e a normal da amostra são coplanares	86
Figura 7.5. Exemplo de um espectro de RBS contendo impureza numa matriz hospedeira	89
Figura 7.6. Comparação dos espectros de RBS obtidos em direção aleatória (curva superior), direção de canalização planar (curva intermediária), e em direção de canalização axial (curva inferior). Uma janela em canal é mostrada logo atrás do pico de superfície	91
Figura 7.7. Razão χ como função do ângulo de inclinação Ψ (em graus) do feixe com relação ao eixo de canalização	93
Figura 8.1. Esquema dos níveis de energia moleculares nos processos de espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e anti-Stokes	95
Figura 8.2. Espalhamento Raman: (a) Stokes e (b) anti-Stokes. Ambos os processos possuem mudança de estado	99
Figura 8.3. Cinemática do espalhamento inelástico de luz	101
Figura 8.4. Espectro Raman pictórico de um material microcristalino hipotético, onde ω_0 é a frequência Raman do centro da zona de Brillouin, representada por uma linha estreita, de um material cristalino perfeito (material considerado infinito)	104
Figura 9.1. Estrutura de bandas típica de semicondutores de gap fundamental (a) direto (b) indireto	107
Figura 9.2. Diagrama esquemático energia-momento demonstrando o processo de excitação óptica com a promoção de um elétron (●) para um nível na banda de condução e a criação de uma lacuna (●) na banda de valência além do processo de relaxação dos portadores para os extremos das bandas e a recombinação de éxcitons via transição (a) direta e (b) indireta	108
Figura 9.3. Transições radiativas entre banda e um estado de impureza: (a) rasas e (b) profundas. (c) Transição doador-aceitador	110
Figura 9.4. Diagrama dos possíveis complexos excitônicos. Os éxcitons ligados estão rotulados por “bound” e os éxcitons livres por “free”. Os círculos vermelhos e azuis representam os elétrons e as lacunas respectivamente, enquanto que os círculos positivos e negativos representam as impurezas doadoras e aceitadoras ambas ionizadas	112
Figura 9.5. Esquema ilustrativo de alguns mecanismos possíveis de recombinação radiativa	113

Figura 9.6. Espectro de PL a baixa temperatura (2 K) de uma amostra de Si puro, que exhibe emissões intrínsecas e extrínsecas de éxcitons livres e ligados, assim como réplicas de fônons na presença de impurezas	115
Figura 9.7. Energia de dissociação de um éxciton ligado versus energia de ionização da impureza. Dados extraídos da referência [127] e reportados na figura	116
Figura 10.1. Simulação do perfil de concentração <i>versus</i> profundidade para íons Fe ⁺ implantados em SiO ₂ /Si nas energias e doses conforme efetuadas experimentalmente	119
Figura 10.2. Ilustração do processo de recristalização epitaxial da camada amorfa produzida pelas implantações de íons Fe ⁺	120
Figura 10.3. Sistema de tratamento térmico convencional em fluxo de gás	121
Figura 11.1. Recristalização induzida a 350 °C por feixe de Si ⁺ a 600 keV a uma fluência de 6×10 ¹⁶ íons/cm ² . A figura apresenta um espectro de RBS obtido em direção aleatória, e dois espectros de canalização (na direção [100]) antes e após o processo IBIEC ter sido realizado	124
Figura 11.2. Perfil de concentração <i>versus</i> profundidade para íons Fe ⁺ implantados em SiO ₂ /Si obtidos experimentalmente e por simulação	126
Figura 11.3. Perfis de concentração <i>versus</i> profundidade das amostras como-implantada, recristalizada por IBIEC e tratadas termicamente em fluxo de gás	127
Figura 11.4. Espectros RBS em direção aleatória e canalizada da amostra como-implantada, além dos espectros canalizados que representam o IBIEC, os tratamentos térmicos e o substrato de Si virgem	128
Figura 11.5. Fração de íons decanalizados das amostras recristalizadas por IBIEC e posteriormente recozidas em atmosfera gasosa (95 % N ₂ - 5 % H ₂), em comparação com a-Si e c-Si (virgem)	129
Figura 11.6. Espectros de RBS em direção aleatória e canalizada no eixo [100], das amostras implantadas com íons Fe ⁺ e Ni ⁺ , e recristalizadas por IBIEC	130
Figura 11.7. Esquema da montagem experimental utilizada nas medidas de micro-Raman a temperatura ambiente	131
Figura 11.8. Esquema das direções de incidência e espalhamento das configurações de radiação e polarização	132
Figura 11.9. Espectros de espalhamento Raman do substrato virgem SiO ₂ /Si e das amostras como-implantada e como-recristalizada pelo processo IBIEC. Os modos vibracionais do Silício cristalino relaxado estão indicados na figura, assim como os do Dióxido de Silício	134
Figura 11.10. Espectros Raman das amostras implantadas com íons Fe ⁺ e Ni ⁺ e recristalizadas por IBIEC	137
Figura 11.11. Espectros Raman das amostras de Fe como-implantada, como-recristalizada e recozidas a 700 °C e 800 °C por 1 hora em fluxo de gás	138
Figura 11.12. Espectros Raman das amostras submetidas a tratamento térmico em atmosfera gasosa (95 % N ₂ - 5 % H ₂)	141

- Figura 11.13.** Proeminentes linhas em ~ 194 e 249 cm^{-1} pertencentes a duas componentes diagonais do modo Raman ativo A_{1g} 143
- Figura 11.14.** Razão θ como uma função dos tratamentos térmicos. O decréscimo desta razão é uma indicação que as estruturas estão tensionadas 144
- Figura 11.15.** Posição dos picos Raman ~ 194 e 249 cm^{-1} como uma função dos tratamentos térmicos. Os picos das amostras recozidas a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ estão deslocados para o azul quando comparados aos valores do cristal bulk 145
- Figura 11.16.** Largura a meia altura (FWHM) do pico Raman $\sim 249 \text{ cm}^{-1}$ como uma função dos tratamentos térmicos. As FWHM das amostras recozidas a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ são comparáveis ao valor do cristal bulk 146
- Figura 11.17.** Evolução da linha Raman do fônon TO do Si em $\sim 521 \text{ cm}^{-1}$ a cada estágio de síntese. O inset contempla as intensidades relativas ao Si cristalino bulk (100), juntamente com as respectivas larguras a meia altura 147
- Figura 11.18.** Posição do pico Raman do fônon TO do Si a cada estágio de síntese. Os picos apresentam-se deslocados para o vermelho quando comparados com o Si bulk cristalino livre de tensão e deformação 148
- Figura 11.19.** Diagrama esquemático mostrando uma relação epitaxial particular quando $\beta\text{-FeSi}_2$ é crescido em substrato de Si(100) 149
- Figura 11.20.** Profundidade da camada sondada estimada através da relação $\ln(I/I_0)$, onde a intensidade do pico do fônon TO do Si da amostra recozida a $900 \text{ }^\circ\text{C} / 7\text{h}$ foi escolhida como intensidade referência I_0 , assim como a profundidade de penetração óptica - 284 nm foi assumida como referência da profundidade da camada sondada 153
- Figura 11.21.** Tipos de processos de espalhamento de elétrons que ocorrem quando o feixe de elétrons de um microscópio atravessa uma amostra fina 157
- Figura 11.22.** (a) Adição vetorial da amplitude da onda transmitida φ_t com a onda espalhada φ_{sc} defasada de $\pi/2$. (b) Contraste de fase positivo (*overfocus*) produzido por uma defasagem adicional de $+\pi/2$ em φ_{sc} . (c) Contraste de fase negativo (*underfocus*) produzido por uma defasagem adicional de $-\pi/2$ em φ_{sc} 158
- Figura 11.23.** (a) Amostra de SiO_2/Si + nanopartículas. (b) Vista lateral de uma amostra PV-TEM. (c) Vista superior de uma amostra X-TEM, onde as camadas centrais são as amostras de SiO_2/Si implantadas 159
- Figura 11.24.** Micrografias X-TEM da amostra como-implantada. (a) Visão geral da amostra. (b) Alta magnificação da região selecionada em (a) 160
- Figura 11.25.** Micrografias X-TEM da amostra como-recristalizada. (a) Visão geral da amostra. (b) Alta magnificação da região selecionada em (a). (c) Alta resolução da camada I. (d) Alta resolução da camada II 162
- Figura 11.26.** Imagem PV-TEM da amostra como-recristalizada que evidencia a alta densidade de partículas $\gamma\text{-FeSi}_2$ 163

- Figura 11.27.** Micrografias X-TEM que exibem a evolução microestrutural das amostras tratadas termicamente em atmosfera 95 % N₂ - 5 % H₂. **(a)** 700 °C / 1h. **(b)** 800 °C / 1h. **(c)** 900 °C / 1h. **(d)** 900 °C / 7h 164
- Figura 11.28.** **(a)** Imagem HR-TEM de uma nanopartícula β -FeSi₂ localizada na interface SiO₂/Si. **(b)** FFT da área selecionada em (a); os spots correspondem a reflexões do eixo de zona [010] do β -FeSi₂. **(c)** Reconstrução da imagem original pela técnica de filtragem Fourier (IFFT) mostrando em detalhes a estrutura atômica 165
- Figura 11.29.** Imagem PV-TEM da amostra recozida a 900 °C / 1h, que mostra a distribuição e densidade das partículas β -FeSi₂ 166
- Figura 11.30.** Micrografia X-TEM da amostra recozida a 900 °C / 7h obtida em condição de campo escuro via contraste de difração. As regiões esbranquiçadas são campos de deformações que difratam e contrastam diferentemente da matriz não deformada 167
- Figura 11.31.** **(a)** Mudanças no estado de polarização podem ser expressas pelas quantidades elipsométricas Δ e ψ . **(b)** Esquema da montagem experimental utilizada nas medidas de elipsometria espectroscópica 169
- Figura 11.32.** Esquema da montagem experimental utilizada nas medidas de fotoluminescência à baixa temperatura 170
- Figura 11.33.** Diagrama esquemático da estrutura de banda do β -FeSi₂ e do Silício 171
- Figura 11.34.** Espectro de PL de uma amostra de Silício deformada ao longo da direção [213] por compressão. A amostra foi excitada a 4.2 K por um laser de Kr com linha 647 nm. Dados extraídos da referência [162] e reportados na figura 172
- Figura 11.35.** Coeficiente de absorção óptica α à temperatura ambiente como função da energia do fóton incidente $h\nu$, das amostras como-recristalizada e tratadas termicamente a 700 °C / 1h e a 900 °C / 7h. O inset mostra a região espectral da borda de absorção fundamental do β -FeSi₂. A linha tracejada indica o gap do Si a 300 K 174
- Figura 11.36.** Mecanismo de absorção de fótons num gap de energia indireto onde duas possíveis transições assistidas por fônon (absorção e emissão) são ilustradas 176
- Figura 11.37.** Coeficiente de absorção óptica α à temperatura ambiente vs. energia do fóton $h\nu$ da amostra recozida a 900 °C / 7h. As linhas tracejadas representam o ajuste teórico feito através da equação 11.21, assumindo a energia de um fônon de $E_{ph} = 30.8$ meV 177
- Figura 11.38.** Evolução da PL das amostras que foram recristalizadas por IBIEC e posteriormente submetidas a tratamentos térmicos em fluxo de gás. A PL foi excitada com a linha 514.5 nm de um laser de Ar⁺ (~ 45 mW/mm²) e medida a 2 K 178
- Figura 11.39.** Deconvolução dos espectros de PL das amostras tratadas termicamente pós-IBIEC. As linhas sólidas e descontínuas são os resultados dos ajustes gaussianos 180
- Figura 11.40.** Espectro de PL de uma amostra produzida pelo método IBSD e recozida a 880 °C / 20 h em fluxo de gás Argônio. A amostra foi excitada a 100 K por uma linha 532 nm de um laser de Estado Sólido. Figura extraída da referência [175] 182

Figura 11.41. Espectros de PL comparativos das amostras de Fe e Ni que foram sintetizadas nas mesmas condições (implantação / IBIEC / 700 °C / 1h)	183
Figura 11.42. Espectros de PL comparativos das amostras de Fe e Ni sintetizadas em condição equivalente (implantação / IBIEC / 900 °C / 7h). O inset exibe a deconvolução do espectro da amostra de Ni	184
Figura 11.43. Dependência da intensidade PL com a temperatura da amostra recozida a 900 °C / 7h. Os espectros foram adquiridos no intervalo $T = 10 - 130$ K, com densidade de potência de excitação constante de 45 mW/mm^2 . O inset mostra o comportamento de <i>quenching</i> térmico acima de 100 K	186
Figura 11.44. Esquema mostrando esquematicamente os centros que envolvem recombinação radiativa e não-radiativa no sistema $\text{SiO}_2/\text{Si} + \text{nanopartículas } \beta\text{-FeSi}_2$	187
Figura 11.45. Intensidade integrada de PL em função do inverso de $k_B T$. Os símbolos representam os dados experimentais, enquanto que as linhas contínuas representam os ajustes teóricos para a recombinação não-radiativa de acordo com a Eq. 11.23	189
Figura 11.46. Posição dos picos de PL em função da temperatura. As linhas contínuas são os ajustes segundo a lei de Varshni - Eq. 11.24	191
Figura 11.47. Nossos ajustes pela equação de Varshni para os picos 1 e 2, e a reprodução dos ajustes encontrados na literatura para o Silício e para o $\beta\text{-FeSi}_2$ [Tab. 11.6]	192
Figura 11.48. Diagrama esquemático de bandas esquemático do modelo proposto	196

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Fatores multiplicativos ou de conversão para a velocidade de recristalização do Silício em diferentes orientações cristalinas para os processos IBIEC e SPEG. Valores obtidos da referência [35]	39
Tabela 4. 1. Valores para o coeficiente de difusão e energia de ativação para o processo úmido e seco de oxidação	53
Tabela 5.1. Valores para os parâmetros da solubilidade sólida do Fe em Si, obtidos por NAA e EPR	61
Tabela 5.2. Parâmetros de rede de Disilicetos de metal de transição que apresentam estrutura fluorita	66
Tabela 10.1. Intervalos de temperatura e tempo utilizados nos tratamentos térmicos	121
Tabela 11.1. Valores de espalhamentos Raman induzido por desordem observados nas amostras IBIEC Fe ⁺ e Ni ⁺ . Como comparação valores experimentais reportados na literatura para a fase NiSi ₂	138
Tabela 11.2. Profundidade de penetração óptica - d_p , dos diferentes comprimentos de onda do laser de Ar ⁺ , em Si bulk cristalino e β -FeSi ₂ bulk	151
Tabela 11.3. Valores da posição do pico e largura a meia altura das curvas gaussianas ajustadas no processo de deconvolução de cada espectro das diferentes amostras	181
Tabela 11.4. Valores da posição do pico e largura a meia altura das curvas gaussianas ajustadas no processo de deconvolução do espectro da amostra de Ni apresentado na Fig. 11.42	184
Tabela 11.5. Parâmetros PL obtidos da dependência das intensidades de luminescência com a temperatura	189
Tabela 11.6. Valores dos parâmetros de Varshni obtidos dos ajustes dos dados experimentais encontrados na literatura para o Silício e para o β -FeSi ₂	192

Resumo

Neste trabalho, apresentamos um estudo sistemático das propriedades estruturais e ópticas de nanopartículas FeSi_2 , sintetizadas em matriz SiO_2/Si por implantação iônica, seguida de cristalização epitaxial induzida por feixe de íons (IBIEC) e tratamentos térmicos em atmosfera 95 % N_2 - 5 % H_2 .

A cada etapa do processo de síntese, a formação e crescimento de nanopartículas FeSi_2 , bem como a produção de defeitos, foi caracterizada estruturalmente e correlacionada com as propriedades de emissão de luz. Para fins de interpretação dos resultados, um conjunto de amostras contendo Ni foi sintetizado nas mesmas condições experimentais que as amostras de Fe e suas propriedades estruturais e ópticas também foram estudadas.

Através do processo de recristalização IBIEC obtivemos importantes informações sobre as propriedades vibracionais da fase metálica $\gamma\text{-FeSi}_2$ e sua metaestabilidade quando formada a baixa concentração de Fe. Em particular, a transição desta fase via temperatura de recozimento para a fase semicondutora $\beta\text{-FeSi}_2$ foi investigada detalhadamente. A natureza do gap fundamental de energia do composto semicondutor também foi avaliada.

Em experimentos em função da temperatura de tratamento térmico, observou-se que concomitantemente à formação e crescimento de nanopartículas semicondutoras, existe uma complexa evolução de defeitos opticamente ativos. De acordo com a temperatura de recozimento, bandas de fotoluminescência (PL) na região espectral do infravermelho próximo (0.7 eV - 0.9 eV) com diferentes intensidades e morfologias foram detectadas a 2 K.

Baseado nos resultados das caracterizações estruturais e ópticas do sistema SiO_2/Si + nanopartículas FeSi_2 , juntamente com resultados PL experimentais comparativos da formação do composto metálico NiSi_2 , as origens físicas das distintas luminescências observadas foram discriminadas em termos de emissões intrínsecas do semicondutor $\beta\text{-FeSi}_2$ e de específicos tipos de defeitos na matriz de Silício que atuam como centros de recombinação radiativa.

Abstract

In this work, we present a systematic study of the structural and optical properties of FeSi₂ nanoparticles, synthesized in SiO₂/Si matrix by ion implantation, followed by ion beam induced epitaxial crystallization (IBIEC) and several thermal treatments under 95 % N₂ - 5 % H₂ atmosphere.

Each step of the syntheses process, the formation and growth of the FeSi₂ nanoparticles, as well as the damage production, were structurally characterized and correlated with their light emission properties. For purposes of interpreting the results, a set of samples containing Ni was synthesized in the same experimental conditions that the Fe samples and their structural and optical properties were also studied.

Through IBIEC recrystallization process, important informations were obtained about vibrational properties of the metallic γ -FeSi₂ phase and its metastability when formed at low Fe concentration. In particular, the phase transition from γ -FeSi₂ to semiconducting β -FeSi₂ via annealing treatment was investigated in detail. Furthermore, the nature of the energy fundamental gap of the semiconductor compound was also evaluated.

Thermal treatment experiments at different temperatures showed that concomitantly to the formation and growth of the semiconducting nanoparticles, there is a complex evolution of the optically active defects. According to the annealing temperature, photoluminescence (PL) bands in the near-infrared spectral region (0.7 eV - 0.9 eV) with different intensities and morphologies were detected at 2 K.

Based on the structural and optical characterization results of the SiO₂/Si + FeSi₂ nanoparticles, combined with the comparative experimental PL results of the metallic NiSi₂ compound formation, the physical origin of the distinct observed luminescence were discriminated in terms of intrinsic emissions of the semiconducting β -FeSi₂ and specific types of defects in the Si matrix, that acts as radiative recombination centers.

Capítulo 1

Apresentação

Este capítulo introdutório trata-se da apresentação do trabalho, onde estabelecemos o assunto, a motivação, relevância do objeto de estudo e principais objetivos. No que segue, encontra-se a organização da tese com sucintas descrições de cada capítulo que a compõe.

1.1 Introdução

O Silício representa atualmente 90 % do material semicondutor primário utilizado pela indústria de fabricação de dispositivos microeletrônicos devido a fatores técnicos e econômicos. Técnico, por suas características intrínsecas, que permite uma excelente integração com um isolante elétrico fabricado a partir da oxidação térmica do próprio material base. Econômico, pelo fato de inteiros parques industriais, representando investimentos altíssimos, customizados e dirigidos a tecnologias compatíveis ao processamento químico e físico do Silício, já estarem instalados e operando ininterruptamente mundo afora. Atualmente, a tecnologia de integração - ULSI (*Ultra Large Scale Integration*) é a plataforma empregada na manufatura de chips semicondutores de Silício de última geração, e orienta o contínuo crescimento exponencial da tecnologia dos microprocessadores - lei de Moore [1], na velocidade e potência exigida dos computadores.

Embora seja o material predominante das aplicações em microeletrônica, falta uma propriedade chave ao Si: seu gap de energia indireto o torna fundamentalmente pobre como fonte de luz, necessitando o emprego de outros materiais para tal funcionalidade. No entanto, a introdução destes materiais é geralmente incompatível

com os severos requisitos de processamento da tecnologia ULSI existente. Não obstante, é cada vez mais clara a necessidade de se obter eficientes dispositivos emissores de luz (LEDs) baseados em Si, pela crescente demanda por componentes optoeletrônicos e fotônicos integrados a circuitos digitais convencionais.

Semicondutores com gap de energia direto, em particular aqueles baseados em materiais III-V, atualmente proporcionam a tecnologia de emissão de luz que suportam os sistemas de comunicação óptica e armazenamento de dados em discos ópticos para drivers de computadores, áudio, e sistemas de vídeo. Uma tentativa óbvia seria hibridizar os emissores de luz III-V com a tecnologia convencional do Si, ou seja, através de um processo, “embutir” um diodo laser no substrato. De fato, este método tem sido usado em sistemas com alto valor agregado. No entanto, aplicar sistemas hibridizados em circuitos integrados é tecnicamente difícil, e envolve um aumento considerável na complexidade da produção e no custo. A solução ideal seria um eficiente emissor de luz baseado no próprio Silício.

Outro problema fundamental que reforça a necessidade de uma optoeletrônica baseada em Si é o tão conhecido problema de interconexão na microeletrônica [2]. Na tecnologia atual, como os chips *quad-core*, os elétrons movem-se entre os 800 milhões de transistores através de interconexões metálicas e isto leva, embora pequeno, um tempo finito. Na medida em que os transistores são miniaturizados, os elétrons passam mais e mais tempo se movendo ao redor do chip ao invés de fazerem qualquer coisa funcionalmente útil. O número de interconexões é suficientemente grande para causar retardo na propagação de informação, sobreaquecimento e latência de informação intra-dispositivos, o que conseqüentemente gera iminente limite à velocidade de processamento. A solução reconhecida para este problema é a transferência óptica de dados no chip [3], para pelo menos algumas funções. A solução ótima seriam emissores ópticos no próprio Si para determinados comprimentos de onda. A restrição para uma tecnologia de emissão de luz baseada em Si é que, por causa do acúmulo de conhecimento e do grande investimento depositado na tecnologia convencional, qualquer tentativa precisa ser aproximadamente compatível com a mesma. O desafio então é produzir eficientes emissores de luz apenas com as ferramentas padrão ULSI, bem como através dos processos de oxidação térmica do Silício e de implantação

iônica, e materiais funcionais de baixa toxicidade e fácil obtenção na superfície do planeta.

1.2 Motivação

O desenvolvimento de uma completa optoeletrônica baseada em Si, que permitiria componentes ópticos serem integrados a circuitos e componentes convencionais, tem sido um desafio instigante e tem estimulado significativa atividade de pesquisa nos últimos 20 anos. Isto não é surpreendente, tendo em vista o impacto que essa tecnologia causaria na computação, no setor de informação e nas indústrias de comunicações - especialmente se for compatível com o processo de integração padrão ULSI e acoplado a fibras ópticas. Com respeito ao último, o comprimento de onda 1.5 μm é de particular interesse, pois este corresponde ao comprimento de onda relevante para sistemas de comunicação óptica.

Tradicionalmente, tem sido considerado impossível obter luz de cristais únicos de Si devido ao seu gap de energia indireto, o qual proíbe transição banda-banda e impede a concretização deste objetivo. No Si a emissão de luz é um processo mediado por fônons com baixa probabilidade, e os tempos de vida das recombinações estão na faixa de mili-segundos (ms). No Si *bulk* padrão, os processos de recombinação não-radiativa ocorrem a uma taxa bem mais alta que os processos radiativos, o que leva à baixa eficiência de luminescência deste material. Apesar de todas essas desvantagens, diversas estratégias têm sido empregadas na intenção de superar essas limitações, principalmente no que diz respeito a dispositivos emissores de luz eficientes na região do infravermelho próximo. As abordagens mais promissoras têm sido aquelas utilizadas para atingir comportamento pseudo ou real de gap direto em Si: *i) zone folding* em super-redes SiGe para estabelecer pseudo-gap direto que emite luz em 1.3 μm [4]; *ii) introdução de Érbio em matriz de Si para fazer uso da transição óptica interna de 1.54 μm do átomo de Érbio* [5]; *iii) síntese do semiconductor $\beta\text{-FeSi}_2$ com gap direto em substrato de Si, com emissão similar em torno de 1.55 μm* [6]. É o desenvolvimento e o estudo deste último que será endereçado nesta tese.

1.3 Objeto de estudo

Silicetos semicondutores são de significativo interesse como possível rota de aquisição de novas tecnologias em optoeletrônica e fotônica baseadas em Silício [7]. Dentre os Silicetos de metais de transição, o composto semiconductor β -FeSi₂ tem recebido atenção considerável como material promissor para aplicações em dispositivos emissores de luz [8], devido a sua propriedade de fotoresposta na região do infravermelho próximo em aproximadamente 1.55 μm [9]. A elevada eficiência quântica fotoelétrica de $\sim 32\%$ [10] e o alto coeficiente de foto-absorção (10^5 cm^{-1} próximo a 1 eV) [11], oferece potencial aplicabilidade em dispositivos fotodetectores [12] e fotovoltaicos, com uma eficiência teórica de conversão de energia solar de 16 - 23 % [13]. Além disso, possui outras características materiais favoráveis tais como, boa estabilidade a altas temperaturas, resistividade a corrosão e disponibilidade abundante de seus constituintes não-tóxicos Fe e Si, o que o promove como semiconductor Kankyo (ecologicamente correto) [14].

Cálculos de estrutura de banda têm indicado que β -FeSi₂ é um semiconductor de gap de energia quase-direto ($\sim 0.8\text{ eV}$), com um gap indireto mínimo algumas dezenas de meV abaixo do gap direto [15]. Embora possua esta natureza, existem evidências teóricas para a possibilidade de transformá-lo de indireto para direto, devido a efeitos de deformações [16,17]. Deste ponto de vista, o estudo da formação de nanopartículas isoladas seria de interesse para explorar tal predição e adicionalmente complementar o conhecimento de estruturas de baixa dimensionalidade para aplicações em optoeletrônica.

Vários são os métodos descritos na literatura para obtenção deste composto, como por exemplo, epitaxia por feixe molecular, epitaxia por deposição reativa e síntese por feixe de íons. No entanto, tais técnicas não produzem aglomerados que possam ser considerados de uma bem definida e isolada fase, sendo que em geral, ocorre a formação de mais de uma fase e a presença simultânea de defeitos microestruturais de vários tipos. Como consequência, vários pesquisadores reportam efetiva emissão de luz deste material, enquanto que outros atribuem a luminescência observada à defeitos opticamente ativos presentes na matriz de Si.

1.4 Objetivos

Os principais objetivos desta tese foram o estudo da síntese e caracterização estrutural e óptica de β -FeSi₂, obtido através de um método alternativo, usando feixe de íons. Nanopartículas foram sintetizadas em matriz SiO₂/Si por implantação iônica, seguido de cristalização epitaxial induzida por feixe de íons (IBIEC) e tratamentos térmicos em atmosfera 95 % N₂ - 5 % H₂. A interface SiO₂/Si é particularmente utilizada na tentativa de se produzir campos de deformação apropriados que levem à formação de nanoestruturas com gap direto. Através de um estudo sistemático por técnicas espectroscópicas ópticas e estruturais, avançamos significativamente de modo inovador na obtenção de resultados e respectivas interpretações dos mesmos, relativamente à origem de transições radiativas em torno de 0.8 eV, observadas em espectros de fotoluminescência à baixas temperaturas.

1.5 Organização da tese

A presente tese foi estruturada em 12 capítulos, sendo este o primeiro onde estabelecemos o assunto e a motivação do trabalho, e situamos o objeto de estudo e principais objetivos.

No capítulo 2 são descritos os mecanismos físicos envolvidos na interação de íons com a matéria. Os conceitos e definições estabelecidas fundamentam o trabalho desenvolvido na preparação de amostras, quando da implantação e irradiação em substratos de Si, bem quando utilizou-se feixe de íons como técnica de análise.

No capítulo 3 discute-se mais detalhadamente o uso de feixe de íons no processo denominado de “cristalização epitaxial induzida por feixe de íons”. Este processo tem sido utilizado nos últimos anos como alternativa complementar ao processo puramente térmico conhecido como “crescimento epitaxial de fase sólida”. Esta forma de complementaridade tem permitido avançar em dois aspectos. De um lado possibilita estudar os mecanismos de recristalização do Si amorfo e sua cinética em relação a defeitos e impurezas. Por outro lado, uma vez determinada as condições

para que ocorra aprisionamento e/ou arraste de impurezas pelo movimento da interface cristal-amorfo, pode ser utilizado como método para se produzir regiões específicas com concentrações de dopante muito acima da sua solubilidade sólida.

O capítulo 4 trata de uma etapa importante da síntese de nanopartículas. Apresenta conceitos básicos da cinética de crescimento térmico de camadas de óxido em substrato de Silício. Como já referido, a interface SiO_2/Si é intencionalmente utilizada como local de formação para campos de deformação, e ainda pode diminuir bem a barreira de nucleação para nanopartículas de $\beta\text{-FeSi}_2$, devido a rugosidade e outros defeitos de interface que servem como centros de nucleação. Além disso, filmes de SiO_2 atuam como revestimento protetor contra contaminação e difusão de impurezas indesejadas, permitindo assim sínteses de alta qualidade.

As propriedades físicas dos compostos Fe-Si são estudadas no capítulo 5. O diagrama binário do Fe-Si apresenta uma enorme quantidade de fases que precisam ser consideradas no nosso estudo. Além das fases *bulk* do FeSi_2 ali exibidas, existe uma terceira que foi descoberta muito recentemente. A recristalização epitaxial induzida por feixe de íons é um dos poucos métodos que favorecem a formação e estabilização desta terceira fase. A cinética de formação e suas interdependências com a difusividade e solubilidade sólida, e os aspectos estruturais e morfológicos das diferentes fases do composto binário FeSi_2 precisam ser examinados e compreendidos.

Diferentemente de amostras massivas, no caso da formação de fases FeSi_2 por implantação e recristalização por feixes de íons, é necessário considerar e detalhar dois aspectos: tratam-se de processos fora do equilíbrio termodinâmico; e as estruturas formadas possuem dimensões nanométricas. O capítulo 6 é dedicado ao estudo dos processos de nucleação e crescimento de partículas de metais implantados em matriz de Silício.

Os conceitos físicos fundamentais das técnicas de análise utilizadas na caracterização material, denominadas espectrometria de retroespalhamento de Rutherford, espectroscopia de espalhamento micro-Raman e espectroscopia de fotoluminescência são abordados nos capítulos 7, 8 e 9. Estes capítulos trazem toda a base teórica para a interpretação e discussão futura dos resultados experimentais.

No capítulo 10 são descritos os procedimentos experimentais de preparação de amostras que vão desde a limpeza de substratos, passando por crescimento de fina camada de Dióxido de Silício, implantações de íons Fe^+ , até a recristalização induzida por feixe de íons e tratamentos térmicos.

No capítulo 11 são apresentadas e discutidas todas as caracterizações estruturais e ópticas realizadas, e os principais resultados obtidos neste trabalho de doutorado. Inicialmente são detalhados os resultados de espectrometria de retroespalhamento de Rutherford mostrando a evolução do perfil do Fe e dos defeitos em função da recristalização e tratamentos térmicos efetuados. Também são exibidos resultados de uma síntese paralela realizada com íons de Ni, síntese esta idêntica a do Fe. Isto foi feito com o intuito de comparar estruturas de rede e defeitos residuais de síntese opticamente ativos. Em seguida são discutidos os resultados de espectroscopia de espalhamento micro-Raman, acompanhados de uma revisão da literatura sobre os modos vibracionais das fases cristalinas de interesse do composto FeSi_2 . Análises foram feitas, a partir dos resultados, considerando-se efeitos de danos, tensão e deformação produzidos pela síntese, e suas relações com a propriedade de emissão de luz. Posteriormente, são exibidos, resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão. Esta técnica forneceu relevantes informações sobre a existência de defeitos na matriz, distribuição espacial e diâmetro médio das nanopartículas, bem como sobre o perfil de distribuição de tamanho em profundidade das mesmas. Em seqüência de micrografias é mostrada a evolução microestrutural das nanopartículas a cada estágio de síntese. Por fim, são tratados e discutidos os resultados de uma detalhada investigação por espectroscopia de absorção e de fotoluminescência. Dados de absorção óptica a 300 K têm revelado a natureza do gap fundamental de energia das nanopartículas semicondutoras. Espectros de PL a 2 K tem mostrado distintas bandas luminescentes na região espectral do infravermelho próximo (0.7 eV - 0.9 eV) com diferentes intensidades e morfologias totalmente dependentes da temperatura de tratamento térmico. Estas bandas têm sido resolvidas através de deconvolução espectral, experimentos de PL comparativos utilizando-se NiSi_2 e experimentos de PL em função da temperatura de medida. Baseados no conjunto de resultados, as origens das emissões foram elucidadas e atribuídas à luminescência intrínseca do $\beta\text{-FeSi}_2$ e a

defeitos opticamente ativos produzidos simultaneamente à síntese do semicondutor. No que confere às emissões relacionadas ao Siliceto, não somente é demonstrado e explicado que tais transições são intrínsecas do material investigado, mas é também quantificada a formação dos complexos que resultam em emissões de fótons com determinadas energias. Um modelo para os processos de recombinação radiativa e não-radiativa envolvidos é apresentado.

Finalmente, no capítulo 12 são apresentadas as conclusões do presente trabalho.

Capítulo 2

Implantação e Irradiação Iônica

O objetivo deste capítulo é descrever os mecanismos físicos fundamentais da interação de íons energéticos com materiais sólidos. Nesta parte será discutida a técnica de implantação e irradiação iônica, e de que forma os íons transferem sua energia para o alvo, bem como a criação de danos e a distribuição final dos íons após serem totalmente freados. Por consistência e facilidade, estes conceitos serão exemplificados com os materiais e íons estudados nesta tese.

2.1 Introdução

Até meados dos anos 70, a dopagem de semicondutores, de fundamental importância na fabricação de dispositivos eletrônicos e circuitos integrados, era realizada por difusão térmica. Colocavam-se amostras em atmosfera gasosa, ou depositavam-se filmes com dopantes sobre as amostras e posteriormente submetiam-nas a altas temperaturas (~ 1000 °C) por várias horas. Uma das desvantagens mais severas deste processo de dopagem tem origem na natureza essencialmente isotrópica do método de difusão, que torna difícil o controle da localização dos dopantes. Outra desvantagem é a limitação da concentração de dopantes ao limite de solubilidade sólida do dopante na matriz semicondutora. Como alternativa a estes problemas, percebeu-se que a técnica de implantação iônica oferecia muitas vantagens sobre a técnica de difusão na introdução de átomos de impureza numa matriz e, até hoje, tem sido um dos pilares de sustentação da tecnologia, na moderna fabricação microeletrônica ULSI (*Ultra Large Scale Integration*) [18].

Esse processo tecnológico emprega aceleradores de íons para direcionar feixes de íons energéticos sobre diversos materiais, o que permite introduzir qualquer espécie atômica em uma dada matriz, levando à alteração estequiométrica original da amostra e, conseqüentemente, à modificação de suas propriedades físico-químicas.

As principais características da técnica de implantação iônica que tornaram sua utilização amplamente difundida na dopagem de semicondutores são [19,20]:

- ❖ Alta controlabilidade e reprodutibilidade de parâmetros como concentração absoluta e uniformidade de distribuição dos átomos implantados numa matriz hospedeira;
- ❖ Por tratar-se de processo fora do equilíbrio termodinâmico, permite introduzir dopantes em concentrações acima do limite de solubilidade sólida;
- ❖ Controle do perfil de implantação, que pode ser ajustado pela energia do feixe;
- ❖ O processo pode ser realizado num extenso intervalo de temperatura entre 77 K e 873 K;
- ❖ Não existe contaminação química, uma vez que os íons do feixe são selecionados em massa;
- ❖ Pode ser utilizada para a produção de danos de irradiação;
- ❖ Pode ser utilizada para desbaste de superfícies;
- ❖ Pode ser utilizada para formar compostos químicos na profundidade que se desejar.

No processo de implantação, as energias dos íons são escolhidas de maneira que os átomos de impureza se concentrem em determinada região no interior da matriz. Por outro lado, se o objetivo é somente transferir energia para o material, produzindo danos, utiliza-se o processo de irradiação iônica, onde as energias dos íons são selecionadas de tal forma, que esses íons acelerados atravessem o material que se deseja modificar.

As implantações e irradiações iônicas foram realizadas no LII - Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS em Porto Alegre, utilizando-se os aceleradores de 500 kV - HVEE e Tandetron de 3 MV - HVEE (*High Voltage Engineering Europa*).

Um esquema do implantador de 500 kV é mostrado na figura 2.1 abaixo:

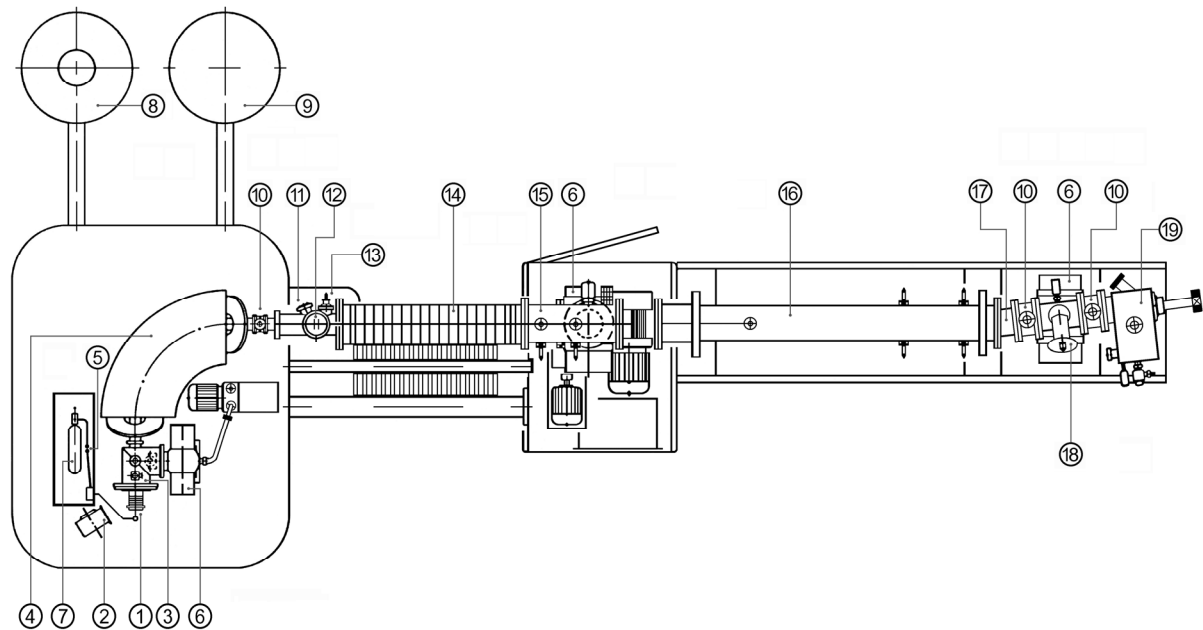


Figura 2.1. 1-Fonte de íons, 2-Ventilador da fonte de íons, 3-Câmara de lentes, 4-Analisador magnético, 5-Fenda termo-mecânica, 6-Bomba turbo-molecular, 7-Garrafa de gás, 8-Motor gerador, 9-Fonte de alta tensão, 10-Válvula de barreira, 11-Visor, 12-Monitor de perfil de feixe, 13-Fendas ajustáveis, 14-Tubo acelerador, 15-Lentes triplas, 16-Varredura de feixe, 17-Armadilha para íons neutralizados, 18- Monitor de perfil de feixe, 19-Câmara de alvos.

O processo de produção de um feixe para implantação pode ser analisado de uma maneira simplória em blocos: geração de íons, pré-aceleração, seleção de isótopos e aceleração destes. A geração de íons consiste na alimentação de uma fonte de íons com átomos correspondentes ao íon a ser implantado, na forma gasosa ou de vapor, onde posteriormente serão ionizados. Isto geralmente é feito bombardeando-se a região de vapor com elétrons. Os íons assim produzidos são extraídos da fonte, e pré-acelerados eletrostaticamente com uma tensão de 10 a 30 kV, a fim de se produzir o feixe iônico. Neste estágio, estão presentes no feixe, íons de diversos estados de carga, bem como em menor quantidade íons dos demais materiais que compõem as partes da fonte de íons. A seguir, o feixe passa por um analisador magnético de 90°, onde um campo magnético uniforme de intensidade \vec{B} é aplicado perpendicularmente à direção de movimento das partículas carregadas que possuem velocidade \vec{v} . Estas partículas experimentam uma força $\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B})$, e passam a se mover em trajetória circular.

Como $\vec{B} \perp \vec{v}$, o raio da trajetória pode ser calculado igualando a força magnética $q|\vec{v}||\vec{B}|$ à massa m , multiplicada pela aceleração centrípeta $|\vec{v}|^2 / r$, ou seja:

$$q|\vec{v}||\vec{B}| = \frac{m|\vec{v}|^2}{r} \quad (2.1)$$

Sua energia cinética, ao entrarem na região onde existe o campo magnético, é igual à queda de energia potencial qV , onde V é a tensão de aceleração em volts:

$$\frac{1}{2}m|\vec{v}|^2 = qV \quad (2.2)$$

Dessa forma, a magnitude do campo magnético \vec{B} pode ser ajustada para selecionar espécies iônicas e selecionar isótopos, por meio da relação carga/massa.

$$\frac{q}{m} = \frac{2V}{|\vec{B}|^2 r^2} \quad (2.3)$$

As amostras a serem implantadas devem ser mantidas em bom contato elétrico com o porta-amostra, de modo que os elétrons possam fluir facilmente da ou para a amostra, de modo a neutralizar os íons implantados. Esta corrente de elétrons é integrada no tempo para medir-se a dose (ou fluência) total Φ implantada, dada por:

$$\Phi \text{ (ion/cm}^2\text{)} = \int_0^T \frac{I}{nq_e} dt \quad ; \quad T(\text{s}) = \frac{\Phi \cdot nq_e}{A / \text{cm}^2} \quad (2.4)$$

onde; I é a corrente do feixe em ampéres por área da amostra (A/cm^2), q_e é a carga do elétron, $n = 1$ para íons ionizados uma única vez e, $n = 2$ para espécies duplamente ionizadas e T é o tempo de duração da implantação. O uso de um espécime duplamente ionizado dobra a energia cinética do íon, uma vez que $E = nq_eV$. O termo I / q_e é designado como fluxo iônico ϕ ($\text{ion/cm}^2\text{s}$).

Finalmente, o feixe de íons é acelerado no tubo de aceleração por um potencial eletrostático que varia de 0 a 470 kV. O perfil do feixe de íons é controlado por meio de conjuntos de lentes eletromagnéticas que permitem focalizá-lo sobre uma área de 100×100 mm do alvo. Um sistema de deflexão por campos elétricos permite a varredura horizontal e vertical do feixe durante a implantação. O fluxo de íons e sua homogeneidade são monitorados por intermédio de quatro “*copos de Faraday*”, localizados no perímetro do porta-amostra na câmara de implantação. Todo o processo descrito acima ocorre em alto vácuo ($p \leq 10^{-6}$ Torr).

O funcionamento do acelerador Tandetron é similar ao implantador de 500 kV, exceto por algumas diferenças. Neste acelerador os íons são negativos e são gerados diretamente por uma fonte de Sputtering (por Césio), ou por uma fonte de RF onde os íons passam por um canal de Lítio para troca de carga (positivo para negativo). Após a seleção carga/massa que ocorre no eletroímã de injeção, os íons são acelerados até o terminal de alta tensão (no centro do tanque), onde cruzam uma região contendo Nitrogênio (stripper - onde perdem elétrons e trocam de carga), sendo novamente acelerados para a saída do tanque. Os íons acelerados agora positivos são deflexionados por um eletroímã que os direciona para a linha desejada, onde a implantação/irradiação ou análise por feixe de íons será realizada.

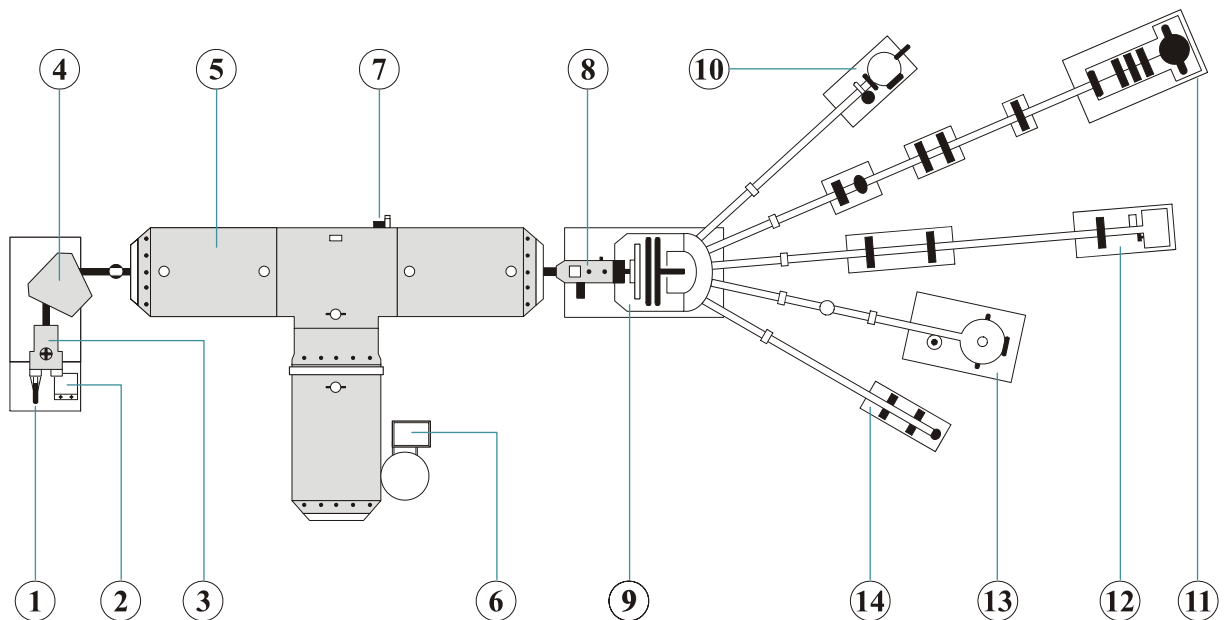


Figura 2.2. 1-Fonte Sputtering, 2-Fonte RF, 3-Lentes e canal de Lítio, 4-Eletroímã de injeção, 5-Tanque, 6-Fonte de alta tensão, 7-Medidor de alta tensão, 8-Lentes eletrostáticas, 9-Eletroímã, 10-Linha PIXE, 11-Linha Micro-feixe, 12-Linha Implantação, 13-Linha RBS/C, 14-Linha NRA.

2.1.1 Interação de íons com a matéria

O mecanismo fundamental de interação entre partícula eletricamente carregada e um meio material, consiste na interação eletromagnética da partícula com os átomos e elétrons constituintes do meio. Quando um íon penetra na matéria, esta interação eletromagnética se manifesta de diversas maneiras. O campo elétrico, devido ao íon

incidente, pode produzir excitações ou ionizações dos átomos da matriz-alvo. A recíproca é verdadeira, pois a interação com os átomos do alvo pode excitar ou ionizar o íon incidente, bem como fazer com que o mesmo capture elétrons do meio. Essa interação também pode produzir excitações coletivas na matriz, tais como plásmos e fônons, e a criação de éxcitons [21,22]. As excitações e ionizações do projétil ou do alvo ocorrem através da transformação de parte da energia cinética do projétil em energia de excitação ou ionização. Dessa maneira, a interação íon-matéria geralmente resulta no freamento progressivo do íon, devido à transferência de energia cinética para os átomos do alvo como um todo, colocando-os em movimento. A taxa de perda de energia por unidade de comprimento percorrido pelo íon é denominada *poder de freamento*, que depende das características do íon, da sua velocidade e da composição da matriz. A parcela do poder de freamento correspondente aos processos de excitação e ionização é denominada *poder de freamento eletrônico* - S_e . A parcela devida à transferência de energia cinética aos núcleos atômicos da matriz-alvo é denominada *poder de freamento nuclear* - S_n . Verificou-se experimentalmente, que a taxa de perda de energia em função da velocidade do projétil, comporta-se como esquematicamente representado na figura 2.3.

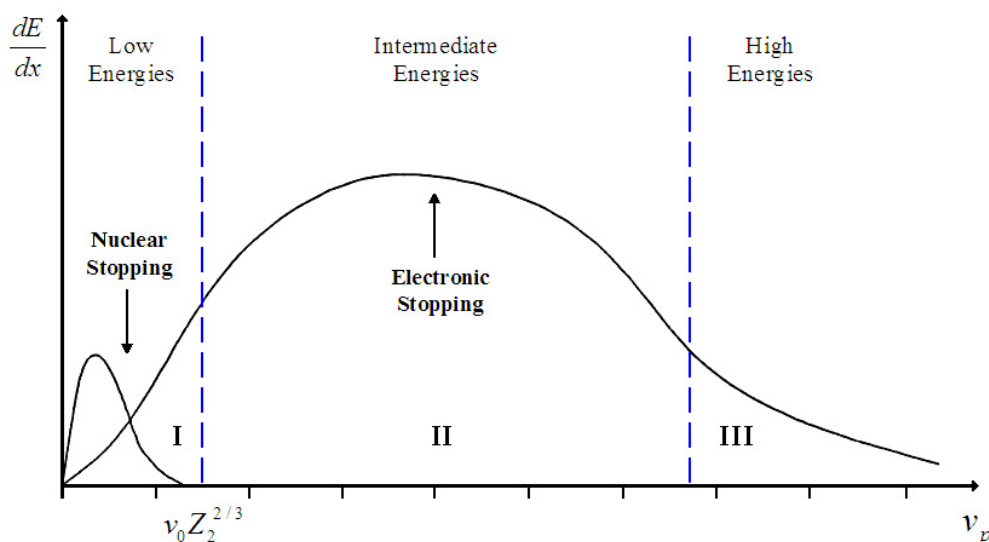


Figura 2.3. Comportamento funcional das contribuições nuclear e eletrônica para específicas perda de energia dE/dx como uma função da velocidade do projétil v_p .

Esta figura 2.3 indica, portanto, que o poder de freamento nuclear S_n , só é significativo quando a velocidade do projétil v_p é baixa (geralmente para íons pesados e/ou baixas energias), comparada com a velocidade típica dos elétrons dos átomos do alvo $v_p \ll v_e = v_0 Z_2^{2/3}$, onde v_0 e Z_2 são a velocidade de Bohr e o número atômico do alvo, respectivamente. Neste processo, às colisões elásticas são responsáveis pela transferência de energia, onde predomina a interação Coulombiana entre os íons incidentes e os núcleos blindados dos átomos do alvo. Se a energia transferida, for maior que a energia necessária para deslocar o átomo alvo de sua posição de equilíbrio, então esta colisão acarretará no deslocamento espacial do átomo. Este, por sua vez, poderá colidir e deslocar átomos vizinhos da rede gerando uma *cascata de colisões*. Este processo produz regiões no material com alto número de deslocamentos atômicos, consequência das sucessivas colisões elásticas, resultando na formação de defeitos, tal como vacâncias.

Quando $v_p > v_e$, regiões II e III, (frequentemente para o caso de íons leves e/ou com altas energias), o freamento é dominado pelo poder de freamento eletrônico S_e . Neste processo, são as colisões inelásticas responsáveis pela transferência de energia entre os íons incidentes e a coroa eletrônica dos átomos-alvo, induzindo excitações eletrônicas e ionizações dos mesmos, o que pode levar a quebra de ligações químicas.

Na região II, o projétil possui velocidade alta o suficiente para excitar e ionizar os átomos da matriz, e baixa o suficiente para capturar elétrons. Nesta região, o freamento do projétil resulta da competitividade de todos os mecanismos de perda de energia.

Experimentalmente, o poder de freamento de certo tipo de íon, em uma dada matriz-alvo de composição conhecida e espessura Δx , pode ser medido pela perda de energia ΔE , que ocorre quando o feixe de íons mono-energético atravessa o alvo. De forma geral, o poder de freamento é definido como:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \frac{dE}{dx}(E) \quad (2.5)$$

Portanto, de acordo com o que vimos a taxa de perda de energia por unidade de comprimento percorrido pelo íon é o poder de freamento:

$$\frac{dE}{dx} \left(\frac{\text{eV}}{\text{\AA}} \right) = \frac{dE}{dx} \Big|_n + \frac{dE}{dx} \Big|_e \quad (2.6)$$

onde os índices n e e representam, respectivamente, a parcela nuclear e eletrônica da taxa de perda de energia. A equação 2.6 é verdadeira se assumirmos os dois processos de perda de energia como descorrelacionados. Em muitas situações esta divisão em processos elásticos e inelásticos independentes é conveniente e, embora não seja estritamente correta, é uma boa aproximação para a maioria dos casos [23]. Para ilustrar, apresentamos na figura 2.4 abaixo, o exemplo específico para íons Fe^+ em alvo de Si, onde estão representadas as contribuições de cada uma das componentes na taxa de perda de energia como função da energia do projétil.

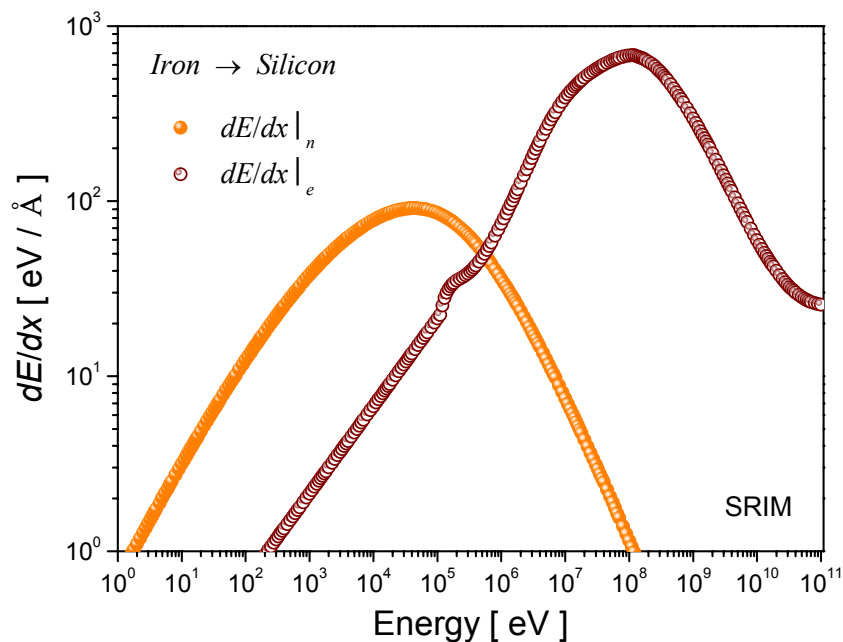


Figura 2.4. Perda de energia por processos nucleares e eletrônicos em função da energia para íons de Fe num alvo de Si. Os valores representados nas curvas acima foram calculados pelo programa SRIM [24].

Os comportamentos das taxas de perda de energia nuclear e eletrônica, como os da figura acima, são característicos de qualquer combinação íon-alvo, entretanto, as intensidades e as posições dos máximos dependem de cada combinação particular.

2.1.2 Aproximação de colisões binárias

A interação de um íon com um alvo sólido pode ser subdividida numa sucessão de colisões envolvendo dois corpos, isto é, o projétil interage com um átomo da matriz-alvo de cada vez. Esta abordagem é denominada *aproximação de colisões binárias* - *BCA*. Esta hipótese requer que as modificações na energia relativa de interação dos átomos em movimento, ocorram na vizinhança imediata dos átomos-alvo, de tal maneira que a deflexão da trajetória aconteça numa escala de comprimento menor que as distâncias interatômicas típicas do cristal. Experimentalmente demonstrou-se que a aplicabilidade da *BCA* tem seu limite de validade controlado pela energia do projétil, mas para a maioria dos pares íon-alvo, a aproximação é válida, se o projétil possuir energia acima de poucas dezenas de elétrons-volt. A *BCA* apóia-se na Teoria da Mecânica Clássica, sendo assim possível discretizar cada colisão, e associar conceitos clássicos como trajetórias bem definidas. A figura 2.5 mostra pictoricamente uma colisão binária descrita pela Mecânica Clássica.

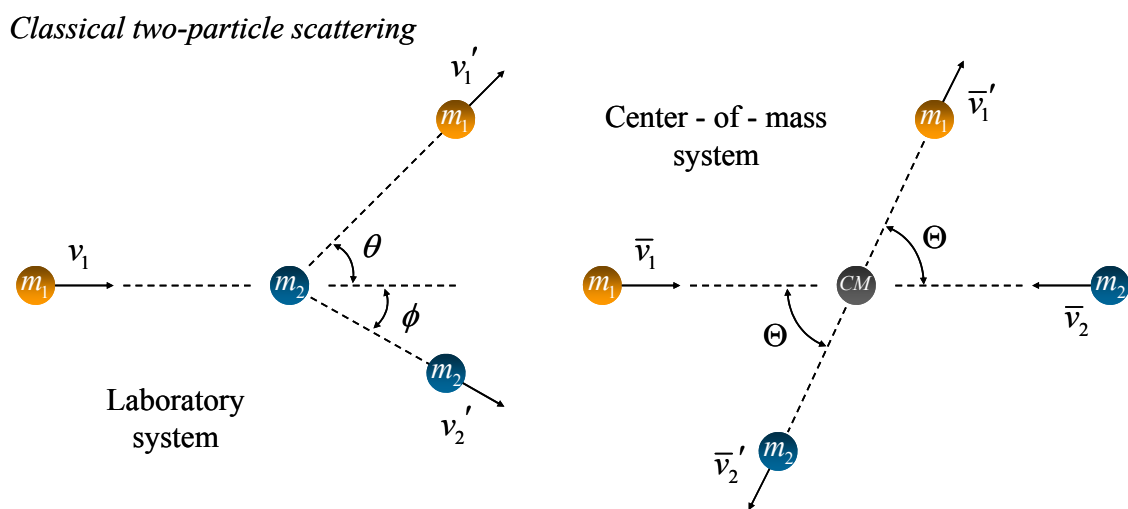


Figura 2.5. Esquema de uma colisão binária descrita pela Mecânica Clássica [25].

Bohr [26], e posteriormente Lindhard [27], demonstraram que a Mecânica Clássica é aplicável ao estudo de colisões atômicas em sólidos, no intervalo de energias de 1 eV até a região dos MeV.

Um dos algoritmos mais conhecidos e utilizados para realizar simulações computacionais de processos de interação de íons com a matéria é o SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*)^{#1} [23,24]. Este código tipo Monte Carlo, baseia-se nos conceitos da *BCA*, onde a trajetória de um grande número de íons individuais dentro de uma matriz-alvo amorfa é simulada. Técnicas computacionais são utilizadas para localizar os átomos-alvo, e determinar as distâncias de vôo do íon entre duas colisões e o parâmetro de impacto em cada colisão. Não são consideradas quaisquer correlações entre os átomos do alvo, exceto aquelas impostas pela densidade atômica da matriz. A energia do íon é reduzida como resultado de perdas de energia eletrônicas e nucleares, e as simulações cessam quando a energia do projétil for menor que um valor pré-determinado (*threshold*), da ordem de 15 eV (para semicondutores).

2.1.3 Poder de Freamento Nuclear

O freamento nuclear está relacionado a colisões elásticas (por hipótese) em que os elétrons do projétil e do alvo participam passivamente blindando a interação Coulombiana entre os núcleos atômicos, e parte da energia inicial do projétil é transferida para o alvo. A figura 2.6 ilustra um processo típico de espalhamento entre dois corpos, com um parâmetro de impacto b .

Considerando uma colisão binária elástica de um projétil de energia inicial E_0 com um alvo em repouso e aplicando-se as leis de conservação de momentum e energia, pode-se demonstrar que a energia transferida $T(E,b)$ do projétil para o átomo alvo, assume valores entre zero (para $b = \infty$) e um máximo T_{\max} :

$$T_{\max} = \frac{4M_1M_2E_0}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (2.7)$$

onde; M_1 e M_2 são as massas do projétil e do alvo, respectivamente, e Θ é o ângulo de espalhamento no referencial do centro de massa (C.M.) [19].

^{#1} A versão do programa utilizado para fins de realização deste trabalho é a de 2006.02.

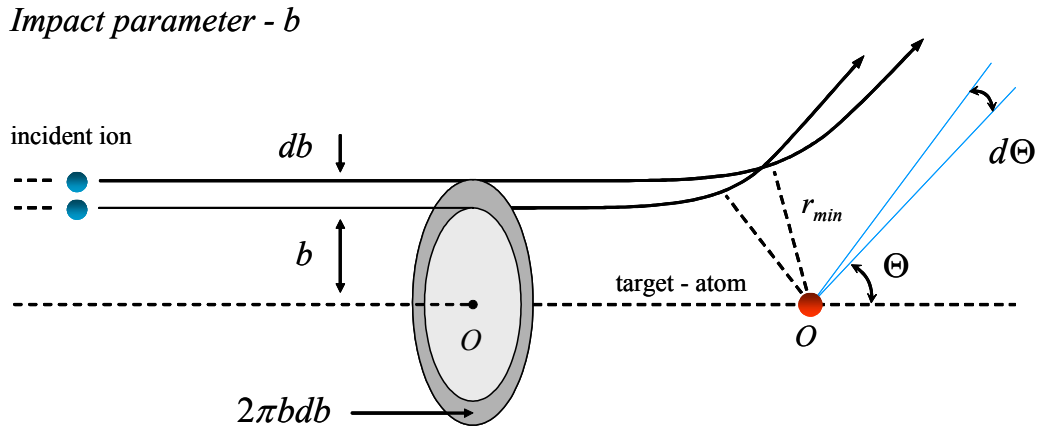


Figura 2.6. Processo típico de espalhamento entre dois corpos, com um parâmetro de impacto b .

Os fenômenos relacionados ao freamento de um íon pela matéria são de natureza essencialmente estatística. Em cada colisão, tanto o estado do projétil (estado de carga, energia cinética), quanto o estado do alvo (flutuações na densidade local em alvos amorfos ou vibrações térmicas em alvos cristalinos) estarão sujeitos a flutuações estatísticas, sendo impossível prever qual será a seqüência de colisões íon-alvo durante o freamento. Entretanto, após percorrer uma distância Δx num alvo, um feixe iônico perde, em média, energia $\Delta\langle E \rangle$. A *seção de choque de freamento* $\varepsilon(E)$ ^{#2} é a quantidade que fornece a informação, a respeito do que acontece numa colisão isolada, sobre o valor $\Delta\langle E \rangle$, medido experimentalmente. No caso de termos um feixe uniforme de partículas incidindo sobre um alvo no qual os átomos estejam aleatoriamente distribuídos, com uma densidade volumétrica de N (átomos/cm³), o número médio $\langle N_i \rangle$ de colisões, em que uma energia T_i seja transferida a um átomo do alvo, após percorrer uma distância Δx é dada por:

$$\langle N_i \rangle = N\sigma_i\Delta x \quad (2.8)$$

onde σ_i é a seção de choque diferencial para que seja transferida energia entre T_i e $T_i + dT_i$ em um dado evento de espalhamento. Desta forma, a perda de energia média será:

$$\langle \Delta E \rangle = \sum_i \langle N_i \rangle T_i = N\Delta x \sum_i \sigma_i T_i \quad (2.9)$$

Tomando o limite $\Delta x \rightarrow 0$, temos a taxa de perda de energia por unidade de comprimento percorrido:

^{#2} É comum na literatura encontrar a letra $S(E)$ para denotar seção de choque de freamento.

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta E \rangle}{\Delta x} = \left. \frac{dE}{dx} \right|_n = N \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T \frac{d\sigma(E, T)}{dT} dT = N\varepsilon(E) \quad (2.10)$$

Os eventos em questão são aqueles onde o íon colide com um parâmetro de impacto entre b e $b + db$ (definido como a distância transversal de incidência entre o íon e o centro espalhador), e espalhados em uma posição angular entre $\Theta + d\Theta$ em relação à direção de incidência. Utilizando-se do conceito de parâmetro de impacto, obtém-se uma relação para a seção de choque diferencial para tais eventos.

$$d\sigma = 2\pi b db \quad (2.11)$$

Considerando-se simetria azimutal do problema (ou seja, ângulo φ qualquer), podemos reescrever a equação (2.10) como:

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_n = 2\pi N \int_0^{\infty} T(E, b) b db \quad (2.12)$$

onde; $T(E, b)$ é a energia transferida como função do parâmetro de impacto “ b ” na colisão [19,28].

2.1.4 Poder de Freamento Eletrônico

O poder de freamento eletrônico pode ser descrito de modos distintos dependendo da faixa de energia em que se encontra o projétil. Conforme foi apresentado na figura 2.3, é conveniente dividir a escala de energia em três regiões: altas energias, intermediárias e baixas energias. Na região de altas energias o mecanismo principal de perda de energia é a interação do íon totalmente ionizado com os elétrons do alvo, enquanto que na região de baixas energias ambos, projétil e alvo, estão praticamente neutros, e o processo de freamento possui um caráter “friccional”. A região de energia intermediária é um problema de natureza mais complicada, porque é onde os dois mecanismos participam competitivamente, tendo em vista que se trata da interação de um íon parcialmente ionizado com o alvo.

Para movimentos com velocidades maiores que $v_p = Z_1 e^2 / \hbar$, o íon terá uma alta probabilidade de seus respectivos elétrons serem completamente arrancados. Z_1 é o número atômico do íon, e a razão e^2 / \hbar , geralmente denotada como v_0 , é a velocidade de Bohr. A perda de energia sob estas circunstâncias (descrição clássica) é dada por [28]:

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_e = \frac{4\pi Z_1^2 e^4 N}{m_e v_p^2} Z_2 \ln \left(\frac{b_{\max}}{b_{\min}} \right) \quad (2.13)$$

onde; m_e é a massa do elétron, Z_2 é o número atômico do átomo-alvo, e b_{\max} e b_{\min} são os limites superior e inferior da separação íon-elétron. Bohr (1913) considerou que a colisão pode ser tratada como a colisão com elétrons em repouso, se o tempo de interação for muito menor que o período de movimento orbital dos elétrons. Em termos da velocidade do projétil, o elétron é considerado em repouso se $v_p \gg v_e$ onde v_e é a velocidade orbital do elétron.

No caso de uma colisão frontal:

$$b_{\min} = 2Z_1 \frac{e^2}{m_e v_p^2} \quad (2.14)$$

Em sua abordagem, Bohr sugeriu que b_{\max} correspondesse a um tempo de colisão

$\Delta t_{\text{collision}} = \frac{b}{v_p}$, igual ao período rotacional do elétron:

$$b_{\max} = \frac{v_p}{\omega_j} \quad (2.15)$$

onde ω_j é a frequência característica apropriada para a j -ésima órbita eletrônica.

Em 1930 Bethe deu uma derivação quantum-mecânica baseada no método de aproximação de Born. Em contraste com a teoria de Bohr, que é baseada na perda de energia como função do parâmetro de impacto, a teoria de Bethe utiliza o momentum transferido como variável dinâmica. Esta aproximação é válida se:

$$\frac{2Z_1 Z_2 e^2}{\hbar v_p} < 1 \quad (2.16)$$

ou, fisicamente, se a energia potencial for menor que a energia cinética do movimento relativo, a onda incidente é tratada apenas como uma pequena perturbação pela presença da interação potencial. Negligenciando fatores relativísticos, (irrelevantes para o caso da implantação iônica), a formulação de Bethe se reduz à:

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_e = \frac{4\pi Z_1^2 e^4 N}{m_e v_p^2} Z_2 \ln \left(\frac{2m_e v_p^2}{\langle I \rangle} \right) \quad (2.17)$$

onde $\langle I \rangle$ é a média logarítmica da energia de excitação dos elétrons no alvo [28].

2.2 Distribuição dos íons implantados

Conforme mencionado anteriormente, os íons ao penetrarem no alvo sofrem diversos tipos de eventos colisionais, (alguns com menor e outros com maior probabilidade), perdendo energia (interação nuclear ou eletrônica) a cada encontro, assim como, a orientação inicial de seu movimento. Quando o íon incidente atingir uma energia abaixo de um determinado limiar, esse não mais prosseguirá sua trajetória e passará a ser considerado como um átomo implantado.

Devido à natureza estatística do processo de transferência de energia, teremos uma distribuição final de átomos implantados num perfil de concentração em função da profundidade do alvo, denominado de perfil da implantação. Esse perfil da impureza implantada pode ser aproximado pela Função Densidade de Probabilidade Normal ou Gaussiana como mostra a figura 2.7.

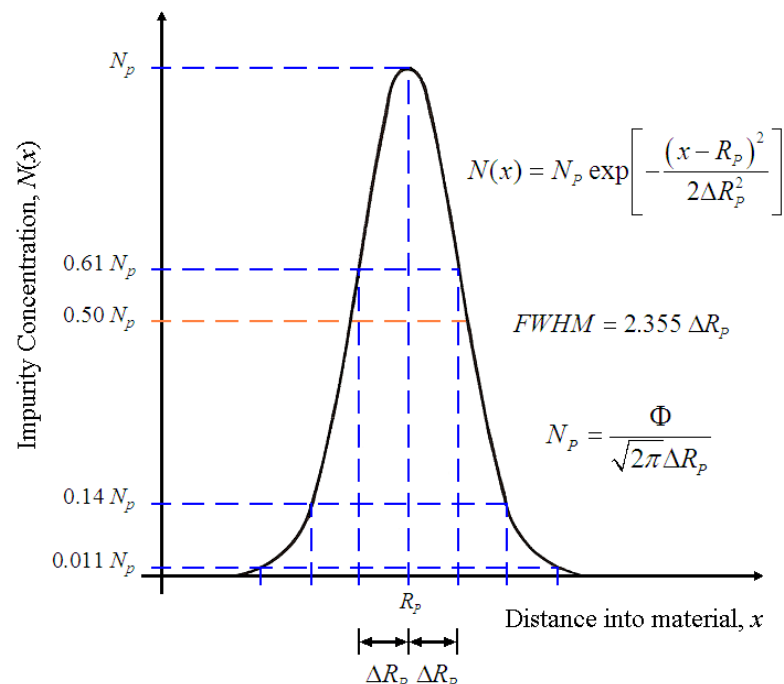


Figura 2.7. Distribuição Gaussiana resultante de uma implantação de íons. Figura extraída da referência [18].

A distribuição é caracterizada matematicamente por 4 parâmetros fundamentais ^{#3}:

Alcance médio projetado - R_p : correspondente à profundidade do valor médio da

^{#3} Por simplicidade omitiremos projeções laterais, ou ausência de efeitos de orientação cristalina.

distribuição:

$$R_p = \langle x_i \rangle = \sum_{i=1}^n \left[\frac{x_i}{N} \right] \quad (2.18)$$

onde; N é o número de íons implantados e x_i denota a profundidade em que se encontra o i -ésimo átomo, a partir da superfície do alvo. A concentração de pico N_p ocorre a $x = R_p$.

Dispersão da distribuição - ΔR_p : caracterizada pelo desvio padrão, denominado de *straggle*.

$$\Delta R_p = \sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - R_p)^2}{N}} \quad (2.19)$$

Os demais momentos que caracterizam o perfil de uma implantação são a *assimetria* (*Skewness*) e o *achatamento* (*Kurtosis*) da distribuição, e são definidos respectivamente como:

$$\text{Skewness} = \gamma = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - R_p)^3}{N \cdot (\Delta R_p)^3} \quad (2.20)$$

e

$$\text{Kurtosis} = \beta = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - R_p)^4}{N \cdot (\Delta R_p)^4} \quad (2.21)$$

Nas definições acima, o alcance médio projetado e a dispersão da distribuição possuem dimensões de comprimento, enquanto que os demais momentos da distribuição, assimetria e achatamento, são adimensionais. A assimetria indica se o perfil está “inclinado” na direção da superfície (valores negativos) ou na direção oposta à superfície (valores positivos). Em outras palavras, assimetrias positivas indicam que o pico da distribuição está numa profundidade maior que o alcance médio projetado, e valores negativos indicam o contrário. O achatamento está relacionado com as “caudas” da distribuição, sendo que um valor $\beta = 3$ indica uma Distribuição Gaussiana descrita por:

$$N(x) = N_p \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right] \quad (2.22)$$

A área sob a curva da distribuição da impureza corresponde à dose implantada Φ , definida por:

$$\Phi = \int_0^x N(x) dx \quad (2.23)$$

Ou similarmente por:

$$\Phi = \sqrt{2\pi} N_p \Delta R_p \quad (2.24)$$

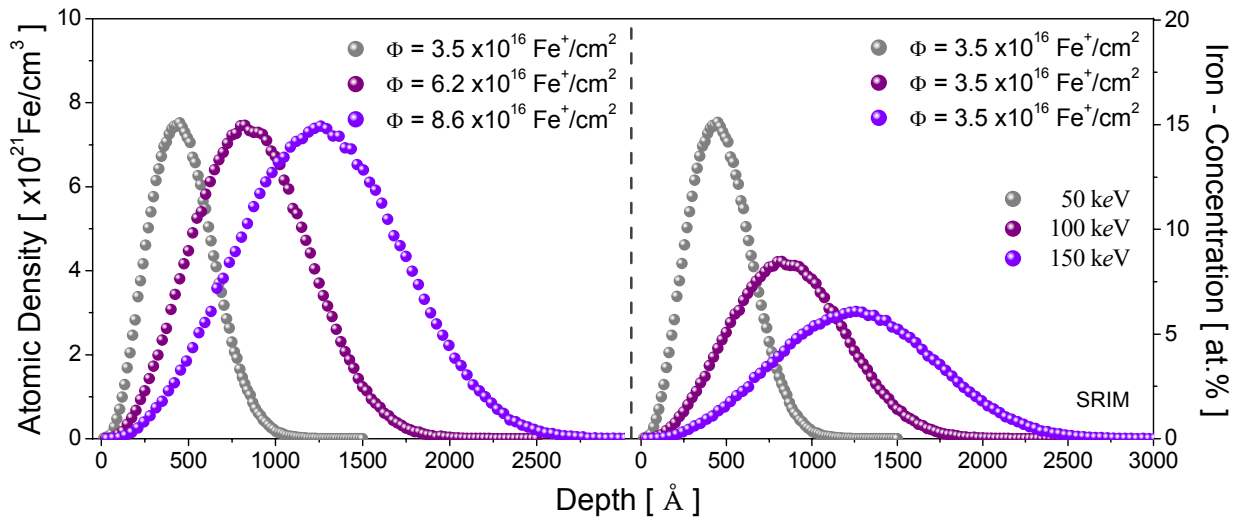


Figura 2.8. Distribuição em profundidade de íons de Fe implantados em Si para várias energias (50, 100, 150 keV), calculadas pelo programa SRIM [24].

A figura 2.8 contempla a distribuição em profundidade de átomos de Fe, implantados em Si com energias na escala de 50, 100 e 150 keV, obtidos pelo código SRIM. A fim de se manter N_p uma constante, o valor da dose iônica tem que ser aumentado com o aumento da energia, como aproximadamente dado pela equação (2.24). É interessante notar que perfis de finas camadas enterradas, podem apenas serem obtidos a baixas energias de implantação, isto, porque ambos, R_p e ΔR_p , aumentam com o aumento da energia, como pode ser verificado na figura 2.8.

2.3 Efeito de Canalização

Desde 1912, quando a estrutura cristalina foi revelada por experimentos de difração de raios-X, sabe-se que os átomos num cristal se organizam na forma “família de planos” e “colunas de átomos”, que formam verdadeiros canais no cristal. Devido a essa estrutura ordenada do cristal, existem direções de maior “transparência

geométrica” que são as direções principais de simetria. É de se esperar, portanto, que quando um feixe de íons incide sobre um cristal paralelamente a estas direções, as partículas do feixe tenham uma probabilidade maior de penetrar na rede cristalina.

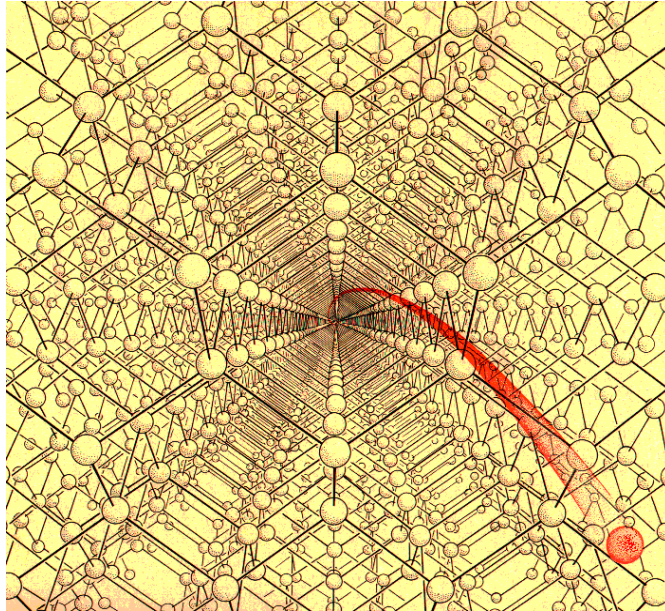


Figura 2.9. Representação artística ilustrativa do efeito de canalização para um íon viajando ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ de um cristal de Silício [29].

O notável, é que as partículas penetram numa distância muito maior do cristal do que uma simples transparência geométrica. As partículas do feixe experimentam uma seqüência de colisões binárias nas quais ocorre uma pequena deflexão da trajetória. O efeito líquido desta seqüência de colisões é que o íon passa a ser guiado pelo potencial eletrostático repulsivo devido às colunas de átomos que formam o cristal, e que dá origem ao efeito direcional conhecido como canalização de íons.

2.4 Criação de danos por implantação e irradiação iônica

Já foi mencionado que, quando a energia transferida por meio de uma colisão elástica do íon incidente com um átomo-alvo for superior a certo valor (denominado “energia de deslocamento”), este último deixará a sua posição de equilíbrio no retículo cristalino. Como consequência, sua posição original, agora vazia, converte-se em um sítio vacante, e o átomo deslocado torna-se um átomo intersticial. O par vacância-

intersticial formado é denominado “*par de Frenkel*”. Se a energia do átomo intersticial criado for muito maior que a energia de deslocamento, esse átomo intersticial poderá colidir com outros átomos da matriz produzindo, assim, uma avalanche de pares de Frenkel, acarretando uma cascata de colisões. Este fenômeno pode ser visualizado na simulação da implantação de íons de Fe com 40 keV de energia numa matriz-alvo de Si. A figura 2.10 exibe a trajetória individual que três íons de Fe percorreram, antes de serem implantados, juntamente com cascatas de colisões geradas pelo deslocamento de átomos de Si de suas posições originais, durante o processo de freamento nuclear. Este processo é dominante para íons que são mais pesados com respeito ao alvo, como é o caso da maioria dos metais implantados em matriz de Silício. Frequentemente, átomos primários deslocados possuem energia suficiente para extrair mais átomos de seus sítios regulares na rede. O número de vacâncias geradas pelos projéteis de Fe na simulação é da ordem de 700/ion.

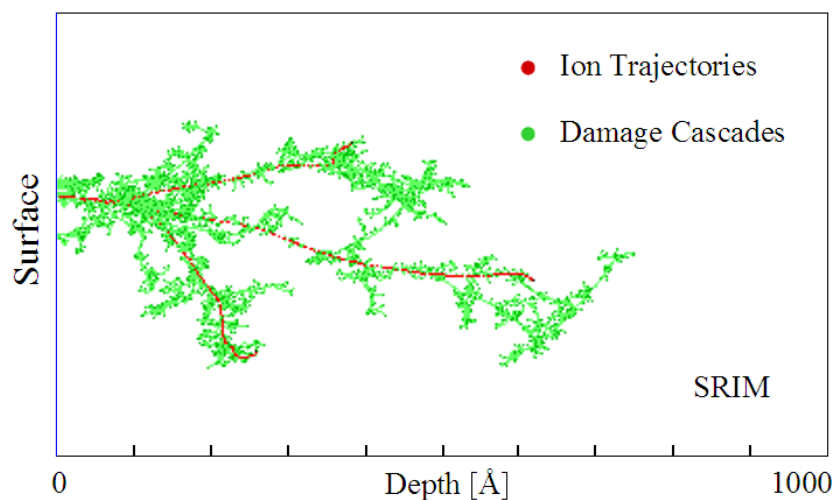


Figura 2.10. Simulação da trajetória e de cascatas de colisões devido à implantação de íons de Fe com 40 keV de energia numa matriz de Si [24].

O fato da distribuição de momento transferido para átomos do alvo ter uma componente maior na direção de incidência do feixe de íons gera uma separação espacial entre vacâncias e intersticiais. Uma concentração maior de vacâncias será formada próxima à superfície, enquanto que uma concentração maior de intersticiais será formada em uma região mais profunda. Vacâncias e intersticiais podem se recombinar durante o processo de implantação (annealing dinâmico) ou em

tratamentos térmicos posteriores. Em certas condições específicas, os defeitos pontuais que sobrevivem ao processo de recombinação podem vir a se aglomerar na forma de defeitos estendidos, minimizando a energia livre do cristal como um todo.

Os programas de simulação de implantações não contemplam nenhum mecanismo de recombinação de vacâncias e intersticiais, desta maneira torna-se difícil estimar o número residual de defeitos gerados numa amostra após uma implantação. De uma forma qualitativa, quando a dose é suficientemente alta, a região implantada torna-se amorfa, conseqüência do enorme número de deslocamentos. Por outro lado, quanto mais pesada for a impureza, mais baixa será a dose necessária para criar uma camada amorfa. Em alguns casos, implantação a alta temperatura impede a amorfização do Silício cristalino.

Capítulo 3

Cristalização epitaxial induzida por feixe de íons

Neste capítulo revisaremos algumas das principais características da cristalização epitaxial induzida por feixe de íons - IBIEC. Será discutida a dependência do processo em relação, à energia depositada durante uma irradiação, temperatura, orientação do substrato, e em relação a impurezas dissolvidas numa camada de Silício amorfa. Também serão abordadas as condições experimentais nas quais o IBIEC pode promover uma amorfização planar camada por camada, ao invés de uma recristalização.

3.1 Introdução

O Silício amorfo (a-Si) é uma fase com propriedades termodinâmicas bem definidas, que apresenta uma energia livre de Gibbs de ~ 0.12 eV/at. mais elevada em relação à fase cristalina (c-Si) [30-32]. Isto implica na presença de *driving force*, em outras palavras, há uma tendência natural para a transformação (a-Si) \rightarrow (c-Si). Em temperatura ambiente, a fase (a-Si) é metaestável, vindo a se transformar em (c-Si) somente quando submetida a temperaturas elevadas [33,34]. No caso de uma camada amorfa sobre um substrato de Silício cristalino, a transição ocorre através de um movimento planar da interface, na direção à superfície, diminuindo a cada instante a espessura da camada amorfa existente. Este efeito é denominado de cristalização epitaxial. Para um processo de recristalização puramente térmico SPEG (*Solid Phase Epitaxial Growth*), a taxa de crescimento térmico, isto é, a velocidade da interface em função da temperatura, possui um comportamento do tipo Arrhenius com uma energia de ativação de (2.68 ± 0.05) eV [34]. Por exemplo, para Si puro a uma temperatura de

470 °C a velocidade da interface (c-a) é de $\sim 1 \text{ \AA}/\text{min}$. Em temperaturas mais baixas este valor diminui significativamente, e a transição (c-a) torna-se cineticamente inibida.

Recristalização epitaxial de camadas (a-Si), também pode ser obtida a baixas temperaturas ($\sim 200 - 300 \text{ °C}$) por intermédio de irradiação por feixe de íons. Este fenômeno representa um exemplo típico de annealing dinâmico e é geralmente denominado de *Ion-Beam-Induced Epitaxial Crystallization* - IBIEC [35] ^{#4}.

Cabe reiterar que, como mencionado anteriormente, um primeiro efeito da implantação ou irradiação é a amorfização da amostra. Para o caso específico do Si, quando a energia depositada ^{#5} cedida pelo projétil supera o valor limiar de $\sim 13 \text{ eV/at}$. forma-se uma camada amorfa enterrada [36]. Com o aumento da dose, a energia total depositada nas colisões também aumenta e a camada amorfa fica maior. No entanto, se o Si for irradiado a uma temperatura acima de $\sim 100 \text{ °C}$, observa-se uma competição entre o fenômeno de amorfização e o de recristalização.

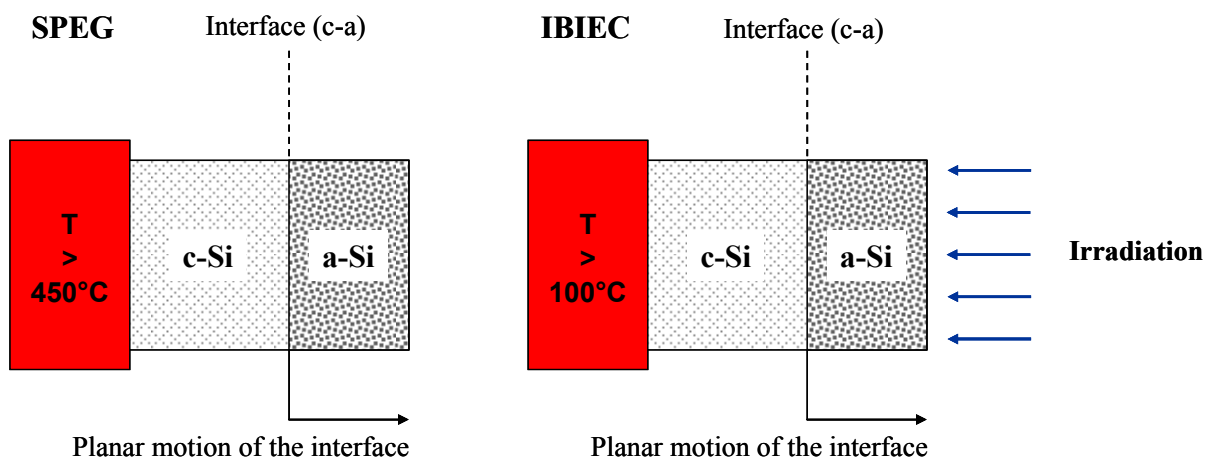


Figura 3.1. Esquemas representando os dois processos de recristalização mencionados no texto. SPEG (Crescimento Epitaxial de Fase Sólida) é um processo puramente térmico, enquanto que o IBIEC trata-se de uma recristalização induzida por feixe de íons.

De fato a elevação da temperatura do Si não é o único responsável por esta tendência de restauração da ordem cristalina, uma vez que a velocidade de recristalização é maior que aquela que seria obtida por um processo puramente térmico na mesma temperatura. Um mecanismo mais complexo, envolvendo um

^{#4} Este artigo de revisão é inteiramente dedicado a este tema.

^{#5} A densidade total de energia depositada é dada por $\Phi[S_n + S_e](\text{eV}/\text{Å}^3)$.

reordenamento dinâmico estimulado pelo feixe de íons é, portanto responsável por este efeito. A recristalização sob irradiação por feixe de íons é o resultado da predominância do annealing dinâmico sobre a taxa de geração de defeitos. Estes processos dependem tanto da temperatura do substrato quanto dos parâmetros do feixe; como espécie iônica, energia, fluxo iônico ^{#6} e dose.

3.2 Velocidade da interface cristal-amorfo

Duas técnicas são comumente utilizadas para monitorar o movimento da interface cristal-amorfo (c-a) e inferir a cinética do processo IBIEC. A primeira é uma técnica óptica, baseada na medida de refletividade transiente, e a outra é uma técnica que se utiliza de feixe de íons energéticos, denominada de *Channeling* (Canalização), que será detalhada no capítulo referente às técnicas de análise empregadas no decorrente estudo.

A medida de refletividade transiente [37-39] é possível devido a uma variação dos índices de refração. Para o Silício cristalino $\eta_c = 4.09 - 0.08i$, enquanto que para o Silício amorfo $\eta_a = 4.89 - 0.54i$ [40], portanto existe uma interface do ponto de vista óptico. Nesta técnica, um feixe de laser He-Ne polarizado é focalizado na superfície da amostra, onde se mede a luz refletida. A intensidade da refletividade oscila entre valores máximos e mínimos, devido às sucessivas interferências construtivas e destrutivas que ocorrem entre a luz refletida da superfície e da interface (c-a). No entanto, estas oscilações tornam-se menos expressivas com o aumento da espessura da camada amorfa, uma vez que a absorção desta camada será maior. A vantagem desta técnica óptica é possibilitar medidas “*in situ*”, ou seja, monitorar o movimento da interface (c-a) em simultaneidade com o procedimento de irradiação.

A técnica de Canalização por sua vez, permite uma visualização mais direta do posicionamento da interface (c-a), onde um exemplo é mostrado na figura 3.2. Esta figura apresenta medidas de recristalização em Silício (100) previamente implantado com íons Fe^+ a uma energia de 100 keV. Esta implantação produziu uma fina camada amorfa (círculos cheios na figura). A recristalização foi induzida por irradiação a alta

^{#6} É comum nesta área encontrarmos o termo “dose rate” em vez de fluxo iônico.

energia - 600 keV com feixe de Si^+ (tendo um alcance projetado bem além da interface (c-a) de interesse) e com a temperatura do substrato mantida constante a 350 °C.

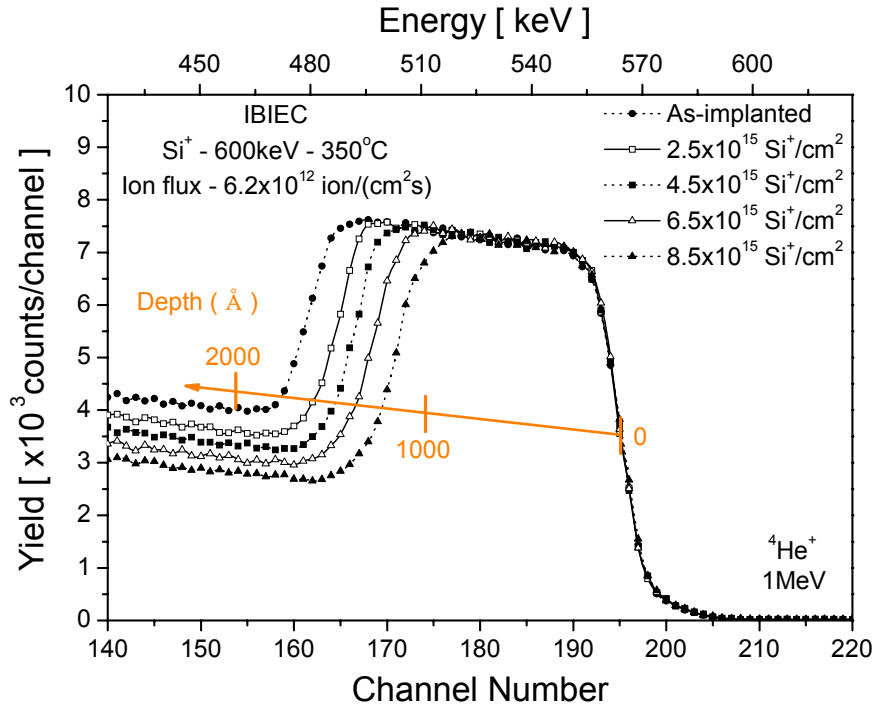


Figura 3.2. Exemplo do emprego da técnica de Canalização para a determinação da espessura de uma camada amorfa. Este caso particular corresponde a recristalização de ~ 176 nm de Silício amorfo utilizando-se um feixe de Si^+ a 600 keV com o substrato mantido a temperatura de 350 °C.

Na seção 2.1 (equação 2.4) vimos que a dose é a integral do fluxo iônico no tempo, e que corresponde ao número total de íons que incidiram na amostra por unidade de área. Para o IBIEC, vamos designar certa dose de irradiação por Φ e, conseqüentemente, o fluxo iônico para tal irradiação por $\phi = \frac{d\Phi}{dt}$. Quando o fluxo iônico ϕ é mantido constante em um dado procedimento de recristalização, a dose pode ser interpretada, como uma medida de tempo de realização do processo:

$$\frac{dX_{c-a}}{dt} = \frac{dX_{c-a}}{d\Phi} \frac{d\Phi}{dt} = \phi \frac{dX_{c-a}}{d\Phi} \quad (3.1)$$

Quase na totalidade, trabalhos desta área definem uma velocidade R da interface (c-a) como a derivada da curva espessura recristalizada (nm) *versus* dose (at./cm^2). Desta forma, a unidade de tal “velocidade” é expressa em $[\text{nm}/(\text{at./cm}^2)]$. A figura 3.3 é um exemplo que nos possibilita extrair a velocidade de recristalização.

Deve-se notar que uma comparação entre a taxa de recristalização térmica $V \equiv \left(\frac{dX_{c-a}}{dt} \right)$ e a velocidade de recristalização definida para o IBIEC $R \equiv \left(\frac{dX_{c-a}}{d\Phi} \right)$ sempre é possível, se conhecermos o fluxo iônico ϕ do processo como mostra a equação (3.1).

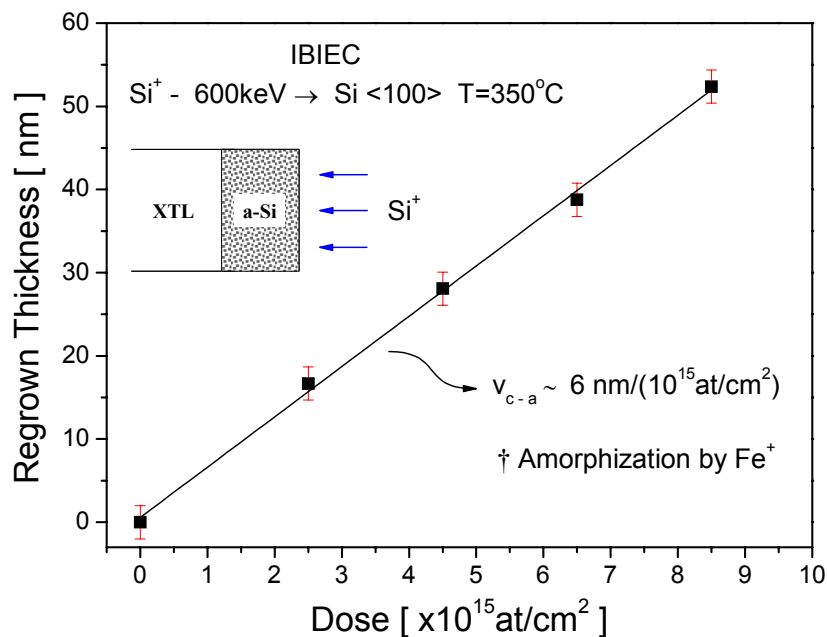


Figura 3.3. Curva típica de onde se extrai a velocidade R de recristalização conforme explicado no texto.

Cabe salientar que o processo IBIEC em nosso caso será utilizado apenas como uma técnica de preparação de amostras. O nosso objetivo fundamental é estudar nanopartículas produzidas pelo IBIEC em matriz de Silício (100) através de técnicas espectroscópicas ópticas (identificação de fase, caracterização, propriedades ópticas, são os principais pontos a serem abordados). Em resumo, a própria implantação de íons Fe^+ , necessária para a produção das nanopartículas, fornece o sistema cristal-amorfo a ser recristalizado.

3.3 Dependência na temperatura

A temperatura da amostra durante irradiação é uma variável fundamental no processo IBIEC [38,39,41-43]. Na figura 3.4 é mostrado num gráfico de Arrhenius, a taxa de cristalização (ou crescimento) induzida por feixe de íons, como uma função da

temperatura recíproca de uma camada a-Si/Si(100) recristalizada por feixe de Kr^{++} . Juntamente é mostrada a taxa de cristalização que representa a contribuição térmica (SPEG) com uma energia de ativação de (2.68 ± 0.05) eV. A taxa de crescimento é mostrada em $\text{\AA}/\text{segundo}$ (lado esquerdo) e em $\text{\AA}^4/\text{eV}$ (lado direito). A escala do lado direito representa a taxa de crescimento na forma $\Delta X/\Phi\nu(E)$, sendo ΔX a espessura recristalizada, Φ a dose, e $\nu(E)$ a energia total depositada. Primeiramente, deve ser notado que a recristalização devido à irradiação por feixe de íons ocorre numa escala de temperatura na qual o processo térmico é inibido cineticamente. Por exemplo, a $250\text{ }^\circ\text{C}$, a taxa de cristalização induzida por feixe de íons é de $0.07\text{ \AA}/\text{segundo}$, enquanto que uma extrapolação dos dados da contribuição térmica nos dá uma taxa de apenas $10^{-10}\text{ \AA}/\text{segundo}$. Além disso, na escala de temperatura mostrada, o IBIEC apresenta uma dependência com a temperatura do tipo Arrhenius, com uma energia de ativação “aparente” ^{#7} de (0.32 ± 0.05) eV conforme foi demonstrado por muitos outros experimentos [38,41-43].

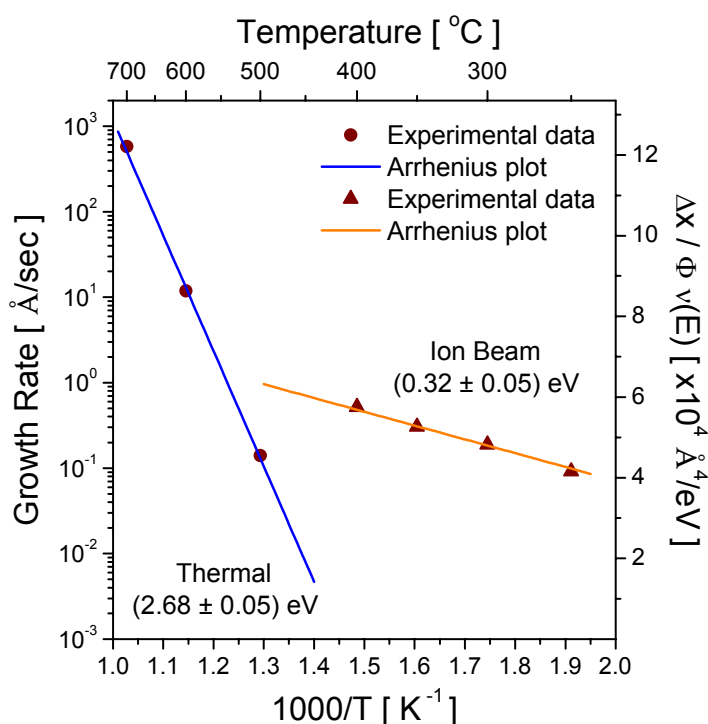


Figura 3.4. Taxa de cristalização induzida por feixe de íons versus temperatura recíproca de uma camada (a-Si) produzida por implantação de Si^+ e recristalizada por feixe de Kr^{++} a 600 keV. Dados extraídos das referências [34,35] e reportados na figura.

^{#7} Este assunto será abordado na seção 3.5.

3.4 Influência dos parâmetros do feixe no processo IBIEC

Diversos resultados experimentais indicam que os parâmetros do feixe possuem influência direta na velocidade de recristalização. Os principais são: espécie iônica pelo fator de perda de energia nuclear S_n e o fluxo iônico ϕ . No que se refere à perda de energia por colisões elásticas projétil-alvo, o seguinte resultado é bastante esclarecedor. Através do gráfico da espessura recristalizada em função da dose de irradiação (figura 3.3), determinou-se a dependência da velocidade de recristalização R em função da profundidade, como pode ser visualizado na figura 3.5. Na mesma figura é mostrado o número de vacâncias produzidas pela irradiação de íons Si^+ como função da profundidade, e que correspondem a um cálculo obtido pelo algoritmo SRIM^{#8}.

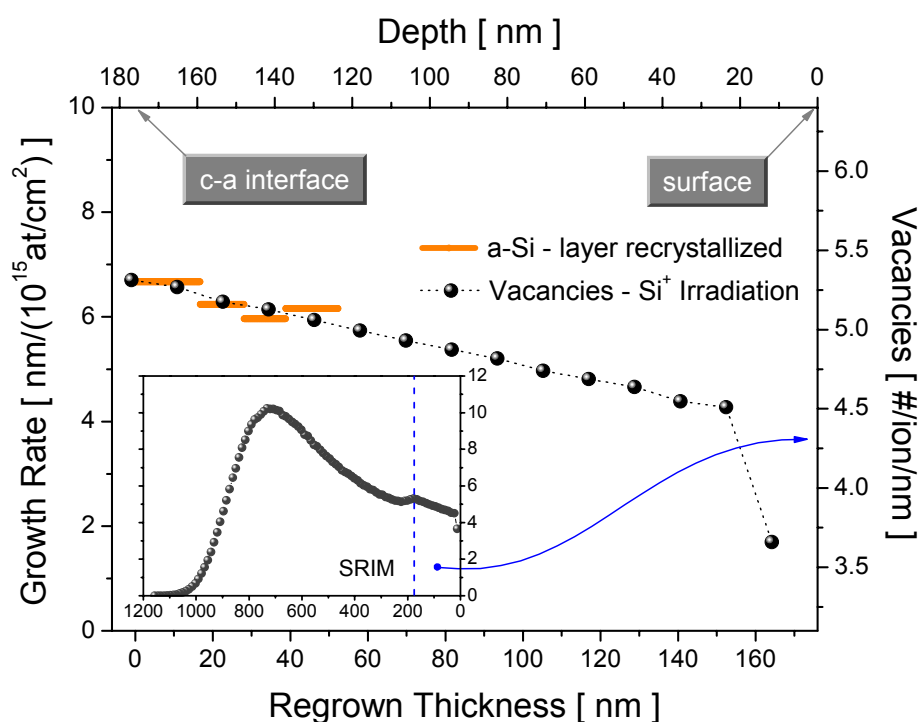


Figura 3.5. Taxa de crescimento versus profundidade para uma camada amorfizada com íons Fe^+ e recristalizada a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por feixe de Si^+ a 600 keV . O inset mostra o número de vacâncias geradas pela irradiação Si^+ calculadas pelo código SRIM.

Este resultado é bastante interessante, pois sugere que a taxa de cristalização induzida por feixe de íons, está associada à produção de defeitos pontuais, ou de modo mais geral, à perda de energia por colisões elásticas na interface (c-a). Além disso, a difusão de longo alcance de defeitos induzidos pela irradiação em direção à interface

^{#8} Avaliado com energia de deslocamento de 15 eV e energia de ligação de 2 eV .

(c-a) não pode ser consistente com estes resultados experimentais, caso contrário à dependência da profundidade com a taxa de crescimento não estaria de acordo com o perfil de geração de defeitos. Portanto apenas aqueles defeitos gerados próximos da interface (c-a) estão disponíveis para o processo de recristalização. Estas conclusões também foram confirmadas por diversos resultados experimentais [41-45]. Uma evidência experimental clara da dependência linear entre taxa de cristalização e a perda de energia nuclear foi obtida por Linnros *et al.* [46]. Em seus experimentos adotaram diversas espécies atômicas (He, N, Ne, Si, As, Kr) para estimular o IBIEC e inferiram uma maior taxa de crescimento com o aumento da massa do íon. Isto demonstra que a perda de energia nuclear é o mecanismo que produz os defeitos responsáveis pelo IBIEC. Comportamento semelhante foi observado na dependência da taxa de cristalização em relação à energia do feixe, que permite discriminar os efeitos produzidos através dos dois diferentes tipos de perda de energia. As excitações e ionizações eletrônicas praticamente não atuam no processo de recristalização [42,43]. Este comportamento ficou mais evidente, quando camadas (a-Si) foram induzidas à recristalização por feixe de elétrons [45,47]. Em tais experimentos, a recristalização foi observada apenas para energias acima de um limiar para deslocamento atômico de ~ 150 keV, enquanto que abaixo desse *threshold* não foi produzida nenhuma epitaxia, mesmo após irradiações a altas doses de elétrons.

Como mencionado no início desta seção, existe outro parâmetro que influencia diretamente no processo; o fluxo iônico ϕ . De uma maneira geral, observa-se que quanto menor o fluxo ϕ maior é a velocidade efetiva $R \equiv \left(\frac{dX_{c-a}}{d\Phi} \right)$ definida pela equação 3.1. Este parâmetro é tão importante, a ponto que altos fluxos quase inibem o processo, principalmente para íons mais pesados [46]. Na seção subsequente, quando apresentarmos a dependência da velocidade de recristalização R com a temperatura do substrato, voltaremos a comentar sobre a importância do fluxo iônico.

3.5 Reversibilidade: Amorfização planar

Nas seções anteriores, vimos como uma combinação de energia térmica com energia depositada através de efeitos balísticos induz o processo de recristalização de “*não-equilíbrio*”. No entanto, IBIEC é um processo reversível, onde o aumento do fluxo iônico ϕ do feixe, e/ou o decréscimo da temperatura do alvo, podem ocasionar uma amorfização planar camada por camada ao invés de uma recristalização epitaxial [48,49]. Este processo está ilustrado esquematicamente na figura 3.6. A um fluxo constante, existe uma temperatura reversa T_R de modo que quando $T > T_R$ a irradiação induz crescimento epitaxial, enquanto que, quando $T < T_R$ a irradiação produz uma amorfização camada por camada. O notável é que a amorfização ocorre apenas da semente amorfa pré-existente, e não em regiões abaixo da interface, apesar do fato de que a perda de energia por colisões elásticas aumenta com o aumento da profundidade. Esta é uma indicação clara de que o Silício amorfo é uma fase bem definida, e que necessita nuclear antes de crescer.

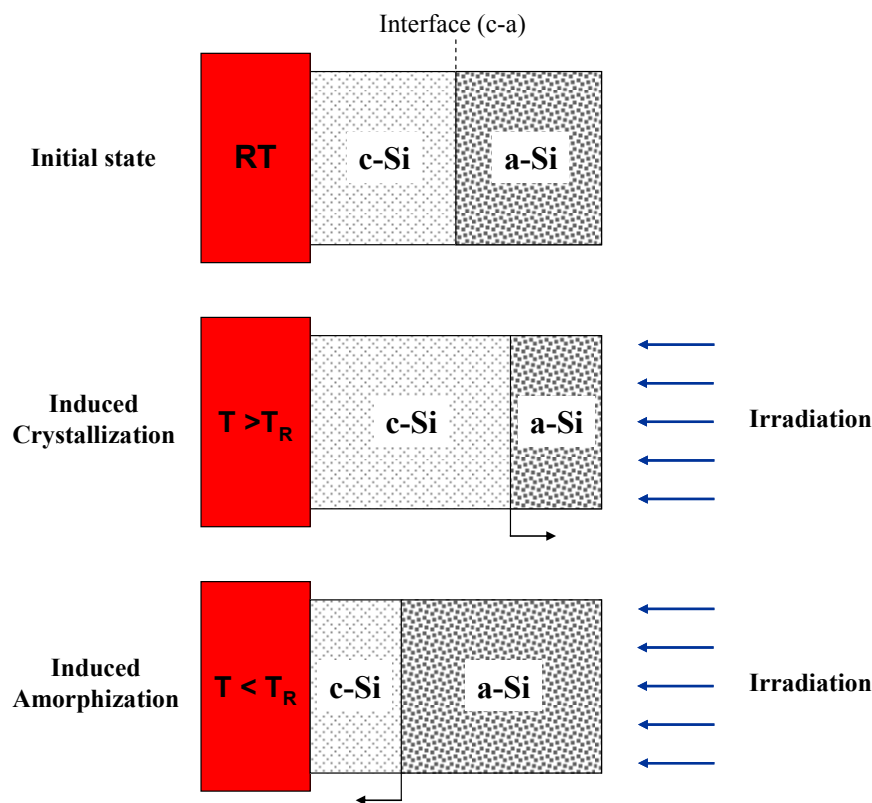


Figura 3.6. Representação esquemática da cristalização e da amorfização induzida. A temperaturas abaixo de T_R a camada amorfa pré-existente aumenta, enquanto que a temperaturas acima de T_R se reduz.

Um comportamento do tipo Arrhenius é obtido ao se construir gráficos do logaritmo do fluxo iônico ϕ em função do inverso da correspondente temperatura reversa $1/T_R$, como o apresentado na figura 3.7. Esta figura reúne os resultados experimentais de Linnros *et al.* [49] para diversos feixes de irradiação. Observe que estes diferentes feixes definem diferentes retas, mas a energia de ativação se mantém em torno de 1.2 eV^{#9}.

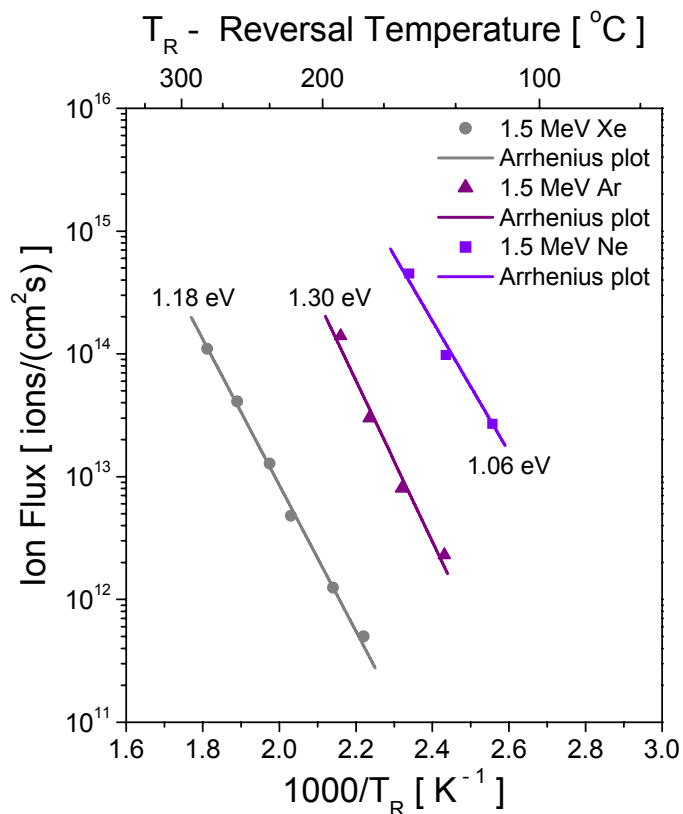


Figura 3.7. Comportamento de Arrhenius observado em curvas do tipo $\ln(\phi) \times 1/T_R$ onde $1/T_R$ é a correspondente temperatura reversa encontrada para um procedimento de irradiação com fluxo iônico ϕ . Dados extraídos da referência [49] e reportados na figura.

Linnros *et al.* notaram que 1.2 eV é o valor de energia [50] mais comum para o annealing de divacâncias, e sugeriram que a divacância é o defeito que controla o equilíbrio dinâmico entre cristalização e amorfização. Mais precisamente, eles propuseram que a geração induzida pelos íons de um único defeito pontual é responsável pela cristalização, enquanto que acúmulo de divacâncias na interface (c-a) produz a amorfização.

^{#9} Mais adiante veremos ao que corresponde este valor.

Por outro lado, tem sido proposto que a energia de ativação para a recristalização térmica de camadas (a-Si) é composta de dois termos. Um termo para a geração do defeito, e um termo para a migração do defeito. A irradiação por feixe de íons claramente remove o principal processo de ativação que geralmente limita a recristalização térmica convencional. De fato, durante uma irradiação, os defeitos não são gerados termicamente, mas sim, produzidos por meio de colisões atômicas. Desta maneira, foi sugerido que a energia de ativação para o IBIEC represente somente uma energia para a migração do defeito. Em analogia ao caso térmico, seria natural esperar um comportamento Arrhenius para a taxa de cristalização com a temperatura. Em particular Linnros *et al.* [41], observaram que a energia de ativação para o IBIEC iguala-se ao da migração de vacâncias no Silício [51], e propuseram a difusão de vacâncias como sendo o processo responsável. No entanto, vimos na seção anterior que um grande número de resultados experimentais suporta a idéia de que o IBEC é promovido por defeitos gerados próximos ou diretamente na interface (c-a). Contudo, a hipótese da difusão de vacâncias não parece ser o mecanismo apropriado para descrever o fenômeno. Do ponto de vista do modelo de Jackson para o IBIEC [52] (que apresentaremos na seção seguinte), a energia de ativação de ~ 0.32 eV não está associada a nenhum processo ativado, e deve ser, portanto considerada apenas como uma energia de ativação aparente. Este modelo reproduz o comportamento Arrhenius observado, em curvas do tipo $\ln(\phi) \times 1/T_R$, como os da figura 3.7, e a dependência linear deste gráfico logarítmico, decorre ao contrário, de um equilíbrio entre efeitos diferentes.

Além da temperatura, outros dois parâmetros desempenham papéis importantes no IBIEC: orientação cristalina e o tipo de impureza presente na amostra. No que diz respeito à orientação cristalina, tem-se observado que a velocidade de recristalização R é aproximadamente 4 vezes maior para os casos de IBIEC realizados sobre orientação cristalina $\langle 100 \rangle$, do que quando o substrato está sob orientação cristalina $\langle 111 \rangle$. Entretanto, não se têm notado diferenças na taxa de cristalização entre substratos orientados ao longo das direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$. O interessante, é notar que este tipo de dependência com a orientação cristalina do substrato, ocorre para o caso de recristalização puramente térmica, só que, de uma maneira bem mais dramática.

Uma comparação entre as recristalizações por IBIEC e SPEG, pode ser visualizada na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Fatores multiplicativos ou de conversão para a velocidade de recristalização do Silício em diferentes orientações cristalinas para os processos IBIEC e SPEG. Valores obtidos da referência [35].

Orientação Cristalina	Fatores multiplicativos ou de conversão	
	IBIEC	SPEG
<100>	1	1
<110>	1	1/3
<111>	1/4	1/25

Já, a presença de impurezas dispersas numa camada (a-Si) pode afetar sensivelmente o processo de recristalização. Dependendo do seu comportamento, podem ser divididas em duas grandes categorias: difusores rápidos e difusores lentos. Os difusores rápidos compreendem espécies como Cu, Ag, Au, que, em temperaturas típicas do processo IBIEC (~ 300 °C) possuem difusividades da ordem 10^{-12} - 10^{-15} cm²/s, e baixa solubilidade sólida. Estas impurezas têm, portanto, mobilidade suficiente para se redistribuírem na interface (c-a) que avança durante a recristalização, vindo a modificar o perfil inicial da impureza através de uma segregação para a superfície, imposta pelo avanço planar. Por outro lado, os difusores lentos tais como B, P, As, não apresentam o efeito de segregação, uma vez que a velocidade da interface é muito maior que os valores de suas mobilidades no Silício. Nesse caso, o perfil inicial de concentração dessas impurezas permanece inalterado após a recristalização. Isto permite que se produzam estruturas de não-equilíbrio com impurezas aprisionadas no (c-Si) em concentrações muito acima da sua solubilidade sólida.

Em nossa observação experimental o Fe mostrou-se um difusor rápido para o IBIEC, apesar de ter atuado como um retardador do processo, cuja velocidade de recristalização foi dependente da concentração de íons Fe⁺ implantados na camada amorfa. Ocorreu uma mudança expressiva no perfil da implantação; um estreitamento conseqüente de um apreciável deslocamento em direção a superfície da região mais interna do perfil, o que ocasionou um aumento na concentração de pico. No entanto

Souza *et al.* [53] através de SPEG também verificaram forte segregação para uma estreita camada rente à superfície.

Como podemos perceber, através desta breve discussão, as influências no IBIEC, tanto da orientação cristalina como também das impurezas presentes na amostra, se assemelham bastante àquelas observadas para o caso de crescimento epitaxial de fase sólida. Apesar das intensidades dos fenômenos serem bastante diferentes, isto é uma forte indicação de que processos microscópicos similares ocorrem em ambos os casos. Mais precisamente, o mesmo defeito interfacial responsável pela recristalização térmica é considerado atuante no IBIEC, sendo o feixe de íons o precursor do aumento da concentração média destes defeitos.

3.6 Modelo de Jackson para o IBIEC

Diversos modelos diferentes assumiram a difusão de vacâncias como principal mecanismo gerador do IBIEC [41,46,49,54]. Estes modelos são em sua maioria, baseados em duas evidências experimentais:

- ❖ A energia de ativação de 0.32 eV ^{#10}, obtida em gráfico de Arrhenius é comparável com a energia de ativação para a difusão de vacâncias 0.33 eV [51].

- ❖ A taxa de recristalização é proporcional à perda de energia por colisões elásticas, isto é, ao número de pares de Frenkel (vacância-intersticial).

Apesar de todas estas descrições baseadas em vacâncias serem capazes de explicar um grande número de resultados experimentais, não são capazes de justificar os resultados que predizem que os defeitos responsáveis pelo fenômeno, são gerados diretamente na interface (c-a).

O modelo elaborado por Jackson [52] baseia-se numa proposta bastante diferente, e que vale de forma quantitativa para muitos resultados experimentais, entre os quais, aquele apresentado na figura 3.7. O modelo descreve as dependências de temperatura e fluxo iônico tanto para o processo de recristalização quanto para o de amorfização [49], e também para a transição do regime IBIEC para o regime térmico. Neste modelo, cada íon converte um pequeno volume de cristal na interface (c-a) para

^{#10} Segundo o modelo de Jackson, essa é uma energia de ativação aparente sem significado físico relevante.

o estado amorfo e, ao mesmo tempo, cria defeitos que promovem a cristalização, permitindo ao sistema retornar a sua fase termodinâmica mais favorável. Estes defeitos podem difundir apenas pequenas distâncias a partir do seu sítio de geração, e não podem escapar do volume das cascatas de colisões. Portanto cada defeito pode interagir apenas com outros defeitos gerados na mesma região. A figura 3.8 é uma ilustração deste processo.

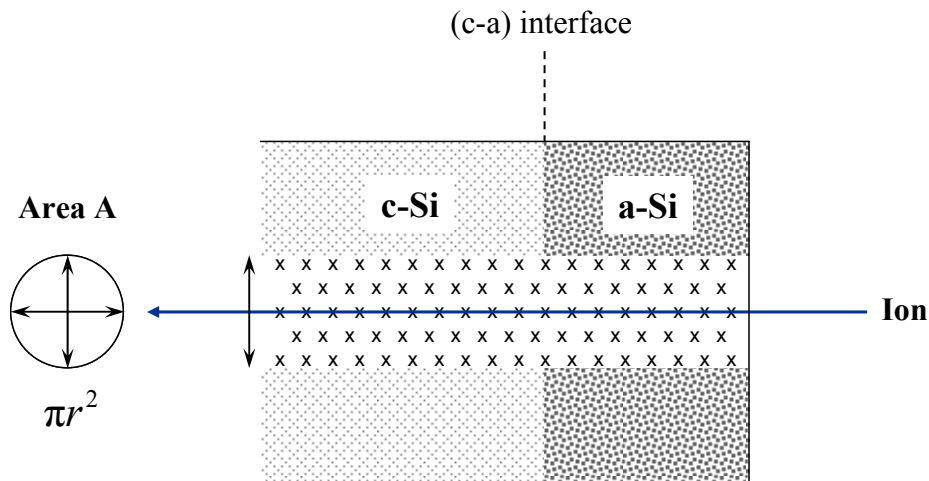


Figura 3.8. Ilustração do rastro de defeitos ao redor do caminho do íon. Jackson assume uma distribuição uniforme de defeitos ao longo da secção transversal de um cilindro com eixo sobre o caminho do íon.

O modelo admite que os defeitos estão uniformemente distribuídos em uma área A transversal ao caminho do íon. Dentro deste ponto de vista, a velocidade líquida do movimento da interface é descrita por um equilíbrio entre o termo de cristalização e o termo de amorfização:

$$R = \frac{dX_{c-a}}{d\Phi} = \frac{dX_{c-a}}{dt} / \phi = \left[\frac{dX_c}{dt} - \frac{dX_a}{dt} \right] / \phi \quad (3.2)$$

Quando R é positivo, estamos no regime de cristalização, quando negativo, no regime de amorfização. A taxa de amorfização, em contraste com o modelo de divacância de Linnros *et al.* [49], é descrito por um termo atérmico - V_a , que representa o volume da fase amorfa produzida por um único íon numa interface (c-a) pré-existente. Admitindo-se que cada íon amorfiza um volume V_a de cristal na interface, então:

$$\frac{dX_a}{dt} = V_a \phi \quad (3.3)$$

onde ϕ é o fluxo iônico.

A taxa de cristalização, por sua vez, depende da concentração média dos defeitos induzidos pelos íons. Em particular, defeitos de um único tipo aniquilam-se aos pares, e são postulados como os responsáveis pelo IBIEC. A taxa de cristalização é dada por:

$$\frac{dX_c}{dt} = \frac{a\langle N \rangle \Lambda}{\tau_j \phi} \quad (3.4)$$

onde: a é a distância interplanar dos átomos de Silício ($a \approx a_{Si} / 2 = 2.7 \text{ \AA}$), $\langle N \rangle$ é a densidade média de defeitos, Λ é o volume de cristal criado em cada salto atômico de um único defeito, e τ_j é o tempo entre sucessivos saltos atômicos. Este tempo, é obviamente, dependente da temperatura, de acordo com a expressão:

$$\frac{1}{\tau_j} = \nu_0 \exp\left[-\frac{E_j}{k_B T}\right] \quad (3.5)$$

onde: ν_0 é um fator pré-exponencial e E_j é a energia de ativação para a migração de tais defeitos. Logo que o primeiro íon chega à interface, numa pequena região de raio r_0 , (que circunda a trilha do íon) a concentração de defeitos irá aumentar repentinamente por N_0 (N_0 sendo a densidade do defeito criado por um único íon). A evolução temporal dos defeitos será então, descrita por:

$$\frac{dN}{dt} = -N \frac{N \sigma^2 a}{\tau_j} \quad (3.6)$$

onde σ^2 é uma constante de proporcionalidade definida como seção de choque para a captura de um defeito por outro, ou seja, para a aniquilação. Observe que a fração $N \sigma^2 a / \tau_j$ nos dá a probabilidade de extinção de um defeito por unidade de tempo. Esta hipótese é um dos pontos cruciais da teoria, pois é dela que surge a forma funcional logarítmica para a concentração média $\langle N \rangle$ de defeitos que, como veremos, oferece o embasamento teórico para a construção de curvas experimentais como aquelas vistas na figura 3.7. Integrando-se a equação 3.6, tem-se:

$$N = \frac{N_0}{1 + \frac{N_0 \sigma^2 a t}{\tau_j}} \quad (3.7)$$

Dois casos limites são possíveis: (i) a população de defeitos produzida pelo primeiro íon desaparece quase que completamente na chegada de um segundo íon na mesma região interfacial. (ii) o próximo íon chega antes que tenha havido muita aniquilação e,

portanto a densidade de defeitos intensifica-se com a chegada de íons sucessivos; uma condição de estado estacionário será alcançada, uma vez que a taxa de aniquilação aumente com o aumento da densidade de defeitos.

Tratando-se apenas do primeiro caso limite (onde não existe interação entre defeitos produzidos por diferentes íons), que é o caso, quando se tem irradiações com baixo fluxo iônico ($\sim 1 \times 10^{12}$ íon/cm²s), onde normalmente os resultados experimentais são obtidos; no qual a chegada de dois íons na mesma região ocorre em intervalos de tempo de ~ 1 s, a ser comparado com um tempo de vida médio do defeito da ordem de ~ 1 μ s. Nesta aproximação a densidade média de defeitos é obtida, integrando-se a equação 3.7:

$$\langle N \rangle = \frac{\tau_j}{\sigma^2 a \tau_0} \ln \left[\frac{\sigma^2 a \tau_0}{\tau_j} N_0 \right] \quad (3.8)$$

onde τ_0 é o tempo entre a chegada de um íon, e um sucessivo na mesma região. Substituindo esta expressão na equação 3.4, e a 3.4 na equação 3.2, e assumindo que:

$$\tau_0 = \frac{1}{\phi \pi r_0^2} \quad (3.9)$$

Temos:

$$R = \frac{\Lambda \pi r_0^2}{\sigma^2} \ln \left[\frac{\sigma^2 a \tau_0}{\tau_j} N_0 \right] - V_a \quad (3.10)$$

Ambas as taxas de cristalização e amorfização são independentes da temperatura, exceto pelo termo no logaritmo (τ_j que é dependente da temperatura). Este termo que vem da recombinação de defeitos binários é o responsável pela maioria dos defeitos observados durante o IBIEC.

Por exemplo, usando a equação 3.5 na velocidade de recristalização 3.10, assume a forma:

$$R = \frac{\Lambda \pi r_0^2}{\sigma^2} \left[\ln \left(\frac{\phi_0}{\phi} \right) - \frac{E_j}{k_B T} \right] \quad (3.11)$$

onde ϕ_0 é um parâmetro constante para um mesmo íon e mesma energia de irradiação.

$$\phi_0 \equiv \frac{N_0 \sigma^2 a \nu_0}{\pi r_0^2} \exp \left[- \frac{V_a \sigma^2}{\Lambda \pi r_0^2} \right] \quad (3.12)$$

A equação 3.11 é a forma funcional dos dados de Linnros *et al.* [49] mostrados na figura 3.7, e que proporciona um excelente ajuste para os dados experimentais, e fundamenta o comportamento Arrhenius observado nas curvas do tipo $\ln(\phi) \times 1/T_R$. Na condição de nenhum movimento na interface, isto é, para $R = 0$, a equação 3.11 é satisfeita quando:

$$\ln\left(\frac{\phi_0}{\phi}\right) - \frac{E_j}{k_B T_R} = 0 \quad ; \quad \phi = \phi_0 \exp\left[-\frac{E_j}{k_B T_R}\right] \quad (3.13)$$

Portanto, a energia de ativação para o IBIEC, é a inclinação de curvas como aquelas mostradas na figura 3.7 ($E_a \sim 1.2$ eV) e que corresponde à energia de ativação para a migração dos defeitos. Duas observações devem ser feitas. A primeira diz respeito, à taxa de crescimento com o Arrhenius experimental, com uma energia de ativação de ~ 0.32 eV, observada em uma escala de temperatura limitada (abaixo da transição para a curva térmica, e acima da transição para o regime de amorfização) reveja a figura 3.4. No modelo de Jackson esta região ativada aparentemente, é simplesmente uma parte da função que representa a solução geral para a taxa de crescimento, conectando a recristalização térmica ao regime de amorfização. Portanto, não existe nenhum significado físico associado à energia de ativação “*aparente*” de 0.32 eV. A segunda observação diz respeito à natureza real do defeito postulado no presente modelo. Vacâncias e intersticiais deveriam, certamente, ser excluídos como possíveis candidatos. De fato, embora esses defeitos se aniquilem um ao outro (annealing dinâmico), a energia de migração de 0.33 eV para vacâncias e até menor para intersticiais, é muito baixa em relação ao valor experimental de 1.2 eV.

Jackson propôs como provável defeito promotor o *dangling bond*^{#11}. Ligações pendentes são defeitos estruturais no Silício amorfo que possuem a propriedade de se aniquilarem aos pares. Se movendo pela região interfacial elas devem produzir um rearranjo nas ligações quebradas e uma conseqüente recristalização. Outros defeitos com características semelhantes podem também, no entanto, ser responsáveis pelo IBIEC.

Embora o modelo de Jackson represente uma descrição detalhada para o IBIEC, dados experimentais, tais como as dependências com a orientação do substrato e

^{#11} A tradução em português mais adotada é “ligações pendentes”

dopantes dissolvidos na camada amorfa não são explicados. Priolo *et al.* [55] propuseram um modelo fenomenológico para o IBIEC, que combina o modelo de Jackson com características estruturais eletrônicas de modelos propostos para a recristalização térmica convencional. Este novo modelo estrutural descreve todos os resultados experimentais até o momento.

Capítulo 4

Oxidação térmica do Silício

O objetivo deste capítulo consiste em apresentar alguns conceitos básicos da cinética de crescimento térmico de finas camadas de SiO_2 em substrato de Silício. Uma sucinta descrição teórica do fenômeno de oxidação, bem como fatores que afetam a taxa de crescimento de óxido são brevemente apontados.

4.1 Introdução

O crescimento de camadas de Dióxido de Silício - SiO_2 , através da oxidação térmica do Si, é amplamente utilizado em processos da tecnologia planar de fabricação em microeletrônica. A principal vantagem em produzir estas camadas reside no fato de que as mesmas são isolantes elétricos de alta qualidade e relativamente livres de contaminação e defeitos, além de serem utilizadas como barreira material durante difusão de impurezas. Estas duas propriedades do SiO_2 foram fatores primordiais que levaram o Silício a tornar-se o material dominante na manufatura de circuitos integrados. Para futura optoeletrônica baseada em Silício, o uso do sistema SiO_2/Si formado por oxidação é bastante promissor, uma vez que dispositivos eletroluminescentes podem ser fabricados através da tecnologia C-MOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*) existente [56].

4.2 Processo de oxidação - cinética de crescimento

A formação de óxido nativo sobre Si ocorre em temperatura ambiente devido à exposição direta do material ao ar, podendo chegar à espessura de até 40 Å.

Entretanto, a oxidação térmica do Si pode ser facilmente ativada. Para o crescimento acelerado de camadas com maiores espessuras, o substrato de Si deve ser mantido sob alta temperatura (900 °C - 1200 °C) em ambiente oxidante, geralmente em atmosfera de O₂ seco (processo seco de oxidação) ou vapor de H₂O (processo úmido de oxidação). A oxidação térmica não permite a utilização de outros materiais como substrato para crescimento de óxido, limitando-se apenas ao Silício.

Os mecanismos de formação de SiO₂ são baseados no fato de que a espécie oxidante deve se mover durante o crescimento da camada de modo a atingir a superfície do Si. No processo de oxidação com O₂ seco, os íons de Oxigênio difundem durante o crescimento da camada de óxido. A reação química ocorre na superfície do substrato, onde uma molécula de Oxigênio O₂ resultará em uma molécula de Dióxido de Silício:



No processo úmido de oxidação, um gás inerte (Nitrogênio ou Argônio) ou o próprio Oxigênio é borbulhado através de água aquecida a 95 °C, correspondendo a uma pressão de vapor de H₂O de 640 Torr (0.842 atm). Com isso, moléculas de H₂O formarão um ambiente úmido de oxidação, sendo a reação de oxidação dada por:



Neste processo, duas moléculas de água são usadas para formar uma molécula de SiO₂. O Hidrogênio envolvido na reação difunde rapidamente durante o crescimento do óxido, deixando o sistema na superfície livre. Para ambos os casos (processo seco ou úmido) Silício é consumido na reação. Na superfície do substrato (ou numa interface SiO₂/Si pré-existente), ligações químicas entre átomos de Silício devem ser quebradas para que átomos de Oxigênio possam se alojar e formar as ligações Si-O. A cada reação é constituída uma nova interface, que desloca a interface antiga, formando um acréscimo na camada de óxido já existente, como ilustrado pictoricamente na figura 4.1. Um átomo de Si possui aproximadamente 1.18 Å de raio, enquanto uma molécula de SiO₂ possui um raio de aproximadamente 1.56 Å. Portanto, na reação química entre o Oxigênio e o Silício verifica-se uma expansão de aproximadamente 130 % no volume local, à medida que o Si é consumido durante a reação.

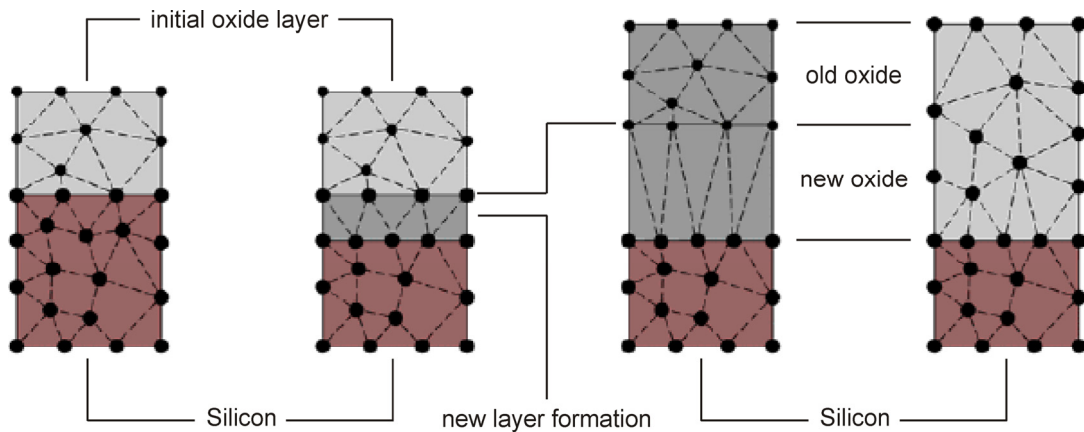


Figura 4.1. Arranjo das moléculas de Dióxido de Silício durante o crescimento.

Baseada na densidade relativa e na massa molecular do Si (28 g/mol) e do SiO₂ (60 g/mol), temos que a porção de Si consumido durante o processo de oxidação é de ~ 46%, ou seja, a camada de óxido final crescido é aproximadamente 54 % acima da superfície original do Si e 46 % abaixo desta superfície, como mostrado na figura 4.2.

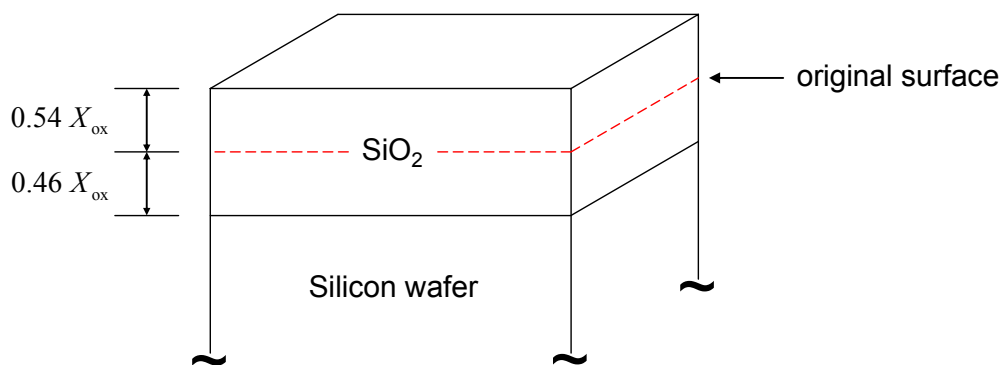


Figura 4.2. Formação de uma camada de Dióxido de Silício sobre a superfície do wafer consumindo Silício durante o crescimento da camada. O óxido expandido preenche aproximadamente 54 % acima e 46 % abaixo da superfície original do wafer. As percentagens exatas dependem da densidade do óxido.

O processo úmido de oxidação possui a vantagem de ser mais rápido do que o processo seco, devido ao vapor d'água apresentar maior solubilidade sólida no SiO₂ que o O₂ seco (3×10^{19} moléculas/cm³ para o vapor de H₂O e 5.2×10^{16} moléculas/cm³ para O₂). Entretanto, o processo de oxidação em atmosfera de vapor de H₂O pode originar a formação de grupos hidroxílicos Si-OH no interior da camada de óxido através da reação:



A presença destes grupos leva a um aumento da porosidade do óxido, enfraquecendo desta forma a rede amorfa do SiO₂. Tal característica faz com que óxidos crescidos em ambiente úmido apresentem uma densidade menor do que aqueles crescidos em ambiente seco (2.15 g/cm³ para ambiente úmido e 2.25 g/cm³ em ambiente seco) e conseqüentemente com menos qualidade [57].

4.3 Modelo para a oxidação térmica

O mecanismo básico para a formação de SiO₂ sobre Silício foi proposto por Deal e Grove [58,59] juntamente com um modelo matemático que descreve a cinética de crescimento de filmes de óxido. Três etapas envolvem a modelagem, que equaciona os fluxos das espécies oxidantes no gás, no óxido e na interface SiO₂/Si.

Para que a oxidação ocorra, Oxigênio deve chegar à interface do Silício e combinar-se com o mesmo para formar SiO₂. Como o óxido cresce, o agente oxidante deve passar através de mais e mais óxido, e como conseqüência, a taxa de crescimento diminui com o passar do tempo. O modelo para o processo de oxidação assume que o Oxigênio difunde por uma camada de óxido existente. A primeira lei de Fick da difusão estabelece que o fluxo de partículas por unidade de área J , é diretamente proporcional ao gradiente de concentração das partículas:

$$J = -D \frac{\partial N(x,t)}{\partial x} \quad (4.4)$$

onde a constante de proporcionalidade D é o coeficiente de difusão, e N é a concentração das partículas. O sinal negativo nessa expressão indica que as partículas movem-se da região de alta concentração para a região de mais baixa concentração.

Se admitirmos que o fluxo de Oxigênio que passa através do óxido (figura 4.3) é constante em qualquer lugar do óxido, ou seja, sem acúmulos de Oxigênio, o fluxo J (número de partículas/cm²s) é então dado por:

$$J = -D \frac{(N_i - N_0)}{X_0} \quad (4.5)$$

onde X_0 é a espessura do óxido em um dado tempo. N_0 e N_i são as concentrações da espécie oxidante na superfície SiO₂ e na interface SiO₂/Si.

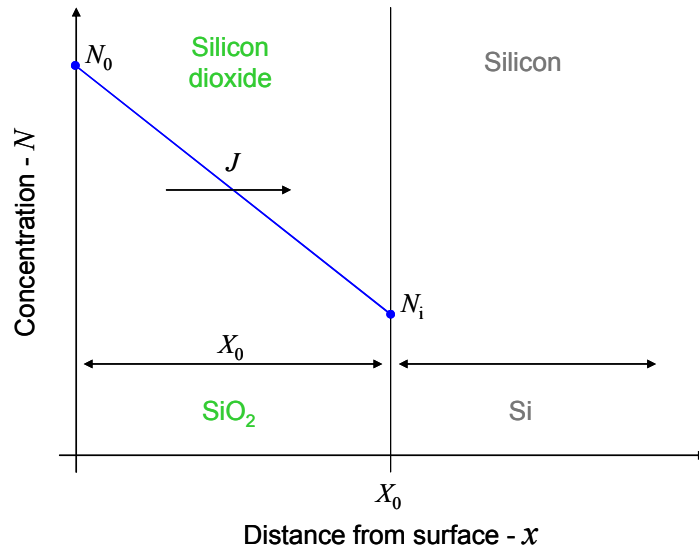


Figura 4.3. Modelo para a oxidação térmica do Silício. X_0 representa a espessura da camada de Dióxido de Silício em dado tempo t . J é o fluxo constante de Oxigênio que difunde através da camada, e N_0 e N_i são as concentrações de Oxigênio, na superfície do óxido e na interface SiO_2/Si .

Na interface SiO_2/Si , assume-se que a taxa de oxidação é proporcional à concentração da espécie oxidante, de forma que o fluxo na interface é:

$$J = k_s N_i \quad (4.6)$$

onde k_s é chamado de *constante de taxa* para a reação na interface SiO_2/Si .

Eliminando-se N_i através das equações 4.5 e 4.6, tem-se:

$$J = \frac{DN_0}{(X_0 + D/k_s)} \quad (4.7)$$

A taxa de mudança de espessura da camada de óxido com o tempo é então dada pelo fluxo oxidante, dividido pelo número de moléculas M da espécie oxidante, que são incorporadas em uma unidade de volume do óxido resultante:

$$\frac{dX_0}{dt} = \frac{J}{M} = \frac{(DN_0/M)}{(X_0 + D/k_s)} \quad (4.8)$$

Esta equação diferencial pode ser resolvida usando-se a condição de contorno $X_0(t=0) = X_i$:

$$X_i^2 + AX_i = B\tau \quad (4.9)$$

ou

$$t = \frac{X_0^2}{B} + \frac{X_0}{B/A} - \tau \quad (4.10)$$

onde $A = 2D/k_s$, $B = 2DN_0/M$, e $\tau = X_i^2/B + X_i/(B/A)$. A variável τ é o tempo para produzir X_i , o qual representa a espessura inicial do óxido no wafer (como mencionado, uma fina camada de óxido nativo é sempre presente sob o Si devido à oxidação atmosférica, ou ainda pode ser referente a uma espessura de um óxido crescido durante um processo de oxidação anterior). Resolvendo a equação 4.10 para $X_0(t)$ tem-se:

$$X_0(t) = 0.5A \left[\left\{ 1 + \frac{4B}{A^2}(t+\tau) \right\}^{1/2} - 1 \right] \quad (4.11)$$

Para tempos curtos com $(t+\tau) \ll A^2/4B$:

$$X_0(t) = \frac{B}{A}(t+\tau) \quad (4.12)$$

O crescimento do óxido é proporcional ao tempo, e a razão B/A é denominado *constante de taxa linear*. Nesta região, a taxa de crescimento é limitada pela reação na interface do Silício.

Para tempos longos com $(t+\tau) \gg A^2/4B$, $t \gg \tau$:

$$X_0(t) = \sqrt{Bt} \quad (4.13)$$

O crescimento do óxido é proporcional à raiz quadrada do tempo, e B é denominada *constante de taxa parabólica*. Nesta região, a taxa de oxidação é limitada pela difusão. A figura 4.4 mostra esquematicamente o regime linear e parabólico do crescimento de uma camada de óxido em função do tempo.

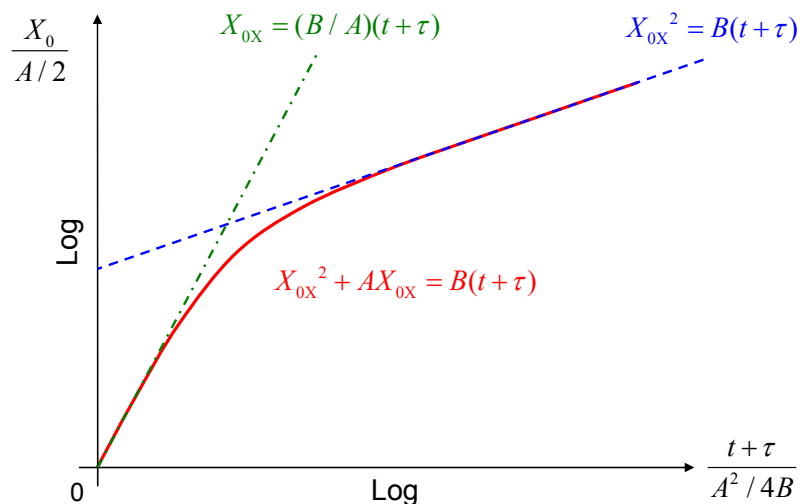


Figura 4.4. Regime linear e parabólico do crescimento de uma camada de SiO₂.

Em suma, a velocidade de reação das espécies oxidantes com o Silício é o mecanismo limitante quando o óxido ainda possui uma pequena espessura, no início da reação. Após ter decorrido certo tempo, a oxidação passa a ser restringida pela difusão das espécies oxidantes através da camada de SiO_2 , pois a concentração do gás na interface SiO_2/Si é reduzida devido ao aumento da espessura.

4.4 Fatores que influenciam a taxa de oxidação

Existe uma boa concordância experimental com esta teoria “simples” descrita. As figuras 4.5 e 4.6 mostram dados experimentais para as constantes de taxa linear e parabólica. Os dados destas constantes seguem linhas retas quando plotados em escala semi-logarítmica versus temperatura recíproca, comportamento típico de uma relação de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{E_A}{k_B T} \right] \quad (4.14)$$

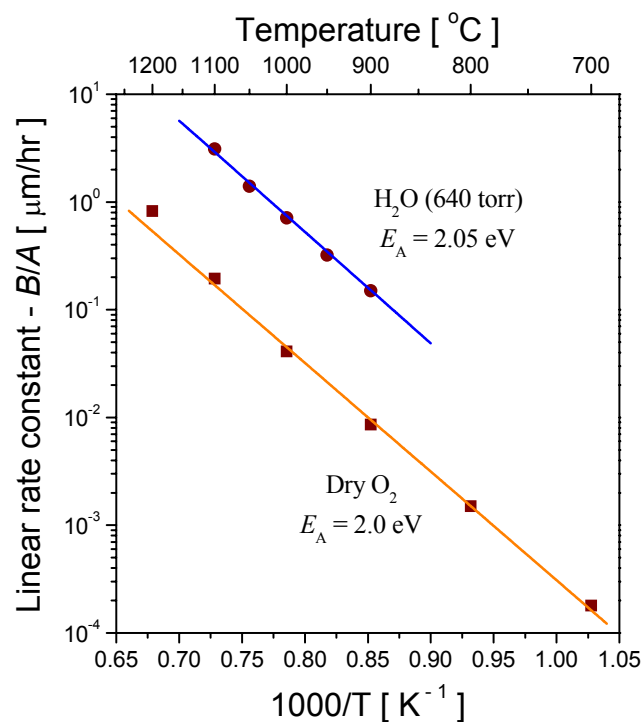


Figura 4.5. Dependência da constante de taxa linear B/A com a temperatura para oxidação térmica do Silício em H_2O pirogênico (640 torr) ou O_2 seco. Dados experimentais extraídos da referência [60] e reportados na figura.

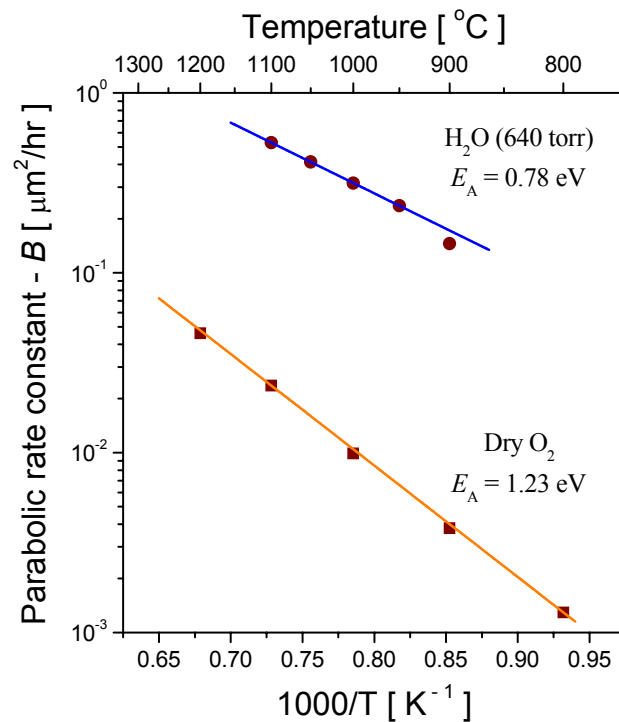


Figura 4.6. Dependência da constante de taxa parabólica B com a temperatura para oxidação térmica do Silício em H_2O pirogênico (640 torr) ou O_2 seco. Dados experimentais extraídos da referência [60] e reportados na figura.

Os valores para o coeficiente D_0 e energia de ativação E_A para oxidação seca e úmida são apresentados na tabela 4.1 abaixo.

Tabela 4. 1. Valores para o coeficiente de difusão e energia de ativação para o processo úmido e seco de oxidação.

Constante de taxa	O_2 úmido ($X_i = 0$ nm)		O_2 seco ($X_i = 25$ nm)	
	D_0	E_A	D_0	E_A
Linear (B/A)	9.7×10^7 μm/hr	2.05 eV	3.71×10^6 μm/hr	2.00 eV
Parabólica (B)	386 μm ² /hr	0.78 eV	772 μm ² /hr	1.23 eV

Para o processo úmido de oxidação, um gráfico dos dados experimentais de espessura de óxido versus tempo de oxidação é consistente com a espessura de óxido inicial de aproximadamente zero em $t = 0$. Entretanto, um gráfico similar para o processo seco de oxidação produz uma espessura de óxido inicial de 25 nm para temperaturas entre 800 °C e 1200 °C. De maneira que este valor não-zero para τ deve ser usado na equação 4.10 para cálculos de oxidação com O_2 seco. Este grande valor de X_i indica que a teoria apresentada não é totalmente correta (mas é a mais aceita e utilizada pela

comunidade científica) e a razão deste valor de X_i ainda não é bem entendido. No entanto, vários outros modelos foram propostos para explicar o comportamento complexo de crescimento de óxidos finos < 20 nm [58,61]. Um gráfico de crescimento de óxido versus tempo, calculado usando os valores da tabela 4.1, é contemplado na figura 4.7, de modo que pode-se projetar o processo de oxidação para obter-se uma camada de SiO_2 com espessura desejada. Embora a equação 4.14 indique forte dependência do crescimento do óxido com a temperatura, existem outros fatores que afetam a taxa de oxidação além do tipo de oxidação seca ou úmida: pressão, orientação cristalina ^{#12} e impurezas dopantes. Cabe ainda ressaltar que, embora o substrato empregado seja cristalino, a estrutura SiO_2 formada não possui ordenação e é considerada amorfa.

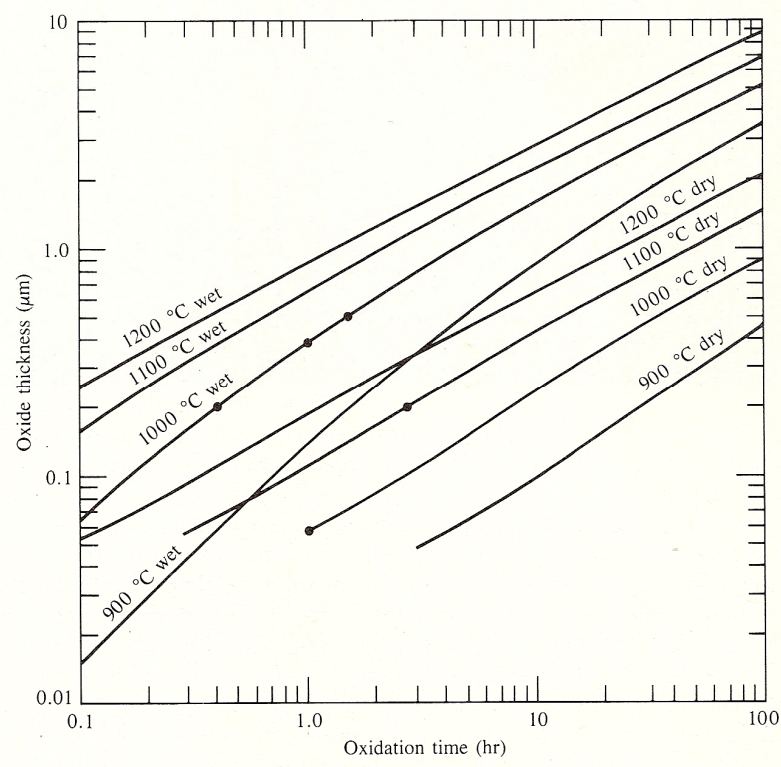


Figura 4.7. Crescimento de SiO_2 pelo processo úmido e seco de oxidação, calculados para Si $\langle 100 \rangle$ utilizando-se os dados da tabela 4.1. Figura extraída da referência [18].

^{#12} Restringimo-nos em apresentar dados e gráficos para o caso particular de oxidação térmica do Silício $\langle 100 \rangle$.

Capítulo 5

Propriedades físicas dos compostos Fe-Si

Neste capítulo descreveremos determinados aspectos das propriedades físicas do Ferro em matriz de Silício, como difusividade e solubilidade sólida. Além disso, enfatizaremos os tipos de estruturas cristalinas em que se encontram as diferentes fases do composto binário FeSi_2 e suas características principais.

5.1 Introdução

Ferro em Silício tem sido intensivamente estudado durante as últimas três décadas por experimentais e teóricos. O assunto é de interesse considerável para a indústria de semicondutores na medida em que o Fe é inevitavelmente incorporado ao Si durante o crescimento de wafers (cristais únicos) e no processamento de dispositivos eletrônicos. Como o Fe é um elemento abundante na natureza, torna-se difícil eliminá-lo completamente numa linha de produção. Portanto o nível de contaminação não intencional por Fe em wafers é geralmente maior do que outras impurezas metálicas [62]. Podemos citar como fontes de contaminação, procedimentos de limpeza e *etching*^{#13} e tratamentos térmicos em alta temperatura. Por outro lado, fontes de introdução de Fe intencionais incluem diversos tipos de procedimentos tecnológicos, tais como difusão térmica, implantação iônica e métodos de deposição.

O Fe^+ é uma espécie iônica que interage com defeitos cristalinos, como vacâncias e auto-intersticiais, além de dopantes, oxigênio e outros metais de transição. Pontos interessantes neste campo são as atividades ópticas e elétricas de variados tipos de defeitos relacionados ao Fe em matriz de Si, em particular *clusters* de Fe,

^{#13} Remoção de materiais por ataque químico altamente seletivo.

nanopartículas, precipitados e camadas enterradas de FeSi_2 . Ainda, muitas questões permanecem sem solução. Revisões sobre Fe em Si foram apresentadas por Istratov *et al.* [63,64].

5.2 Diagrama de fases de equilíbrio

O diagrama de fases do sistema Fe-Si é bastante rico em informações [65]. A figura 5.1 representa este diagrama. No lado esquerdo, formam-se os compostos Fe_3Si , Fe_2Si , Fe_5Si_3 dentre outros, além de clusters de Fe puro. No lado direito aparecem indicados os compostos binários FeSi_2 de interesse.

Fe-Si Phase Diagram

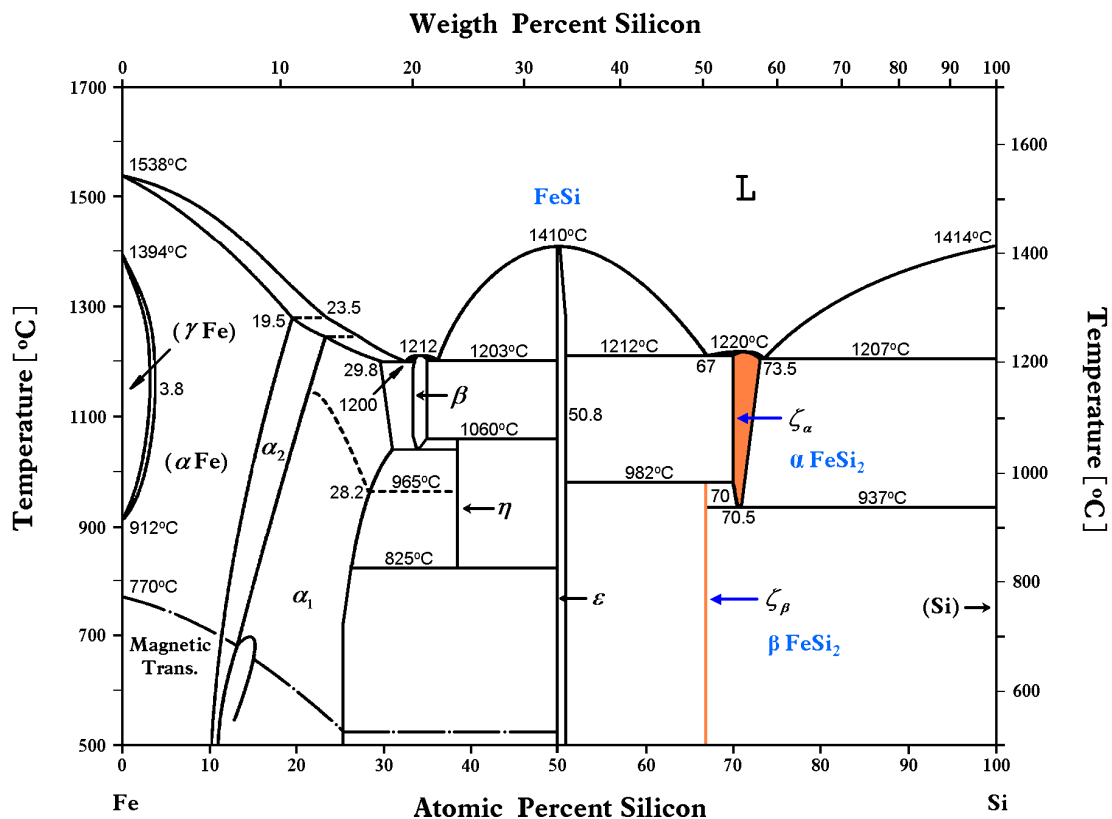


Figura 5.1. Diagrama de fase do sistema Fe-Si. Em destaque fases do composto binário FeSi_2 .

Existem duas fases estáveis do composto FeSi_2 . Uma fase de alta temperatura, denominada $\alpha\text{-FeSi}_2$, cuja temperatura de fusão é de $\sim 1220^\circ\text{C}$, e uma fase de baixa temperatura, designada de $\beta\text{-FeSi}_2$. A transição entre estas fases $\alpha \leftrightarrow \beta$ ocorre em

torno de ~ 950 °C, e existe uma estreita faixa de temperatura (937 °C - 982 °C) onde as duas fases coexistem. A fase de alta temperatura α , é uma fase não estequiométrica que se situa entre 69 at.% - 72 at.% de Si. Este desvio da concentração estequiométrica de ~ 67 at.%, é fruto da estrutura apresentar um mínimo de 13% de sítios de Fe vacantes. Já a fase de baixa temperatura β , é estequiométrica e ocorre estritamente em 67 at.% de Si. Mais recentemente, foi descoberta experimentalmente [66] uma fase metaestável, denominada de γ -FeSi₂ e que ocorre no intervalo de temperatura onde a fase β deve ser obtida. No entanto não existe uma temperatura de transição bem determinada para a transformação $\gamma \leftrightarrow \beta$, sendo que a mais alta temperatura de transição inferida experimentalmente está em torno de 650 °C.

5.3 Difusividade

Em altas temperaturas (~ 900 °C), átomos de impureza movem-se da superfície em direção ao interior da matriz de Si, via mecanismo de difusão substitucional ou intersticial. No caso de difusão substitucional, os átomos de impureza saltam de um sítio para outro sítio do retículo cristalino, e desse modo substituem átomos de Si na rede. Devem existir vacâncias (sítios adjacentes vazios), a fim de que o processo substitucional ocorra, como mostrado pictoricamente na figura 5.2 (a). Estatisticamente, certo número de vacâncias sempre irá existir e, podem também ser criadas pelo deslocamento de átomos de Si das suas posições normais na rede para espaços intersticiais vagos entre os sítios, conforme descrito na seção 2.4. Entretanto, existem espaços consideráveis entre os átomos da rede do Silício, e certos átomos de impureza se difundem pelo cristal, indo de um sítio intersticial a outro. Uma vez que este mecanismo não requer a presença de vacâncias, a difusão intersticial ocorre muito mais rapidamente que a difusão substitucional. Além do mais, existem mais posições intersticiais vazias do que vacâncias no Silício cristalino puro; portanto a probabilidade de uma migração intersticial é maior do que para uma difusão por vacâncias.

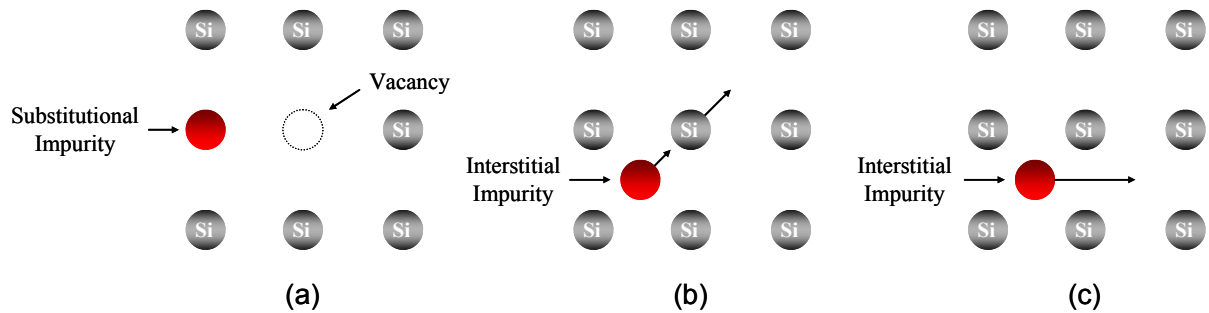


Figura 5.2. Difusão atômica numa rede bidimensional. **(a)** Difusão substitucional, na qual a impureza se move entre vacâncias da rede. **(b)** Mecanismo intersticial, na qual, o átomo de impureza substitui um átomo de Silício, e esse átomo é deslocado para um sítio intersticial. **(c)** Difusão intersticial, na qual átomos de impureza não substituem átomos da rede.

Essas migrações atômicas podem ser quantificadas por um coeficiente de difusão:

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{E_d}{k_B T}\right] \quad (5.1)$$

onde D_0 (cm^2/s) é uma constante pré-exponencial independente da temperatura, e E_d (eV/at.) é a energia de ativação para vencer a barreira potencial entre os diferentes sítios. Weber [67,68] obteve coeficientes de difusão para alguns metais de transição em Silício. Na figura 5.3 pode ser visualizado o comportamento Arrhenius da difusão térmica para metais como Níquel, Cobalto, Ferro e Cromo.

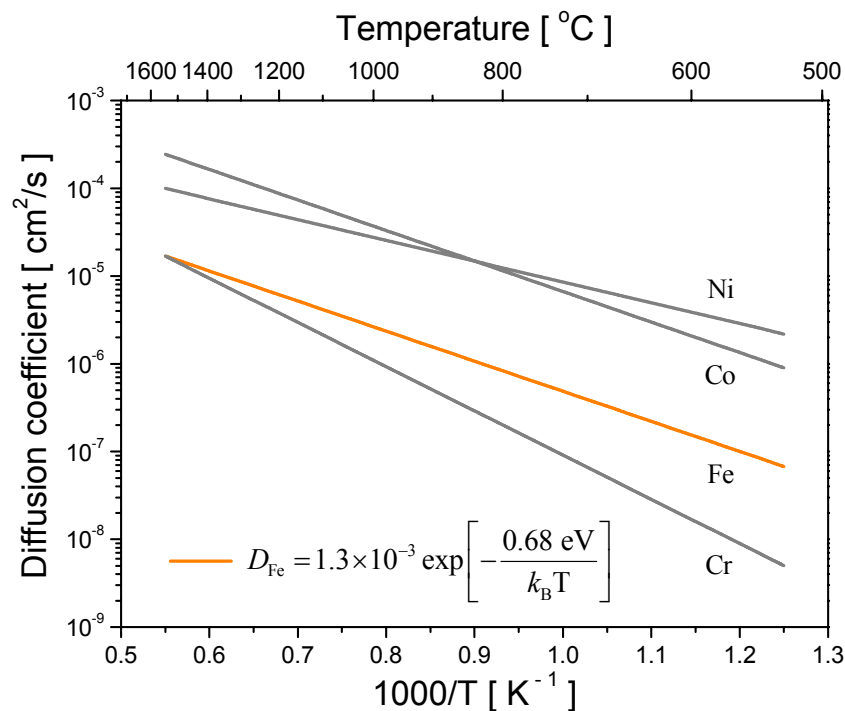


Figura 5.3. Dependência na temperatura do coeficiente de difusão para metais com estrutura eletrônica $3d$. O valor 0.68 eV corresponde à energia de ativação para a migração do Fe em Si.

A análise do Ferro enquanto uma impureza demonstrou a propriedade de grande mobilidade no Silício, que o permite ser transportado por distâncias macroscópicas durante tratamentos térmicos. A rápida difusão desse metal de transição acontece predominantemente via difusão intersticial sem aparente envolvimento de defeitos pontuais. Isto é possível, devido ao tamanho relativamente pequeno do átomo de Fe, combinado com a abertura da rede diamante do Silício, cujo sítio intersticial tetraédrico proporciona o mesmo volume de esfera rígida disponível que no sítio substitucional. Podemos verificar isto na figura 5.4.

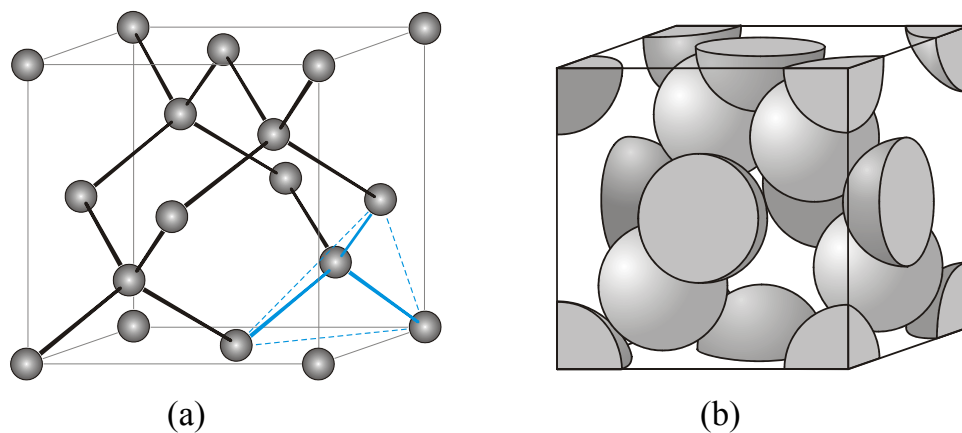


Figura 5.4. Estrutura cristalina cúbica diamante do Silício. **(a)** representação da célula unitária em esferas reduzidas e suas ligações covalentes tetraédricas. **(b)** representação da célula unitária através de esferas rígidas.

Através do Fator de Empacotamento Atômico - FEA ^{#14}, podemos estimar o volume dos sítios intersticiais numa célula unitária da rede do Silício.

$$\text{FEA} = \frac{V_{\text{esferas}}}{V_{\text{célula}}} = \frac{\left(8 \cdot \frac{4}{3} \pi (1.18 \text{ \AA})^3\right)}{(5.43 \text{ \AA})^3} \approx 0.344 \quad (5.2)$$

Este valor de 34 % é relativamente baixo. Isto indica que existem espaços vazios consideráveis para alocação de átomos intersticiais.

^{#14} FEA é a fração do volume que corresponde às esferas sólidas em uma célula unitária.

5.4 Solubilidade sólida

A uma dada temperatura, existe um limite superior para uma quantidade de impureza que pode ser absorvida pelo Silício. Weber *et al.* [67-69] investigaram valores para a concentração de Fe num intervalo de temperatura entre 900 °C e 1200 °C. Combinando medidas experimentais de Espectroscopia EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*) e NAA (*Neutron Activation Analysis*), obtiveram simultaneamente; concentração de Fe intersticial Fe_i^0 e concentração de Fe total Fe_T , respectivamente em suas amostras. Inferiram que átomos de Fe diluídos em matriz de Si ocupam preferencialmente sítios intersticiais, já que, em seus ensaios a solubilidade demonstrou ser extremamente baixa. Isto pode ser verificado na figura 5.5, onde quase na totalidade o Fe difundido é intersticial.

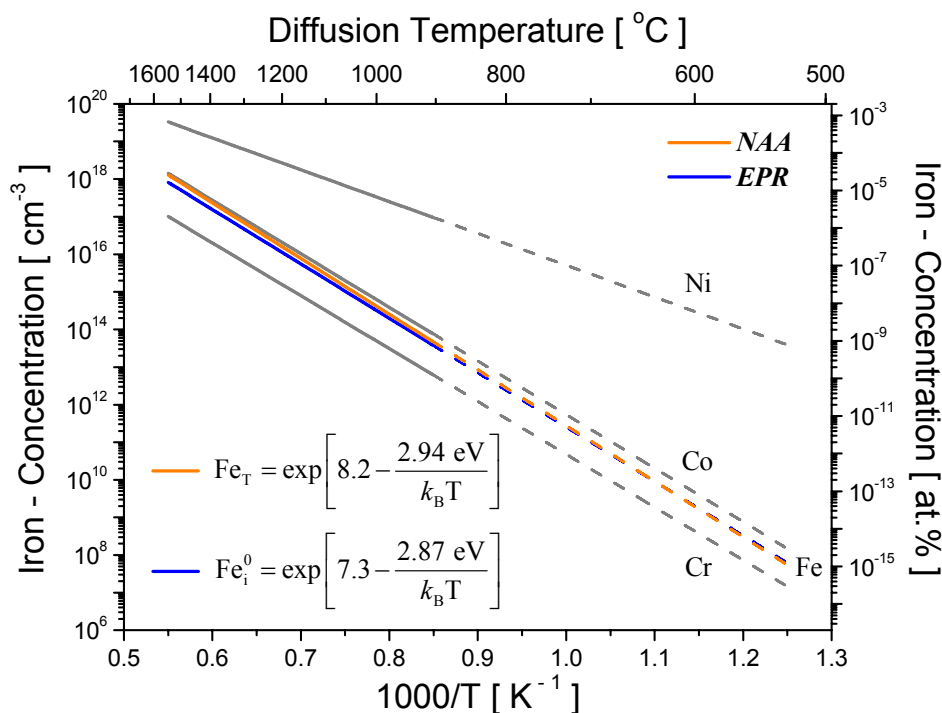


Figura 5.5. Valores experimentais para a solubilidade sólida do Fe em Si intrínseco, medido com NAA e EPR. O valor 2.87 eV é a energia de ativação para transferir um átomo de Fe diluído na matriz, para um Siliceto (e vice-versa). A curva da solubilidade de outros metais de transição, também é apresentada. As linhas sólidas correspondem à escala de temperatura onde foi feita a coleta dos dados, e as linhas pontilhadas são extrapolações.

Por conveniência, os resultados experimentais da solubilidade são geralmente parametrizados usando equações baseadas em modelos de solução aproximada.

Igualando os potenciais químicos de átomos metálicos dissolvidos intersticialmente no Si e de átomos metálicos na fase sólida do Siliceto, temos o limite de concentração de solução (como função da temperatura), que pode ser descrito, assim como o coeficiente de difusão, por uma Lei de Arrhenius:

$$[M_i]^{sol} \text{ (at. \%)} = \exp\left[\frac{\Delta G}{k_B T}\right] = \exp\left[\frac{\Delta S_{Si}^0}{k_B} - \frac{\Delta H_{Si}}{k_B T}\right] \quad (5.3)$$

onde: $[M_i]^{sol}$ é a solubilidade sólida do metal intersticial, e ΔG é a energia livre de Gibbs. O termo ΔS_{Si}^0 corresponde à variação de entropia independente da concentração, causada pela transferência de um átomo de metal do Siliceto para a solução intersticial, e ΔH_{Si} é a mudança correspondente na entalpia de formação. Assume-se que a densidade de sítios intersticiais tetraédricos na solução é igual à densidade de átomos de Silício. Os parâmetros de entropia e entalpia são tomados como independentes da temperatura. Em seus experimentos com NAA e EPR, Weber *et al.* [67-69] encontraram os seguintes valores para os parâmetros da solubilidade sólida do Fe em Si intrínseco.

Tabela 5.1. Valores para os parâmetros da solubilidade sólida do Fe em Si, obtidos por NAA e EPR.

Técnica	ΔS_{Si}^0 [k_B]	ΔH_{Si} [eV]
NAA	8.2 ± 0.5	2.94 ± 0.05
EPR	7.3 ± 0.5	2.87 ± 0.05

5.5 Características elétricas do Fe intersticial

Se um wafer dopado com Fe for resfriado rapidamente, todo o Fe será “congelado” em sítios intersticiais. Note que a concentração de Fe_i^0 em matriz de Si é de apenas $C_{Fe}(\text{at./cm}^3) \approx 1.09 \times 10^{14}$ ou $C_{Fe}(\text{at.\%}) \approx 2.2 \times 10^{-9}$ para uma temperatura de 950 °C. No entanto como o Fe_i^0 é móvel, pode difundir curtas distâncias na matriz a temperatura ambiente (seu coeficiente de difusão a 350 °C é de $\sim 4 \times 10^{-9}$ cm²/s), e rapidamente pode formar pares com aceitadores rasos, como por exemplo o Boro ^{#15}.

^{#15} A definição de níveis eletrônicos aceitadores e doadores serão introduzidos no capítulo 9.

A energia de ligação Fe-B, é a atração eletrostática entre Fe intersticial carregado positivamente e o B carregado negativamente ^{#16}. Pares Fe-B formam um nível doador raso em $(E_V + 0.1)$ eV e um nível aceitador profundo em $(E_C - 0.29)$ eV [70]. Apesar dos pares Fe-B serem estáveis a temperatura ambiente, eles podem facilmente se dissociar com recozimento a 200 °C, ou incidindo-se luz branca no wafer. As reações de formação e dissociação dos pares Fe-B, que mudam reversivamente os níveis eletrônicos associados ao Fe e sua atividade de recombinação, é a maior marca do Fe intersticial em Si. Outro ponto interessante é que a formação do par Fe-B atua como um mecanismo de aprisionamento para o íon Fe^+ e reduz significativamente o “*driving force*” para a precipitação do Fe em bulk. Todavia, estes foram os motivos principais de termos usado em nossas experiências substrato de Si tipo-*n* (dopado com Fósforo). Como no decorrente estudo, estamos interessados nas propriedades luminescentes de nanopartículas de Disiliceto de Ferro, torna-se de vital importância evitarmos: *i*) mecanismos que restrinjam a precipitação e *ii*) a formação de centros de recombinações adjacentes que possam vir a competir nas emissões radiativas intrínsecas do material.

Além dos complexos com aceitadores rasos (B, Al, Ga, In, Ti) [71-74], Fe intersticial é conhecido por formar complexos eletricamente ativos com Ouro [75], Prata, Zinco [76], Platina, Paládio [77], Enxofre [78] e Oxigênio [79]. Juntos, estes complexos formam cerca de 20 níveis de energia no gap de energia do Silício.

5.6 Estruturas cristalinas das fases do Disiliceto de Ferro

Dentre a família dos Disilicetos de metais de transição, $FeSi_2$ é o único que possui uma fase semicondutora e duas fases condutoras distintas. Como vimos no diagrama de fase binário Fe-Si, o Disiliceto de Ferro pode existir em duas fases termodinamicamente estáveis em bulk, α e β . A estrutura da fase de alta temperatura α - $FeSi_2$, pode ser visualizada na figura 5.6 (a) (nas ilustrações, os átomos de Fe estão representados pelos círculos vermelhos enquanto que os átomos de Si pelos círculos cinza).

^{#16} Em matriz de Si dopado tipo-*p* a temperatura ambiente.

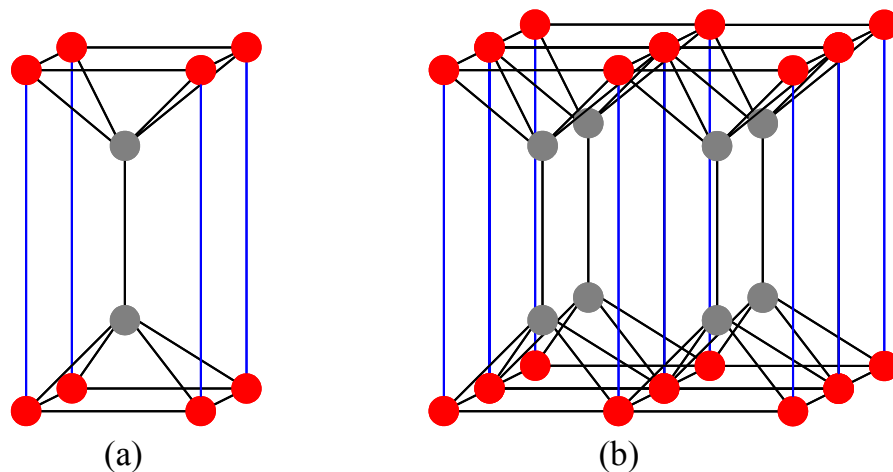


Figura 5.6. Estrutura cristalina da fase α -FeSi₂. (a) célula unitária isolada. (b) super-célula formada pelo agrupamento de quatro células unitárias.

Esta fase possui estrutura tetragonal [80], pertencente ao grupo espacial $D_{4h}^1 - P4/mmm$, com parâmetros de rede: $a = b = 2.693 \text{ \AA}$ e $c = 5.136 \text{ \AA}$. Sua célula unitária contém 3 átomos apenas, 1 átomo de Fe (nos vértices) e 2 átomos de Si (completamente no interior da célula) e apresenta um comportamento metálico com uma resistividade em temperatura ambiente de aproximadamente $250 \mu\Omega\text{cm}$ ^{#17} [81]. O desvio da concentração estequiométrica de 67 at.% é consequência de a estrutura apresentar entre 13 % e 23 % de sítios de Fe vacantes [82], o que viabiliza a sua formação numa faixa de concentrações. A figura 5.6 (b) representa uma “super-célula” formada por um conjunto de quatro células unitárias, visando facilitar futuras comparações com a estrutura da fase γ -FeSi₂. A figura 5.7 mostra uma projeção desta super-célula sobre o plano (100).

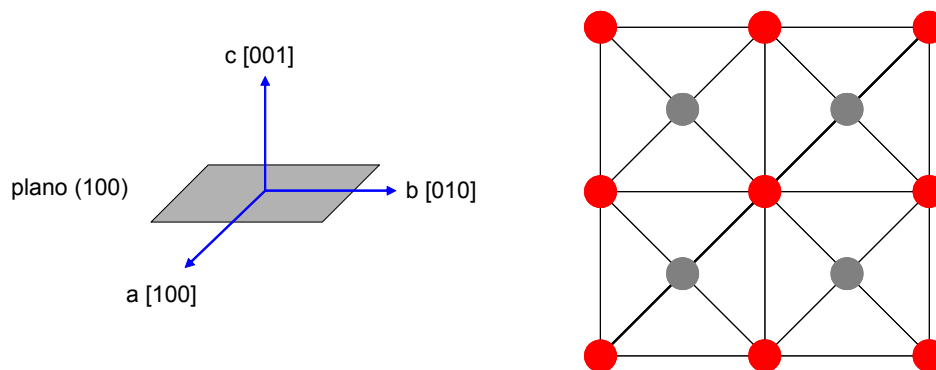


Figura 5.7. Projeção da super-célula α -FeSi₂ sobre o plano (100).

^{#17} O Fe tem $\rho = 9.8 \mu\Omega\text{cm}$, enquanto que o Si possui resistividade entre $1 \mu\Omega\text{cm}$ e $2000 \mu\Omega\text{cm}$, dependendo da dopagem.

Já a estrutura da fase β -FeSi₂ é bem mais complexa. Esta fase por sua vez, possui estrutura ortorrômbica [83], pertencente ao grupo espacial $D_{2h}^{18} - Cmca$, com parâmetros de rede: $a = 9.863 \text{ \AA}$, $b = 7.791 \text{ \AA}$ e $c = 7.833 \text{ \AA}$. Sua célula unitária contém 48 átomos (16 átomos de Fe e 32 átomos de Si), e encontra-se ilustrada na figura 5.8.

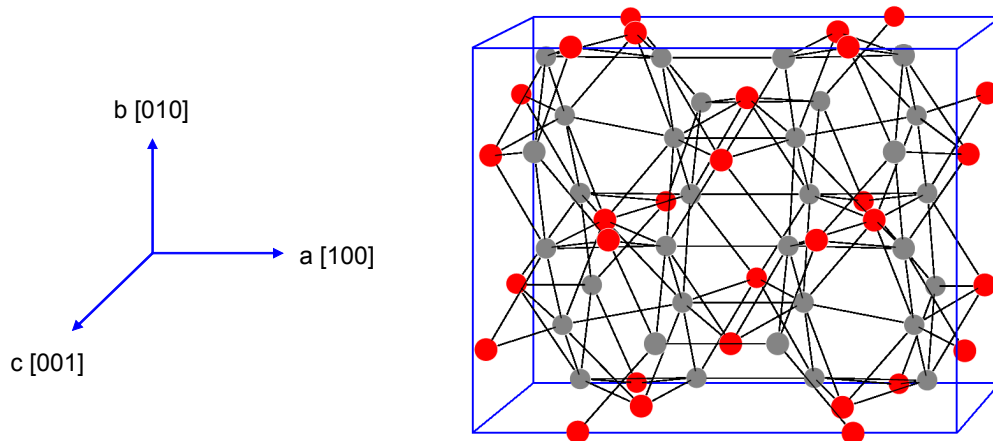


Figura 5.8. Estrutura cristalina ortorrômbica da fase β -FeSi₂.

A fase β -FeSi₂ apresenta característica semicondutora, cujo valor de energia do gap, ocasiona uma fotoresposta na região do NIR (infravermelho próximo) em aproximadamente $1.55 \mu\text{m}$ [6,9,15,84-86], um comprimento de onda relevante para comunicações por fibras ópticas. Devido a esta propriedade, assim como outros atributos materiais importantes mencionados na seção 1.3, tem sido considerado candidato potencial para futuras aplicações em dispositivos tais como, emissores de luz [8], fotodetectores [12] e fotovoltaicos [13,87].

De acordo com cálculos teóricos [15,84,88] os estados da banda de valência e de condução do β -FeSi₂, originam-se principalmente de estados Fe-*d*, e são hibridizados com estados Si-*p* e Si-*d*. Análise detalhada da estrutura de banda em torno de pontos de alta simetria, têm indicado a existência de um gap de energia quase-direto em torno de 0.8 eV [88]. No que se refere à banda de valência, foram discutidos três máximos significantes nos pontos Γ , Λ e Y ^{#18}. A força de oscilador para a transição óptica direta na aproximação de dipolo nos pontos Γ e Λ são fracos, enquanto que no ponto Y é esperada uma forte força de oscilador. Os pesos dos estados Si-*p* e Fe-*p* são

^{#18} Estes pontos referem-se a pontos críticos da zona de Brillouin.

consideravelmente aumentados neste ponto, embora o gap seja ligeiramente maior do que no ponto Λ . As diferenças de energia entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução entre os pontos Γ , Λ e Y são muito pequenos. Assim existe uma faixa de energia, em que transições diretas de fraca força de oscilador e transições indiretas se sobrepõem. Em suma, na condição de equilíbrio - bulk, β -FeSi₂ é um semicondutor de gap de energia quase-direto, com um gap indireto mínimo algumas dezenas de meV abaixo do gap direto.

Porém, tanto cálculos *ab initio* [15] quanto semiempíricos [89,90] têm indicado que a estrutura eletrônica perto do gap possui uma alta sensibilidade às posições atômicas do Fe na célula unitária, e que ainda depende fortemente dos parâmetros de rede da estrutura ortorrômbica [91]. A presença de adequados campos de deformação (que alteraria os parâmetros de rede) possibilitaria transformá-lo de indireto para direto com uma apreciável força de oscilador [91,92]. Experimentalmente, efeitos de tensão/deformação (*stress/strain*) são altamente influenciados pelos parâmetros dos processos de crescimento. De forma que detalhes experimentais tornam-se fatores determinantes na formação e controle de específicas microestruturas relacionadas a propriedades eletro-ópticas. Alguns outros trabalhos também investigaram a dependência do gap com possíveis tipos de tensionamentos e deformações, causados pelos diferentes métodos de crescimento empregados [93-95].

No entanto, existem diversos tipos de epitaxia [96-98], que revelam a possibilidade de outras fases de alta simetria, que adotam estruturas cristalinas que diferem das estruturas estáveis em bulk, serem energeticamente favoráveis - “*pseudomorfismo*”. A fase metaestável γ -FeSi₂ (mencionada na seção 5.2), é um exemplo de tal epitaxia estabilizada. Com uma estrutura cúbica CaF₂ (tipo-fluorita) [99], pertencente ao grupo espacial $O_h^5 - Fm3m$, com parâmetro de rede: $a = 5.431 \text{ \AA}$, possui caráter metálico e ordenamento ferromagnético [15]. Sua célula unitária contém 12 átomos (4 átomos de Fe e 8 átomos de Si), e pode ser visualizada na figura 5.9 (a). A figura 5.9 (b) é uma projeção da célula unitária sobre o plano (100).

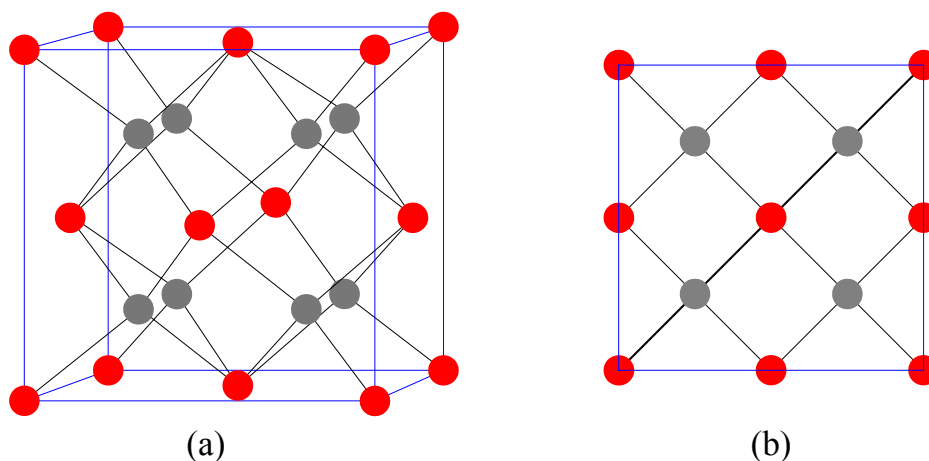


Figura 5.9. (a) Célula unitária cúbica da estrutura γ -FeSi₂. (b) projeção da célula unitária sobre o plano (100).

O parâmetro de rede desta estrutura, é muito próximo ao da estrutura diamante do Silício $a_{\text{Si}} = 5.43 \text{ \AA}$. Curiosamente, esta é a única estrutura estável em que se formam outros dois Disilicetos de metais de transição, a saber; CoSi₂ e NiSi₂. A estrutura destes é idêntica á estrutura da fase γ -FeSi₂ (trocam-se os átomos de Fe por átomos de Co e Ni). A tabela 5.2 compara os parâmetros de rede destas três estruturas.

Tabela 5.2. Parâmetros de rede de Disilicetos de metal de transição que apresentam estrutura fluorita.

Disilicetos com estrutura fluorita	
γ -FeSi ₂	5.431 Å
CoSi ₂	5.364 Å
NiSi ₂	5.416 Å

Com o auxílio das figuras 5.9 (b) e 5.7 pode-se observar ainda, a grande semelhança entre a estrutura γ -FeSi₂ e a super-célula α -FeSi₂. Apesar desta similaridade, os padrões de difração de cada estrutura apresentam diferenças notáveis, o que torna possível de distinguí-las por microscopia eletrônica de transmissão - TEM.

O interessante, é que, a estrutura ortorrômbica β e sua semicondutividade podem ser deduzidas de pequenas distorções e rotações moderadas da rede da estrutura cúbica fluorita. A instabilidade da fase fluorita resulta de uma alta densidade de estados Fe-*d* no nível de Fermi, o que provoca um efeito tipo Jahn-Teller através de uma forte interação elétron-fônon [15] e que induz a transição metal \rightarrow semicondutor. Siringhaus *et al.* [100] mostraram o relacionamento cristalográfico entre γ e β ,

indicando que β pode ser considerado como uma distorção γ . A figura 5.10 mostra esta relação.

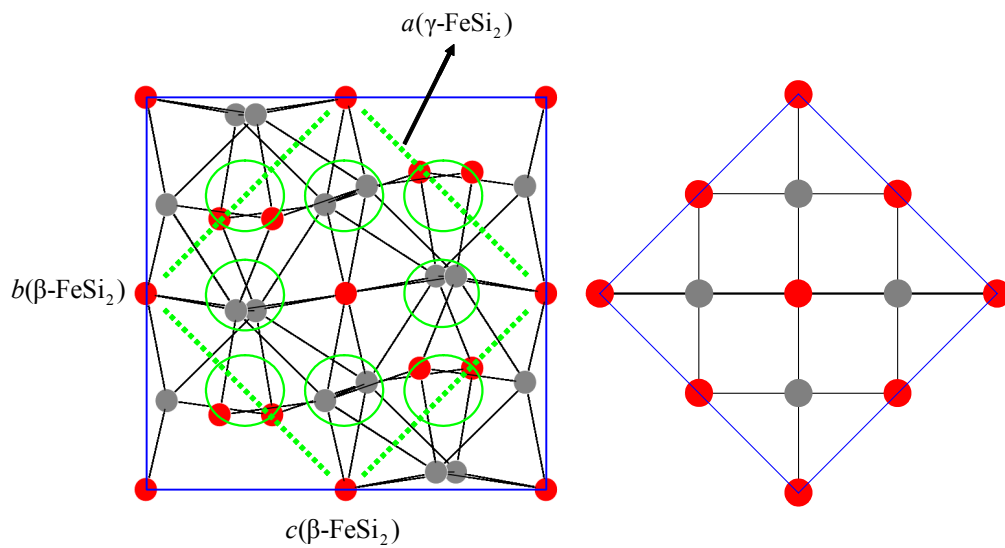


Figura 5.10. Projeção da célula unitária β sobre o plano (100). A estrutura pode ser interpretada como uma distorção da estrutura γ fluorita (linhas tracejadas).

Esta analogia entre as estruturas se resume nas seguintes relações entre os parâmetros de rede:

$$a(\beta\text{-FeSi}_2) \approx 2 \times a(\gamma\text{-FeSi}_2) \quad (5.4)$$

$$b(\beta\text{-FeSi}_2) \approx c(\beta\text{-FeSi}_2) \approx \sqrt{2} \times a(\gamma\text{-FeSi}_2) \quad (5.5)$$

Estas relações estão representadas graficamente pelas linhas tracejadas presentes na projeção da estrutura β ao longo da direção [100].

Capítulo 6

Formação de precipitados em materiais implantados

Neste capítulo abordaremos alguns fundamentos da física que governam a precipitação. Serão apresentados os principais conceitos sobre os processos de nucleação e crescimento, de nanoestruturas em Silício cristalino quando obtidas por técnicas de não equilíbrio como implantação e irradiação iônica.

6.1 Introdução

Quando uma transformação de fase ocorre perto do equilíbrio termodinâmico, a taxa da reação é dominada pelo *driving force* da transição, enquanto que, se uma transformação acontece longe do equilíbrio, a cinética dos processos atômicos envolvidos torna-se vital, a ponto de resultar na formação de estados metaestáveis que não aparecem no diagrama de fases, como é o caso da fase γ -FeSi₂. Portanto, o produto resultante da transformação e a microestrutura correspondente, é uma decorrência da termodinâmica envolvida e da cinética do processo de transição. Neste sentido, conhecer os fenômenos que envolvem a formação de nanoestruturas em uma dada matriz sólida, e como um sistema de partículas evolui em função da temperatura, são de fundamental importância para o entendimento do processo realizado por nós. Estes fenômenos, que serão discutidos brevemente, levam ao surgimento de novas propriedades, as quais são completamente distintas daquelas apresentadas pelo mesmo material em sua forma massiva.

O surgimento de um sistema de precipitados ocorre tipicamente através da nucleação, seguido do crescimento onde os precipitados ou nanopartículas crescem pela absorção do soluto contido em solução supersaturada.

6.2 Processo de nucleação

Para a descrição dos processos de nucleação, existem duas aproximações teóricas, denominadas “clássica” e “não-clássica”. A teoria de nucleação clássica trata as flutuações da concentração de soluto, tal como a formação de partículas de uma fase X dispersas em uma matriz Y. Neste modelo a interface partícula/matriz é suposta como sendo bem definida. Por outro lado, na teoria de nucleação não-clássica, os precipitados criados são tratados como uma concentração de soluto com interfaces difusas. Esse modelo leva em conta, não somente o tamanho do núcleo formado, mas também a variação de sua composição no espaço.

Considerando o regime de nucleação clássica, a criação de núcleos de uma segunda fase a partir de uma solução sólida supersaturada ^{#19}, tem como força motriz a minimização da energia livre de Gibbs total. Contudo, para que ocorra a nucleação das partículas, os átomos devem se deslocar através da matriz para formar um pequeno volume, o que resultará também na criação de uma nova interface partícula/matriz, levando a um acréscimo na energia livre do sistema. Além disso, diferenças entre as estruturas cristalinas do precipitado e da matriz também poderão causar um acréscimo na energia livre, devido à formação de campos elásticos [102].

A variação da energia livre de Gibbs total ΔG_t , associada com a formação de um núcleo de uma nova fase de volume V e interface de área A é dada por:

$$\Delta G_t = V(-\Delta G_{vol} + \Delta G_{el}) + A\Delta G_{int} \quad (6.1)$$

onde:

❖ ΔG_{vol} é a redução na energia livre de Gibbs por unidade de volume, devido à formação de um núcleo de uma nova fase.

❖ ΔG_{el} é o aumento na energia livre por unidade de volume, devido à criação de campos de tensões elásticas, ocasionados pelo *misfit* (desajuste) entre as estruturas do precipitado e da matriz.

❖ ΔG_{int} é o aumento na energia livre por unidade de área de interface, devido à existência de uma interface partícula/matriz.

^{#19} Solução supersaturada pode, por exemplo, ser formada através da implantação iônica de um determinado elemento em uma matriz [101].

O termo $A\Delta G_{int}$ (onde A é área da superfície da partícula) representa a simplificação de um caso mais geral, onde devemos considerar que diferentes planos atômicos fornecem diferentes energias de interface, de forma que a energia interfacial total é dada pela soma $\sum_i^n A_i \Delta G_{int_i}$. Uma interface coerente possui uma energia de interface menor do que uma incoerente. Além disso, a energia interfacial por área de uma interface coerente depende sensivelmente da coordenação atômica da interface [103].

Supondo que os núcleos formados são esféricos e apresentam um raio “ r ”, podemos reescrever a equação (6.1) como:

$$\Delta G_r = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_{vol} - \Delta G_{el}) + 4\pi r^2 \Delta G_{int} \quad (6.2)$$

As contribuições individuais dos termos da equação acima estão representadas na figura 6.1 abaixo.

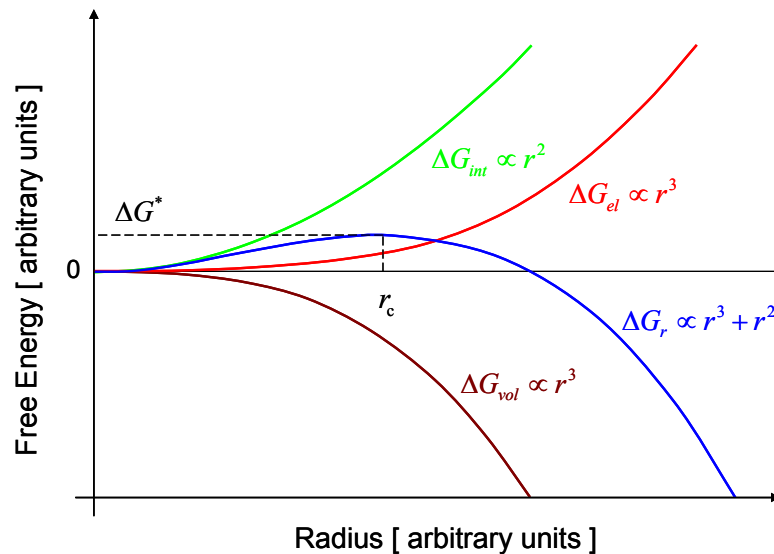


Figura 6.1. Variação da energia livre de um núcleo em função do raio r , de acordo com a equação (6.2).

Podemos observar que a variação da energia livre de um precipitado é determinada pela competição entre os termos de área (proporcional a r^2) e volume (proporcional a r^3). O termo volumétrico favorece a criação do núcleo, enquanto que o termo areal favorece a sua dissolução, sendo que a contribuição positiva de ΔG_{int} é dominante para pequenos valores de r , enquanto que ΔG_{vol} é dominante para r grande.

O valor de r onde a soma das contribuições atinge um máximo é o *raio crítico* de nucleação r_c . Se um núcleo formado possui raio menor que o raio crítico, o mesmo tende a reduzir sua energia através da redução de seu raio, terminando por se dissolver na matriz. Por outro lado, se o núcleo formado possui raio maior que r_c , a redução da energia ocorre através da absorção de soluto da matriz, o que levará ao aumento de seu raio, e conseqüentemente ao seu crescimento. O ponto de máximo da curva ΔG_r nos fornece tanto o raio crítico r_c , quanto o valor da energia de ativação ΔG^* para a formação do núcleo crítico. No equilíbrio temos, $\frac{d\Delta G_r}{dr} = 0$. Logo:

$$\frac{d\Delta G_r}{dr} = -4\pi r_c^2 (\Delta G_{vol} - \Delta G_{el}) + 8\pi r_c \Delta G_{int} = 0 \quad (6.3)$$

$$r_c = \frac{2\Delta G_{int}}{(\Delta G_{vol} - \Delta G_{el})} \quad (6.4)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi(\Delta G_{int})^3}{3(\Delta G_{vol} - \Delta G_{el})^2} \quad (6.5)$$

Abaixo de r_c formam partículas subcríticas, chamadas de embriões, que correspondem a flutuações na estrutura/composição que existem no interior da matriz sólida. A formação de um núcleo crítico depende das chances de um embrião adquirir suficiente energia térmica para superar a energia de ativação ΔG^* e alcançar seu tamanho crítico $r = r_c$.

Os termos de energia interfacial e de tensão elástica desempenham papéis fundamentais na energia livre Gibbs e são decisivos para determinar estrutura e fase do precipitado. Tanto o volume quanto a área dependem da forma e do relacionamento epitaxial precipitado/matriz. A taxa de nucleação é maximizada, quando a energia livre crítica para a nucleação é minimizada, o que implica minimizar ΔG_{int} . Repare que em superfícies, as orientações do precipitado resultante são determinadas pela razão $G_{sup} / \Delta G_{int}$, onde G_{sup} é a energia de superfície, visto que numa interface, a orientação de equilíbrio depende unicamente da energia interfacial ΔG_{int} . Conforme mostrado na figura 6.2, existe uma hierarquia para a estabilização das possíveis estruturas FeSi₂; da mais coerente para a menos coerente com a matriz de Si.

Qualitativamente, esta hierarquia corresponde à seqüência de transformações de fase $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$, baseada no tamanho dos precipitados e nas possíveis relações epitaxiais entre precipitado/matriz.

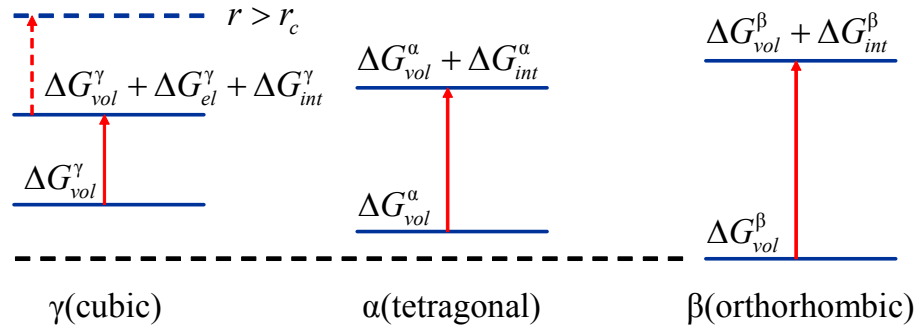


Figura 6.2. Esquema do diagrama de energia livre para possíveis fases FeSi₂, com e sem os termos de energia interfacial e de tensão elástica, mostrando como podem modificar a estabilidade relativa das fases. Quando o tamanho do precipitado é superior a um valor crítico, a energia livre muda abruptamente, o que favorece transições para fases bulk.

A energia total E_p do precipitado epitaxial é uma soma da energia total do Bulk sob pressão hidrostática E_h , e um termo dependente de tensão [104]:

$$E_p = E_h + q(c_{ij})\Gamma\Delta a^2 \quad (6.6)$$

onde: q é função das constantes elásticas do cristal c_{ij} dependente de orientação cristalina, Γ depende das propriedades do bulk, e Δa é a diferença nas constantes de rede. Há uma variação na energia livre, quando tensões na rede são suficientemente altas para induzir uma desestabilização. Tensões acrescentam um termo negativo na entalpia de formação de precipitados epitaxiais, de forma que a energia de formação e a energia livre são minimizadas quando as partículas são pequenas. Quando a concentração é aumentada, mudanças no tamanho e na forma modificam a razão área interfacial/volume, que induz alterações estruturais e conseqüentemente a transições de fase. Essa razão área interfacial/volume é tanto maior quanto menor for o precipitado. Sendo assim, a energia interfacial responde pela maior parte do balanço energético do sistema (precipitado+matriz) quando o precipitado é pequeno, mas diminui de importância à medida que o precipitado aumenta de tamanho. Em suma a energia livre interfacial é minimizada quando os precipitados encontram-se na fase γ e a energia livre volumétrica é minimizada quando a fase β é formada.

6.3 Processo de crescimento

No estágio inicial de nucleação, o volume total dos núcleos é tão pequeno que a formação e crescimento destes não têm grande influência sobre a supersaturação da matriz. Assim, o raio crítico para a nucleação, que depende do grau de supersaturação, pode ser considerado constante. Neste estágio, cada núcleo se forma individualmente, a partir do soluto dissolvido na matriz. Contudo, com o processo de criação e crescimento, ocorre a absorção do soluto dissolvido na matriz; e a supersaturação decresce. Esta diminuição na supersaturação é suficiente para suprimir o surgimento de novos centros de nucleação, enquanto os núcleos se transformam em precipitados que continuam a crescer sustentados pelo campo de soluto. Entretanto, quando este campo se reduz ainda mais, as partículas iniciam uma competição pelo soluto, através de um processo conhecido como *Ostwald ripening* [105-110], o qual ocorre via interações difusivas entre as nanopartículas, que dependem fundamentalmente das características do campo de soluto dissolvido na matriz.

Para entendermos de maneira simplificada o processo de Ostwald ripening, consideremos um sistema formado por duas partículas esféricas com raios r_1 e r_2 , embebidas em uma matriz. O sistema tentará evoluir para um estado de menor energia livre através da minimização da energia de superfície, o que significa reduzir sua área total de interface. Neste sentido, a evolução mais favorável será a do crescimento da partícula maior, através da dissolução da menor. Sendo assim, durante o processo de Ostwald ripening haverá partículas crescendo pela absorção de soluto da matriz e partículas se dissolvendo e, com isso, liberando soluto para a matriz. Se a difusão dos átomos do soluto entre as duas partículas através da matriz for mais lenta que a troca de soluto na interface partícula/matriz, o processo é controlado por difusão. Por outro lado, se o contrário ocorrer, teremos um processo controlado por reação na interface.

A figura 6.3 ilustra esquematicamente o perfil de distribuição de soluto, para os processos controlados por difusão e reação. Para um processo controlado por reação, ou seja, controlado pela interface, a difusividade é suficientemente alta de modo que o campo de soluto pode ser considerado homogêneo em toda a matriz, conforme indicado pela curva (a).

Entretanto, para um processo controlado por difusão, onde a taxa de troca na interface partícula/matriz é alta, haverá um gradiente de concentração de soluto entre as regiões próximas da partícula e as regiões mais afastadas [curva (b)]. Para esse caso, a concentração de soluto próxima à partícula pode ser estimada através do uso da equação de Gibbs-Thomson, onde a estimativa da concentração de soluto é feita nas proximidades do precipitado em função do raio de curvatura de sua interface. Já a concentração de soluto em regiões mais afastadas da partícula, pode ser descrita por uma função de campo homogêneo [106,107]. Por outro lado, se o sistema apresentar uma alta densidade de partículas, não devemos esperar a formação de um campo homogêneo, mas sim, um gradiente de concentração que depende de características locais [curva (c)], tais como a separação entre as partículas e os seus tamanhos. O surgimento de campos homogêneos ocorre apenas para casos onde a formação de partículas ocorre de forma bastante dispersa na matriz. Na maioria dos casos, entretanto, a fração de volume da fase precipitada é suficientemente alta para que interações difusivas ocorram entre uma partícula e seus primeiros vizinhos.

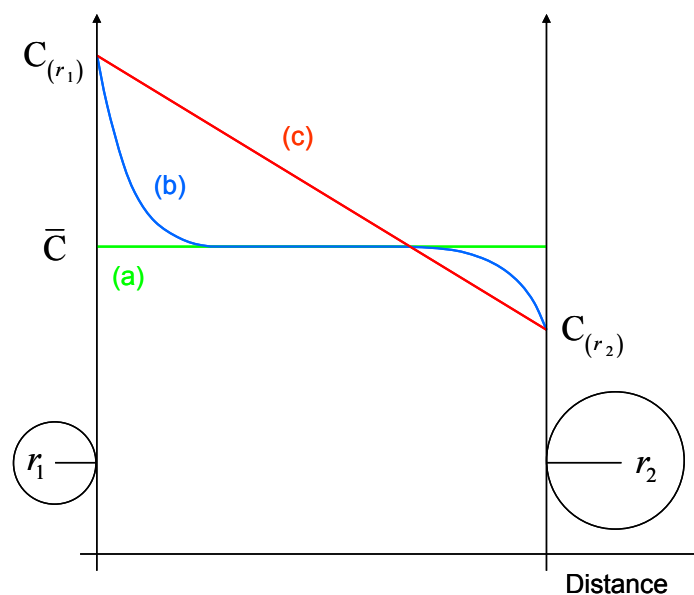


Figura 6.3. Perfis de concentração para processos controlados por: (a) reação, (b) difusão e (c) processo controlado por difusão, para um sistema com alta densidade de partículas.

6.4 Formação de precipitados

Existem, basicamente, dois nichos de procedimentos tecnológicos amplamente empregados na produção de precipitados de Siliceto:

- ❖ Métodos de deposição como: *Chemical Vapor Deposition* (CVD), *Molecular Beam Epitaxy* (MBE), e *Reactive Deposition Epitaxy* (RDE).

- ❖ Métodos de implantação e irradiação iônica como: *Ion Beam Synthesis* (IBS), *Ion beam Mixing* (IBM) e *Ion-Beam-Induced Epitaxial Crystallization* (IBIEC).

Poucos pesquisadores obtiveram sucesso na produção de precipitados pelo método de difusão térmica. Particularmente, Graff [111] observou experimentalmente que o Fe não precipita durante resfriamento em Silício livre de defeitos, e concluiu que defeitos de rede e precipitados de outra impureza, servem de local de nucleação, aumentando fortemente o processo de precipitação. Já Henley *et al.* [112] investigaram a precipitação em função da temperatura, e relataram que a precipitação máxima ocorre na faixa de temperatura de 500 °C - 600 °C, com concentrações entre 10^{11} - 10^{13} cm⁻³.

Dentre as técnicas que se utiliza de feixe de íons, IBS foi a mais explorada. Desde o primeiro sucesso de fabricação de uma camada epitaxial enterrada de Disiliceto de Cobalto [113] e a demonstração de eletroluminescência a baixa temperatura de precipitados β -FeSi₂ em uma região de junção de um diodo *p-n* convencional [8] por este método, fez com que o IBS fosse enormemente utilizado.

Este processo de não equilíbrio, consiste de 2 passos. Primeiro o metal é implantado em substrato de Si aquecido, tipicamente a 400 ± 50 °C. O aquecimento durante a implantação é essencial para prevenir a amorfização do Si (figuras 6.4 (a) e 6.4 (d)) e para imediata formação de precipitados. Nestas condições de temperatura, os defeitos pontuais (vacâncias e intersticiais) produzidos pela implantação possuem maior mobilidade, e aniquilam-se em grande parte (annealing dinâmico). Como os reatantes são intimamente mixados pelo processo, o composto é normalmente formado a temperaturas bem abaixo daquela requerida pela síntese de equilíbrio convencional. Altas doses de radiação ($> 2 \times 10^{17}$ íons/cm²) são requeridas para se produzir regiões com grandes precipitados, como mostra esquematicamente a figura 6.4 (b). Por outro

lado, baixas doses de implantação ($\sim 10^{16}$ íons/cm²) formam pequenos precipitados (figura 6.4 (e)).

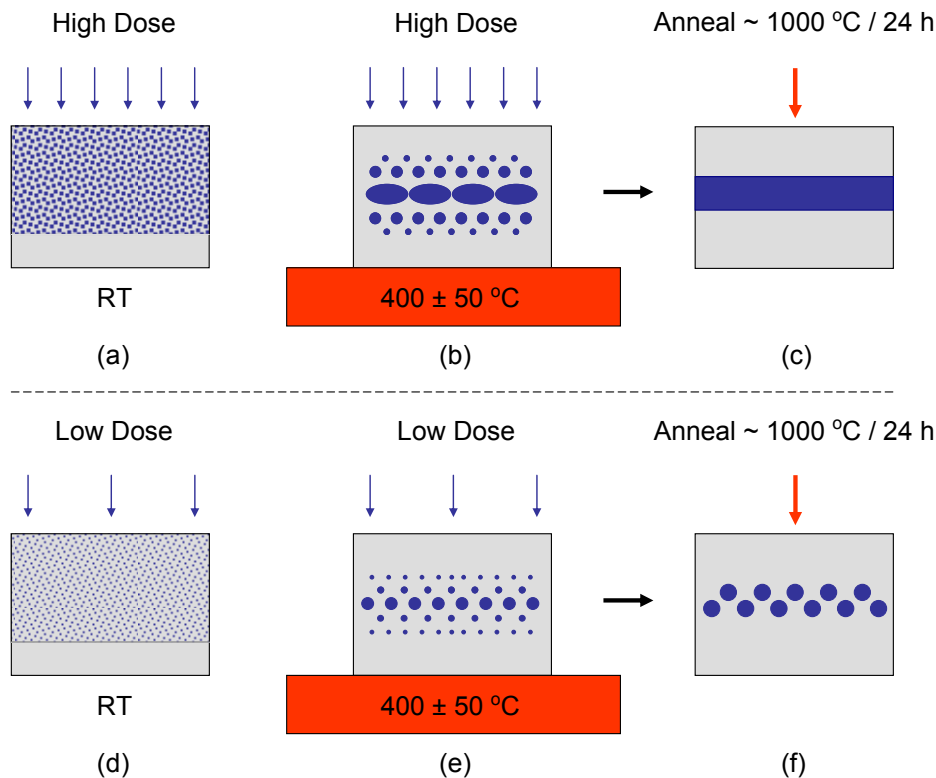


Figura 6.4. Diagrama esquemático do processo IBS. Alta dose iônica é necessária para a produção de grandes precipitados e camadas contínuas, e baixa dose para a formação de pequenos precipitados. Annealing de longa duração é indispensável para remover danos residuais devido à radiação.

O segundo passo é geralmente utilizado no caso de altas doses de radiação, quando a intenção é produzir camadas contínuas superficiais ou enterradas em Silício cristalino (figura 6.4 (c)). Devido à alta dose implantada, é necessário annealing (~ 1000 °C) de longa duração (~ 24 h), a fim de remover defeitos residuais e redistribuir a espécie implantada (silicidação), bem como para definir a camada contínua. Nas baixas doses implantadas, os tratamentos térmicos de longa duração além de promoverem a remoção de danos, induzem o crescimento dos precipitados (figura 6.4 (f)).

Nos processos IBS e IBIEC, uma implantação de íons Fe^+ em Si, leva rapidamente a uma supersaturação, por causa da baixa solubilidade sólida deste metal em matriz de Si, de acordo com o apresentado na seção 5.4. A distribuição, assim como a dimensão dos precipitados na matriz como implantada, está relacionada com o perfil da implantação. Isto pode ser visualizado pictoricamente na figura 6.5, onde os

precipitados são maiores e mais densos no máximo do perfil. Isto é essencial para a evolução de um gradiente de concentração de soluto do metal c_S de ambos os lados do perfil em direção ao centro, mas devido ao efeito Gibbs-Thomson a solubilidade sólida é maior sobre superfícies de precipitados pequenos, do que sobre superfícies de grandes. Esse efeito causa uma dependência em profundidade de c_S com um mínimo no centro do perfil. Como uma consequência de tratamentos térmicos, o crescimento de grandes precipitados ocorre preferencialmente no centro do perfil onde a concentração de soluto é maior, e também pela dissolução dos menores localizados nas caudas do perfil de implantação.

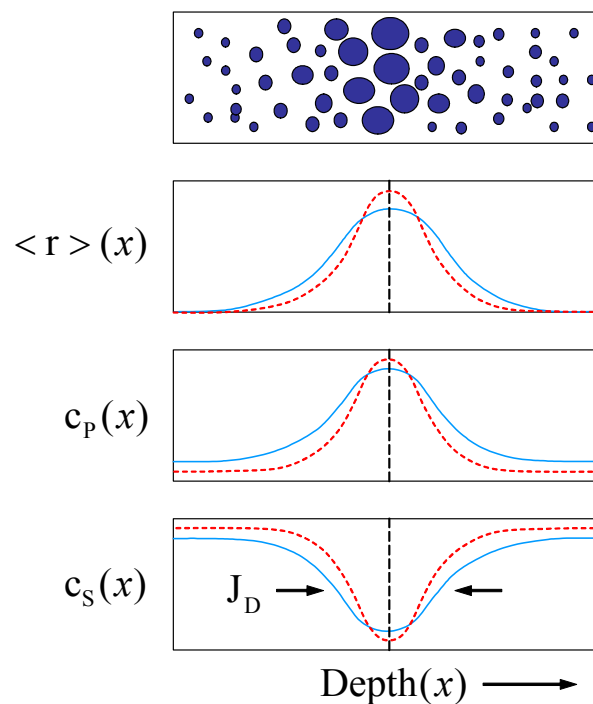


Figura 6.5. Esquema da distribuição em profundidade, de precipitados criados por uma solução supersaturada que foi obtida através do processo de implantação iônica, onde $\langle r \rangle$ denota a distribuição espacial em tamanho, c_p a concentração de precipitados e c_s a concentração em solução, antes (linhas azuis) e depois de annealing (linhas vermelhas).

Este processo inhomogêneo é impulsionado principalmente pela minimização da energia de interface ΔG_{int} [114].

No caso de uma recristalização por IBIEC, há uma reorientação de um pequeno número de ligações pendentes na interface, e na medida em que se move através do Silício amorfo, cruza um "fluxo" variável de metal, e na própria interface ocorre o fenômeno de precipitação. Após a passagem da interface a uma determinada

profundidade, a orientação do precipitado não muda mais, e transformações pseudomórficas são bloqueadas. Desta maneira, o IBIEC torna-se um processo de engenharia estrutural, como um meio de “aprisionar nanoestruturas”, devido ao congelamento cinético.

Com base no modelo de Ostwald ripening, pode ser mostrado que o fluxo de difusão J_D de átomos do soluto de ambos os lados do perfil (fig. 6.5) é proporcional ^{#20} à solubilidade sólida de equilíbrio c_e e a difusividade do soluto D [114,115].

$$J_D \propto D \cdot c_e \quad (6.7)$$

Entretanto, mostramos a difusividade e a solubilidade sólida do Fe, juntamente com a de outros metais de transição em matriz de Si, (figuras 5.3 e 5.5 do capítulo 5), e a fim de comparar a precipitação destes Silicetos, nós investigamos a taxa de crescimento determinada pelo produto $D \cdot c_e$. A figura 6.6 mostra num gráfico tipo Arrhenius este produto.

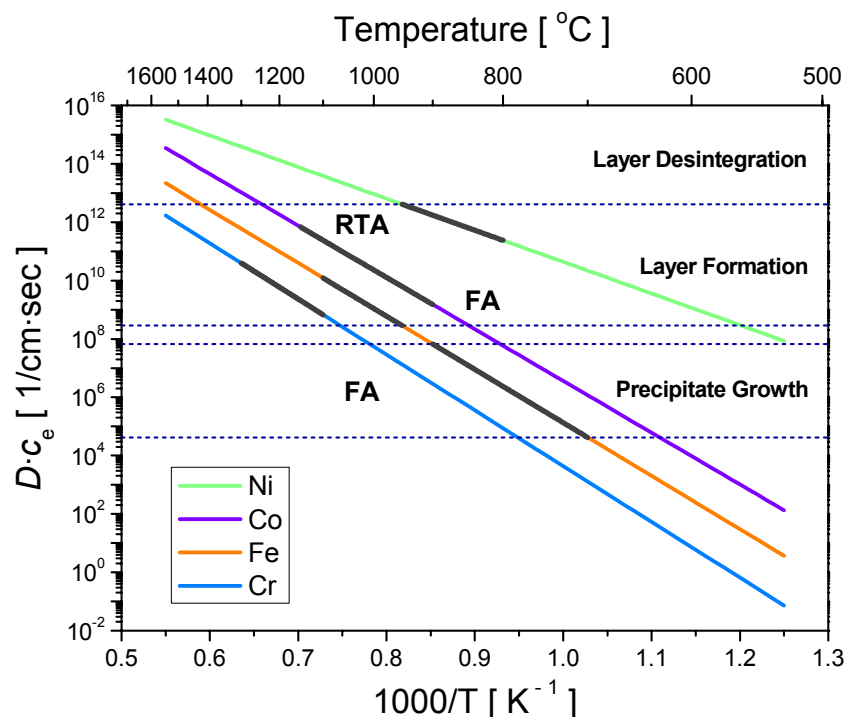


Figura 6.6. Plot de Arrhenius do produto difusividade $D \times$ solubilidade sólida de equilíbrio c_e de metais de transição em Silício. As áreas indicadas mostram as janelas de processamento para a formação de camadas contínuas e precipitados. As partes em negrito das linhas $D \cdot c_e$ mostram a região de temperatura em que os vários Disilicetos são formados por tratamento térmico.

^{#20} Esta proporcionalidade também é mantida para coalescência de precipitados [115].

Na figura, está indicado o intervalo de temperatura em que a formação de camadas contínuas tem sido observada para os vários compostos binários (janela superior). Longos tempos de FA (*Furnace Annealing*) são necessários para a produção de camadas, mas o procedimento de RTA (*Rapid Thermal Annealing*) é mais apropriado para esta intenção. Acima desta janela, a camada pode vir a desintegrar-se. Já a janela de processamento inferior exibe a escala de temperatura (700 °C - 900 °C) utilizada neste trabalho para o crescimento de precipitados, usando somente FA. As partes em negrito das linhas $D \cdot c_e$ mostram a região de temperatura em que os vários Disilicetos são formados por tratamento térmico. Devemos salientar que esta simples regra, leva em conta apenas as mais relevantes quantidades térmicas, e não considera quaisquer transições de fases ou outros efeitos mais complexos.

Capítulo 7

Espectrometria de retroespalhamento de Rutherford

Neste capítulo serão abordados os conceitos físicos que possibilitam, pela análise de um espectro de RBS, determinar quantitativamente quais são os elementos químicos presentes no alvo, e como variam suas concentrações em função da profundidade nas proximidades da superfície do alvo. Na seção final apresentaremos a técnica de canalização, que consiste em explorar a dependência das interações íon-matéria com a orientação relativa de um feixe de íons incidente numa amostra cristalina.

7.1 Introdução

Quando um feixe de íons de alta energia incide sobre um alvo sólido, a grande maioria das partículas do feixe penetra no alvo com trajetórias aproximadamente retilíneas, perdendo energia basicamente em processos inelásticos (perda de energia eletrônica). No entanto, algumas partículas do feixe passarão próximas dos núcleos atômicos sofrendo grandes modificações na direção e sua trajetória e na sua energia cinética, sendo eventualmente retroespalhadas. As experiências de análise por RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) consistem em registrar as energias das partículas que são retroespalhadas pela amostra num ângulo sólido $d\Omega$ definido pela área de um detector de partículas. A figura 7.1 apresenta o arranjo experimental típico de um experimento RBS.

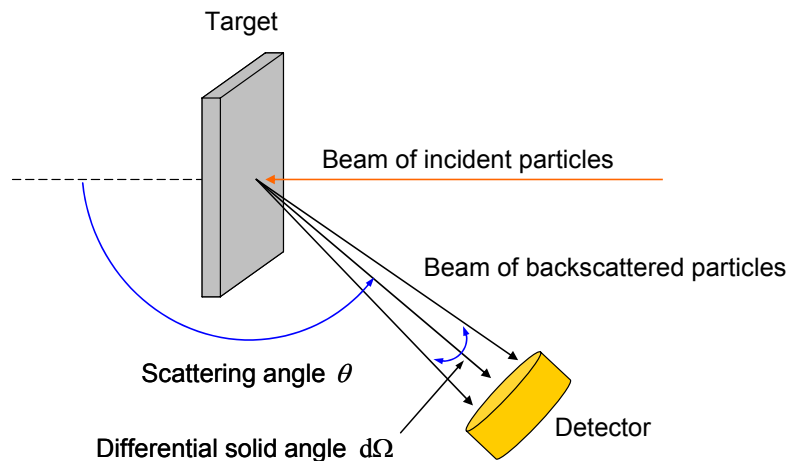


Figura 7.1. Esquema geométrico do arranjo experimental numa análise de RBS.

Os detectores de estado sólido, usualmente utilizados, produzem um sinal de tensão analógico, cuja intensidade é proporcional à energia da partícula detectada [116]. O sinal gerado pelo detector passa por um pré-amplificador e por um amplificador. O sinal amplificado é utilizado como entrada num analisador multicanal cuja função é processar e armazenar a informação proveniente do amplificador. O multicanal subdivide os canais de tensão do amplificador em grupos cujas magnitudes correspondem a certo intervalo de tensão. Cada intervalo de tensão é denominado canal. Cada canal é rotulado por um número inteiro. O canal 0 corresponde a menor energia que pode ser discriminada pelo sistema de detecção (E_{\min}). O canal 1 corresponde ao intervalo de energias entre E_{\min} e $E_{\min} + \Delta E$ onde ΔE é o intervalo de energia que corresponde a um canal. O i -ésimo canal corresponde ao intervalo de energia entre $E_{\min} + (i - 1)\Delta E$ e $E_{\min} + i\Delta E$. Tipicamente, um multicanal possui 512 ou 1024 canais. A cada canal está associada uma posição de memória que registra, quantas partículas foram detectadas com energias no intervalo correspondente. Quando uma partícula detectada produz um sinal de saída no amplificador correspondente ao intervalo de tensões de um determinado canal, o valor desta posição de memória é incrementado de uma unidade. A representação gráfica do número de contagens em cada canal como função do número do canal é o espectro de RBS.

7.2 Fator cinemático

Nas colisões que resultam em retroespalhamento, a distância de aproximação máxima entre as partículas do feixe e os núcleos atômicos do alvo, é maior que as dimensões nucleares (~ 1 Fermi = 10^{-15} m), porém menor que o raio atômico típico (~ 0.5 Å). Isto significa que a lei de força que governa estas colisões é a lei de Coulomb. Nestas condições, supondo que não ocorram reações nucleares, estas são colisões elásticas.

Quando uma partícula de massa M_1 , movendo-se com velocidade v_0 e tendo energia cinética E_0 , colide elasticamente com uma partícula de massa M_2 , o projétil emerge da colisão com energia E_1 , e alvo ganha energia E_2 . Tal situação está esquematizada na figura 7.2 abaixo.

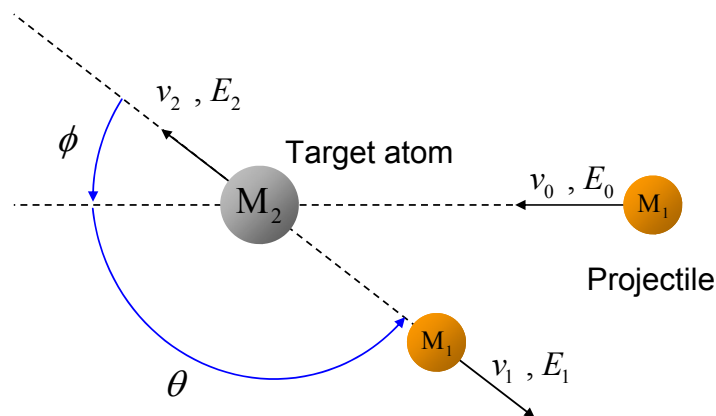


Figura 7.2. Representação esquemática de uma colisão elástica de um projétil de massa M_1 , velocidade v_0 e energia E_0 com um alvo inicialmente em repouso. Após a colisão, as velocidades e energias do projétil e do alvo são v_1, E_1 e v_2, E_2 , respectivamente. Todas as quantidades se referem ao referencial do laboratório.

Levando-se em conta a conservação de energia e de momentum na colisão, pode-se demonstrar que [117,118]:

$$E_1 = KE_0 \quad (7.1)$$

onde:

$$K(M_1, M_2, \theta) = \left[\frac{\left(1 - (M_1 / M_2)^2 \sin^2(\theta)\right)^{1/2} + (M_1 / M_2) \cos(\theta)}{1 + (M_1 + M_2)} \right]^2 \quad (7.2)$$

A constante K na equação 7.2 é denominada *fator cinemático*. Vemos que o fator K definido nas equações 7.1 e 7.2 depende das massas do projétil e do alvo, além do ângulo de espalhamento θ . Num experimento de RBS, M_1 refere-se à massa do íon que constitui o feixe analisador, e M_2 as massas dos átomos-alvo presentes na amostra.

O fator cinemático é a chave para se entender como a técnica de RBS, possui a capacidade de reconhecer as massas dos átomos presentes numa amostra. Suponha que um feixe de massa M_1 e de energia E_0 incida sobre uma amostra que contenha na superfície átomos de massa M_2 e M_3 onde $M_3 > M_2$. As equações 7.1 e 7.2 nos dizem que, para um dado ângulo de retroespalhamento, as partículas retroespalhadas pelos átomos de massa M_2 e M_3 terão energias $K_{M_2} E_0$ e $K_{M_3} E_0$ respectivamente, onde $K_{M_2} E_0 < K_{M_3} E_0$. Portanto, pode-se estabelecer a massa dos átomos presentes na amostra medindo-se a energia dos íons retroespalhados.

A possibilidade de o RBS diferenciar as massas dos átomos da amostra é determinada pela resolução em energia δE do sistema de detecção (detector + amplificadores). A resolução em energia está relacionada à capacidade do sistema de detecção em diferenciar a energia das partículas que incidem sobre o detector, e é formalmente definida como a largura a meia altura (FWHM) da resposta do sistema de detecção. Atualmente, a resolução em energia dos detectores de estado sólido está em torno de 10 keV para feixes de ^4He . O detector que utilizamos nas nossas análises possui 12 keV de resolução.

Para que a técnica de RBS consiga distinguir dois tipos de átomos cuja diferença de massas seja ΔM_2 , é necessário que a diferença ΔE_1 na energia dos feixes retroespalhados por estes átomos seja maior que δE . A resolução em energia determina, então, uma resolução em massa. Para uma dada geometria de retroespalhamento, a resolução em massa do RBS, δM_2 , é dada por:

$$\delta M_2 = \frac{\delta E}{E_0 \frac{dK}{dM_2}} \quad (7.3)$$

A resolução em massa pode, portanto, ser maximizada das seguintes maneiras:

- ❖ Aumentando-se a energia do feixe E_0 ;
- ❖ Aumentando-se a massa do projétil, o que aumenta dK / dM_2 ^{#21};
- ❖ Aumentando-se o ângulo de espalhamento θ .

7.3 Secção de choque de espalhamento

Na secção anterior comentamos que a lei de Coulomb é a lei de força que governa as colisões que resultam em retroespalhamento. Nestas condições a secção de choque para que uma partícula seja espalhada no ângulo sólido $d\Omega$ definido pelo detector (veja figura 7.1) é a secção de choque de Rutherford [25]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{C.M.} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_r \sin^2(\Theta/2)} \right]^2 \quad ; \quad E_r = \frac{E_0 M_2}{M_1 + M_2} \quad (7.4)$$

onde: E_r é a energia no referencial do centro de massa, e é a carga do elétron e Z_1 e Z_2 são os números atômicos do projétil e do alvo respectivamente. No referencial do laboratório a secção de choque de Rutherford é escrita como:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Lab} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right]^2 \frac{4(\lambda + \cos(\theta))^2}{\sin^4(\theta)\lambda} \quad ; \quad \lambda = \left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin(\theta) \right)^2 \right]^{1/2} \quad (7.5)$$

onde θ é o ângulo de espalhamento no referencial do laboratório. A equação 7.5, permite identificar algumas propriedades significativas da técnica de RBS:

- ❖ A secção de choque é proporcional a Z_1^2 , o que significa que a técnica é tanto mais sensível à detecção de um dado átomo no alvo, quanto maior for o número atômico dos átomos do feixe;
- ❖ A secção de choque é proporcional a Z_2^2 , o que significa que para um dado projétil, a sensibilidade de detecção será maior para elementos mais pesados;
- ❖ A secção de choque é inversamente proporcional ao quadrado da energia do feixe, o que significa que a sensibilidade diminui quando se aumenta a energia do feixe;

^{#21} No entanto, o aumento da massa do projétil pode piorar a resolução em energia, porque nos detectores de estado sólido a resolução diminui à medida que se aumenta a massa dos íons do feixe.

- ❖ Observando-se a figura 7.3 abaixo, que é a representação gráfica da equação 7.5, vemos que a sensibilidade diminui rapidamente quando se aumenta o ângulo θ .

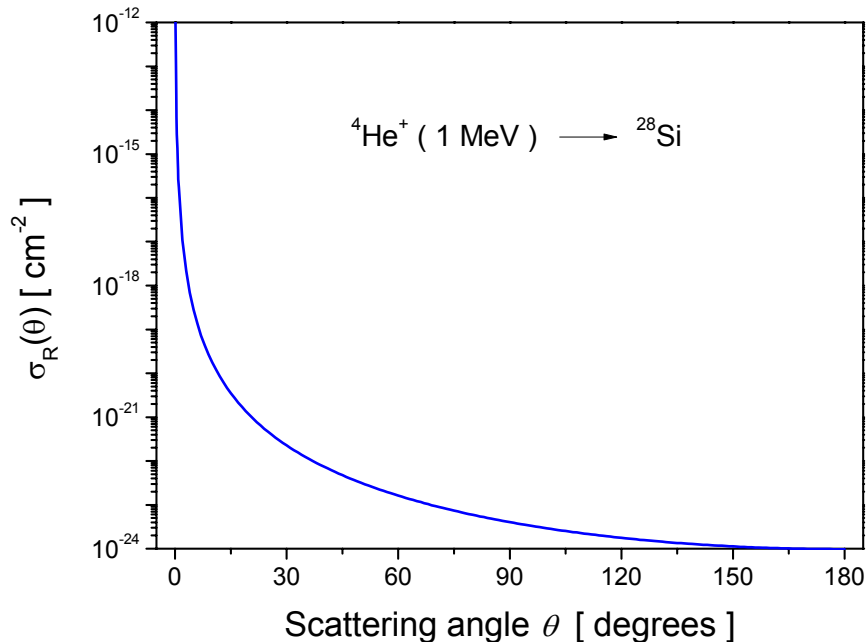


Figura 7.3. Dependência da secção de choque de Rutherford com o ângulo de retroespalhamento θ . Aqui utilizamos $Z_1 = 2$, $M_1 = 4$, $Z_2 = 14$, $M_2 = 28$ e $E_0 = 1$ MeV na equação 7.5.

Se um número total Q de partículas do feixe incidirem sobre um alvo fino de espessura t , o número dQ de partículas que serão retroespalhadas no ângulo sólido $d\Omega$ definido pelo detector é dado pela expressão:

$$dQ = QNt \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (7.6)$$

onde N é o número de átomos por unidade de volume no alvo.

A equação 7.6 nos diz, que a probabilidade de que uma partícula seja detectada é proporcional a Nt (número de átomos por unidade de área do alvo) e proporcional à secção de choque de retroespalhamento. Esta proporcionalidade permite que a técnica de RBS consiga determinar as concentrações dos diferentes tipos de átomos presentes numa amostra, desde que se consiga determinar o número de átomos do feixe que incidem sobre a amostra e o ângulo sólido compreendido pelo detector e supondo que a energia do feixe e a geometria do retroespalhamento sejam bem conhecidas.

7.4 Perda de energia

Nesta seção mostraremos como a energia das partículas retroespalhadas pode revelar em que profundidade da amostra ocorreu o retroespalhamento. A figura 7.4 representa a situação em que uma partícula de energia E_0 e massa M_1 incidente sobre uma amostra monoisotópica constituída de átomos de massa M_2 , é retroespalhada numa profundidade x .

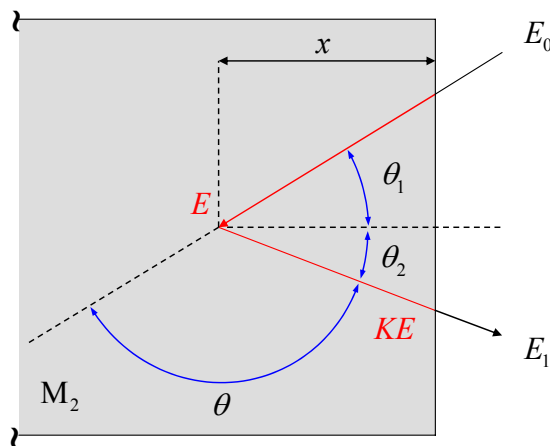


Figura 7.4. Esquema de um evento de retroespalhamento ocorrendo a uma profundidade x de uma amostra monoisotópica. Aqui, o feixe incidente, a direção de detecção e a normal da amostra são coplanares.

Podemos relacionar a energia E , que a partícula tem imediatamente antes desta ser retroespalhada, com o comprimento de trajetória de entrada $[x/\cos(\theta_1)]$ pela equação:

$$x / \cos(\theta_1) = - \int_{E_0}^E \left[\frac{dE}{dx}(E) \right]^{-1} dE \quad (7.7)$$

onde $\left[\frac{dE}{dx}(E) \right]$ é a perda de energia por unidade de comprimento percorrido pelas partículas do feixe no material da amostra.

Imediatamente após o retroespalhamento, a partícula incidente terá energia KE . De maneira análoga ao que fizemos anteriormente, podemos relacionar o comprimento da trajetória de saída com a energia da KE :

$$x / \cos(\theta_2) = - \int_{KE}^{E_1} \left[\frac{dE}{dx}(E) \right]^{-1} dE \quad (7.8)$$

onde E_1 é a energia com que a partícula retroespalhada será detectada.

Das equações 7.7 e 7.8 vemos que, para se relacionar a energia detectada E_1 com a profundidade x em que ocorreu o retroespalhamento, é necessário encontrar o valor E da energia da partícula incidente imediatamente antes de ser retroespalhada. O problema é que o valor de E não é acessível experimentalmente, enquanto que E_0 e E_1 são. Portanto, deve-se tentar relacionar x com as quantidades experimentalmente conhecidas E_0 e E_1 . Existem pelo menos duas maneiras de se conseguir isto:

- ❖ Resolvendo numericamente a equação 7.7 para determinar a correspondência entre E e x e, a seguir, resolver a equação 7.8, para relacionar x com E_1 ;
- ❖ Supondo que $\left[\frac{dE}{dx}(E) \right]$ seja constante ao longo dos caminhos de entrada e saída.

Como veremos a seguir, essa aproximação faz com que E seja eliminado das equações 7.7 e 7.8.

7.5 Fator de perda de energia

Quando se supõe que dE / dx seja constante ao longo dos percursos de entrada e saída, as equações 7.7 e 7.8 se reduzem a:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos(\theta_1)} \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{in}} \quad (7.9)$$

e

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos(\theta_2)} \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{out}} \quad (7.10)$$

respectivamente.

Eliminando-se E das equações 7.9 e 7.10, temos:

$$KE_0 - E_1 = \left[\frac{K}{\cos(\theta_1)} \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{in}} + \frac{1}{\cos(\theta_2)} \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{out}} \right] x \quad (7.11)$$

A equação 7.11 pode ser reescrita como:

$$KE_0 - E_1 = [S]x \quad (7.12)$$

onde

$$[S] = \left[\frac{K}{\cos(\theta_1)} \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{in}} + \frac{1}{\cos(\theta_2)} \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{out}} \right] \quad (7.13)$$

é o *fator de perda de energia* ou *fator S*.

Equações equivalentes podem ser dadas em termos de secção de choque de freamento ε em vez de dE / dx , onde:

$$KE_0 - E_1 = [\varepsilon]N x \quad ; \quad \varepsilon \equiv \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (7.14)$$

onde

$$[\varepsilon] = \left[\frac{K}{\cos(\theta_1)} \varepsilon_{\text{in}} + \frac{1}{\cos(\theta_2)} \varepsilon_{\text{out}} \right] \quad (7.15)$$

é o *fator de secção de choque de freamento* ou *fator ε* .

Agora, o problema de se associar uma escala de profundidade às energias detectadas se resume a calcular o fator S ou ε . Existem duas aproximações que simplificam muito o cálculo destes fatores.

Para retroespalhamentos em regiões próximas à superfície da amostra, a variação da energia das partículas do feixe no percurso de entrada é pequena. Neste caso, o cálculo dos fatores S e ε pode ser realizado avaliando a perda de energia no percurso de entrada na energia E_0 :

$$E_0 : \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{in}} = \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} = \varepsilon(E_0) \quad (7.16)$$

A perda de energia no percurso de saída é avaliada na energia KE_0 :

$$KE_0 : \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{out}} = \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0} = \varepsilon(KE_0) \quad (7.17)$$

Neste caso;

$$[S_0] = \left[\frac{K}{\cos(\theta_1)} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\cos(\theta_2)} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0} \right] \quad (7.18)$$

ou

$$[\varepsilon_0] = \left[\frac{K}{\cos(\theta_1)} \varepsilon(E_0) + \frac{1}{\cos(\theta_2)} \varepsilon(KE_0) \right] \quad (7.19)$$

Estas aproximações são denominadas *aproximação de superfície*.

7.6 Um exemplo de análise por RBS

A seguir apresentaremos um exemplo de espectro de RBS, no qual os conceitos de fator cinemático, secção de choque diferencial de espalhamento e os fatores S e ε são utilizados para sua interpretação. Na parte superior da figura 7.5 apresentamos o esquema de um experimento de RBS no qual um feixe de íons de energia E_0 incide sobre uma amostra constituída de átomos de massa M_2 . Nesta amostra também estão presentes átomos de massa $M_3 \gg M_2$, distribuídos em profundidade num perfil de concentração gaussiano, próximos a superfície.

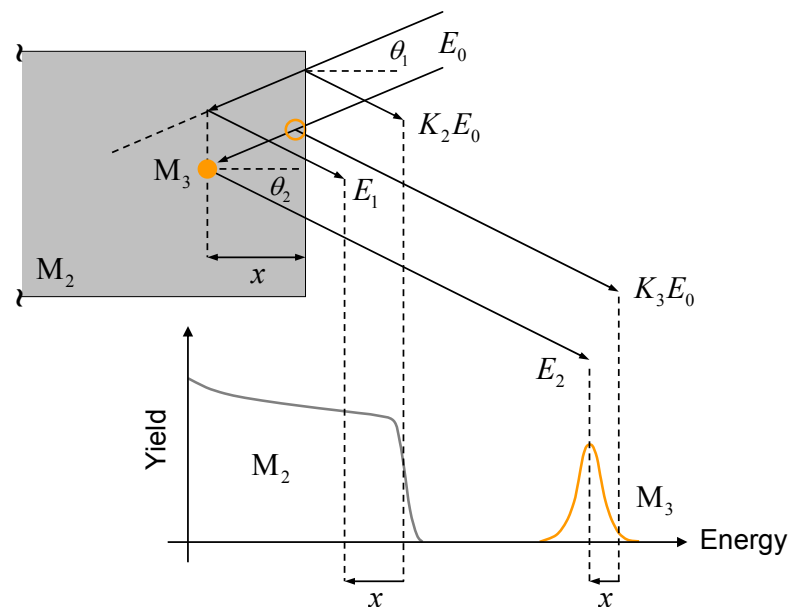


Figura 7.5. Exemplo de um espectro de RBS contendo impureza numa matriz hospedeira.

Na discussão a seguir, vamos supor que a concentração da impureza de massa M_3 é baixa o suficiente para que a perda de energia das partículas do feixe na amostra não seja alterada pela presença da impureza. A parte inferior da figura 7.5 mostra o espectro de RBS que seria obtido neste experimento. A máxima energia com que uma partícula de massa M_2 pode ser detectada (retroespalhamento na superfície) é K_2E_0 . No

caso da impureza, este valor de energia corresponde a K_3E_0 . O valor K_iE_0 é denominado *edge* do sinal das partículas de massa M_i .

Como $M_3 \gg M_2$ podemos observar que os sinais correspondentes aos dois tipos de átomos presentes na amostra se apresentam completamente separados no eixo horizontal (eixo das energias detectadas), já que $K_3E_0 \gg K_2E_0$ e as impurezas M_3 estão localizadas próximas à superfície. A figura 7.5 também indica que a diferença nos fatores cinemáticos resulta em escalas de profundidade diferentes para os dois elementos: $K_2E_0 - E_1 = [S_2]x$ e $K_3E_0 - E_2 = [S_3]x$, onde $[S_i]$ é o fator S correspondente ao átomo de massa M_i .

Outro aspecto importante, é que através da altura dos sinais provenientes do espalhamento das massas M_2 e M_3 pode-se determinar com acurácia a razão entre esses elementos pela relação [117]:

$$\frac{N_{M_3}}{N_{M_2}} = \frac{H_{M_3}}{H_{M_2}} \frac{\sigma_{M_2}(E_0) [\varepsilon_0]_{M_3}}{\sigma_{M_3}(E_0) [\varepsilon_0]_{M_2}} \quad (7.20)$$

onde N_{M_3} é a densidade atômica a ser inferida (átomos/cm³) ou concentração atômica (at.%), N_{M_2} é a densidade atômica da matriz (previamente conhecida), H_{M_2} e H_{M_3} são as alturas dos sinais dos espectros da matriz hospedeira e da impureza respectivamente.

7.7 Canalização

O fenômeno de canalização, cujos aspectos foram brevemente comentados na seção 2.3, encontra inúmeras aplicações práticas quando associado a técnicas experimentais de análise e modificação de materiais. Associado à técnica de implantação iônica, o fenômeno de canalização permite implantar íons minimizando os danos produzidos nas amostras durante a implantação. No entanto, é associado a técnicas de análise de materiais, como o RBS, que a técnica de canalização encontra seu maior campo de aplicações [119,120]. Entre as inúmeras aplicações do fenômeno de canalização como técnica de análise de materiais podemos citar; determinação da distribuição de defeitos num cristal, estudos de camadas epitaxiais, camadas

superficiais e interfaces, localização de defeitos e impurezas, e medição de danos produzidos por irradiação [120].

A figura 7.6 apresenta um exemplo de espectro de RBS obtido em geometria de canalização. A característica mais evidente do espectro é a forte diminuição do número de contagens de partículas retroespalhadas quando a amostra encontra-se orientada de modo que seus átomos apresentam-se distribuídos ao longo de planos (canalização planar), ou ao longo de mais de um plano, onde tais planos são perpendiculares entre si (canalização axial), em comparação com o espectro obtido em direção aleatória ^{#22}. Esta redução ocorre devido ao efeito de focalização do feixe dentro do canal que faz com que a probabilidade de uma colisão de retroespalhamento seja fortemente reduzida.

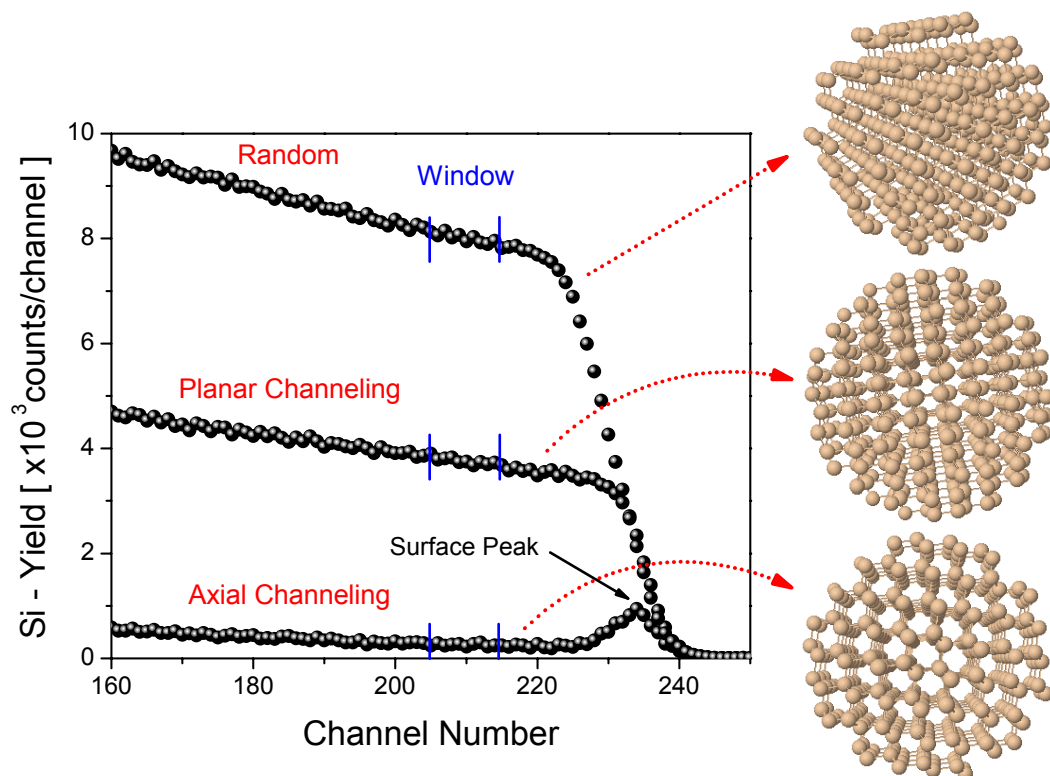


Figura 7.6. Comparação dos espectros de RBS obtidos em direção aleatória (curva superior), direção de canalização planar (curva intermediária), e em direção de canalização axial (curva inferior). Uma janela em canal é mostrada logo atrás do pico de superfície.

Outra característica bastante evidente no espectro canalizado é a presença do pico de superfície, que pode ser considerado a “impressão digital” da canalização

^{#22} Uma direção aleatória corresponde a uma orientação do alvo que resulta num espectro idêntico ao que seria obtido com uma amostra de Silício amorfo.

axial. A presença do pico de superfície se deve ao retroespalhamento do feixe pelas primeiras (de 5 a 10) camadas atômicas, onde o fluxo inicial de partículas do feixe ainda é uniforme.

Um parâmetro importante quando se trata de canalização é a fração de íons decanalizados. Este parâmetro é útil tanto na etapa de alinhamento da amostra como também para se obter distribuição de danos em função da profundidade. Essa quantidade é expressa por [117]:

$$\chi = \frac{H_c}{H_a} \quad (7.21)$$

onde H_c é a altura (número de contagens) do espectro canalizado e H_a é a altura do espectro obtido em direção aleatória. As alturas são tomadas em uma estreita janela de canal (ou energia) logo abaixo do pico de superfície, como mostrado na figura 7.6. Para feixes de ^4He com energias de cerca de 1 MeV canalizados em direções axiais do Si (virgem), o valor típico do χ é de 3 a 5 %. Portanto χ é um parâmetro que mede a qualidade cristalina de um material. Seu valor também é mais alto naqueles casos onde existe uma camada superficial amorfa sobre o substrato.

Outro parâmetro que serve para caracterizar a canalização é o semi-ângulo $\Psi_{1/2}$, que corresponde à meia largura a meia altura (HWHM) do valor da razão χ como função do ângulo de inclinação Ψ do feixe em relação à direção de canalização. Um exemplo da determinação de $\Psi_{1/2}$ é mostrado na figura 7.7. Esta figura corresponde a uma varredura angular executada em torno do eixo cristalino $\langle 100 \rangle$ do Si em temperatura ambiente. Como podemos perceber, o fenômeno de canalização acontece em uma estreita faixa angular. Neste caso exemplo $\Psi_{1/2} \approx 0.65^\circ$. Desta maneira, medidas de canalização exigem equipamentos especiais conhecidos como goniômetros que permitem rotações em torno dos três eixos ortogonais com precisão de décimos de grau.

O valor de $\Psi_{1/2}$ pode ser estimado por [120,121]:

$$\Psi_{1/2} \sim \sqrt{\frac{Z_1 Z_2}{Ed}} \quad (7.22)$$

onde Z_1 e Z_2 são os números atômicos do projétil e do alvo respectivamente, E é a energia do feixe incidente, e d é o espaçamento interatômico ao longo da direção de canalização.

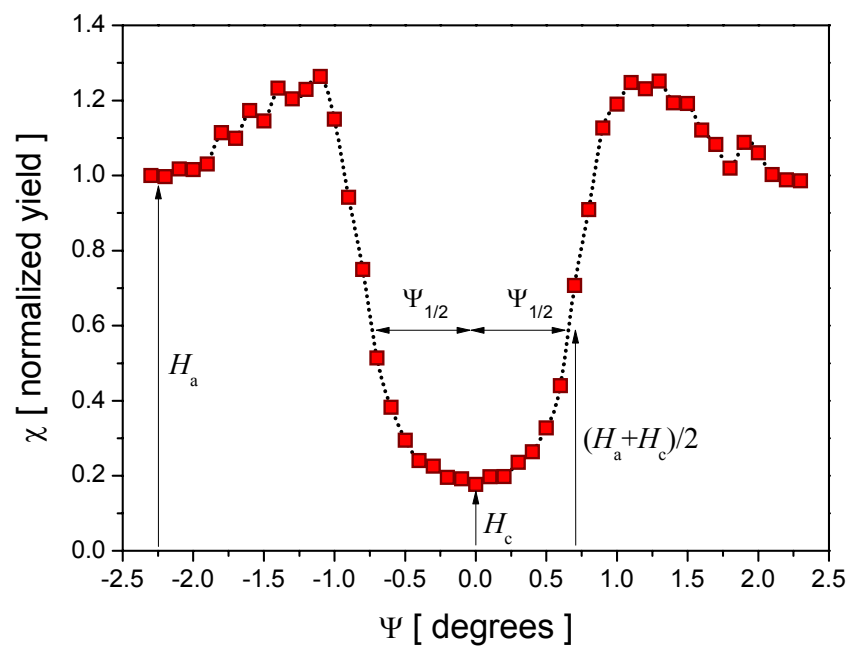


Figura 7.7. Razão χ como função do ângulo de inclinação Ψ (em graus) do feixe com relação ao eixo de canalização.

Capítulo 8

Espectroscopia de espalhamento Raman

Neste capítulo revisaremos a natureza física e a teoria da espectroscopia Raman. Serão abordados os principais processos de espalhamento de luz assim como as descrições clássica e quântica dos fenômenos envolvidos. Também serão discutidos tópicos como leis de conservação, tensor Raman e regras de seleção. Por fim, serão apresentadas algumas das potencialidades da espectroscopia Raman na caracterização de materiais.

8.1 Introdução

Espectroscopia usando radiação eletromagnética em todas as regiões de comprimentos de onda é a mais importante fonte de informação experimental para a física de átomos e moléculas. A radiação pode interagir com a matéria por processos de transmissão, reflexão, absorção ou espalhamento, e este último pode ser elástico ou inelástico. O espalhamento elástico de fótons pela matéria é chamado de espalhamento Rayleigh, enquanto o espalhamento inelástico, relatado pela primeira vez em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Vankata Raman, é denominado de espalhamento Raman.

Vejamos, em resumo, a descrição destes processos de espalhamento a nível molecular, ilustrados na figura 8.1. No espalhamento Rayleigh, a energia do fóton espalhado é igual a do fóton incidente $h\nu_f = h\nu_i$, e conseqüentemente, sem mudança alguma na frequência ^{#23}. Agora, suponhamos que a molécula se encontre em algum estado vibracional, não necessariamente o fundamental, e absorve um fóton que

^{#23} Em 1871, Rayleigh explicou as características deste fenômeno em termos da teoria clássica da radiação.

transfere parte de sua energia $h\nu_i$ para a rede na forma de um fônon de energia $h\nu_0$, que a excita para um estado intermediário (ou virtual). Imediatamente, efetua uma transição para um estado de energia mais alta que o estado inicial, emitindo (espalhando) um fóton de energia $h\nu_f$, de maneira que $h\nu_f < h\nu_i$. Por conservação de energia, a diferença $h\nu_i - h\nu_f = h\nu_{cb}$ excita a molécula para um nível de energia vibracional mais alto. Se a molécula está inicialmente em um estado vibracional excitado (o que pode acontecer, por exemplo, se a amostra está aquecida), depois de absorver e emitir um fóton, ela pode decair para um estado de energia mais baixa. Neste caso $h\nu_f > h\nu_i$, significando que alguma energia vibracional da molécula foi convertida em energia do fóton espalhado, de tal forma que $h\nu_f - h\nu_i = h\nu_{ba}$.

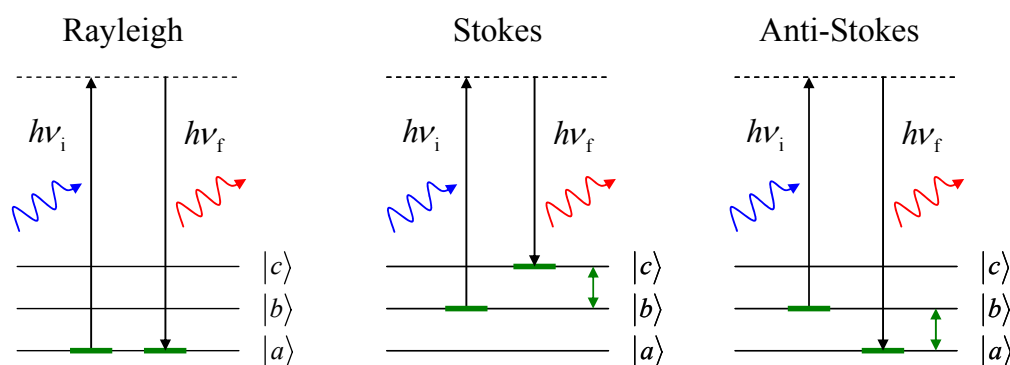


Figura 8.1. Esquema dos níveis de energia moleculares nos processos de espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e anti-Stokes.

Dependendo se o sistema perde ou ganha energia de vibração (ou de rotação), a frequência do deslocamento Raman do fóton espalhado se dá a uma energia acima e/ou abaixo, em relação à energia do fóton incidente.

$$h\nu_f = h\nu_i \pm h\nu_0 \quad (8.1)$$

O deslocamento da frequência para baixo e para cima são chamadas de Stokes e anti-Stokes, respectivamente. A intensidade do modo anti-Stokes é muito menor que a componente de Stokes, devido à menor quantidade de fônons que são absorvidos em relação à densidade de fônons que são emitidos, portanto a probabilidade de absorção é menor que a probabilidade de emissão. O efeito Raman consta de uma pequena fração, cerca de 1 em 10^{17} , dos fótons incidentes, e a observação do espalhamento em cristais torna-se difícil, pelo fato de que a seção de choque efetiva, (portanto a intensidade Raman) é muito pequena. A ordem de magnitude da seção de choque

efetiva por célula unitária é de $\sim 10^{-28} \text{ cm}^2$, e a potência de radiação espalhada que alcança o sistema de detecção é cerca de 10^{-12} Watts . Portanto, para observar o espalhamento Raman são necessárias fontes de radiação monocromáticas e detectores bastante sensíveis.

O número de fótons espalhados detectados (ou da intensidade de luz espalhada) *versus* o deslocamento Raman em torno de um comprimento de onda incidente, constitui o espectro Raman, que está associado às vibrações dos átomos da rede cristalina (fônons) e às rotações intra-moleculares e inter-moleculares. Dessa maneira dependem da simetria do cristal (arranjo geométrico) e das intensidades das interações atômicas (força das ligações químicas), que são típicas de grupos particulares de átomos com escalas de frequência de vibração bem definida. Para monocristais como o Silício, o espalhamento Raman pode variar com a geometria de espalhamento, isto é, com a direção e polarização da luz incidente e espalhada, seguidas pelas regras de seleção do tensor Raman (tensor de polarizabilidade).

8.2 Descrição clássica

Na aproximação clássica para o efeito Raman, um sólido, sob a ação do campo elétrico \vec{E}_i da onda de luz incidente, é considerado como um conjunto de átomos com vibrações harmônicas simples. Nesta aproximação, não levamos em consideração a quantização da energia vibracional. Neste caso, quando um material é colocado nesse campo elétrico \vec{E}_i , seus elétrons deslocam-se relativamente em relação ao núcleo, criando um momento de dipolo elétrico \vec{P}_i . Se considerarmos valores pequenos do campo elétrico, teremos um momento de dipolo elétrico induzido \vec{P}_i proporcional à intensidade do campo elétrico \vec{E}_i dado por:

$$\vec{P}_i = \tilde{\chi} \cdot \vec{E}_i \quad (8.2)$$

onde $\tilde{\chi}$ é o tensor de polarizabilidade (ou suscetibilidade) eletrônica do material. Este conceito de polarizabilidade é de grande importância para a teoria de espalhamento Raman, pois descreve as mudanças na suscetibilidade elétrica produzidas por uma

excitação do cristal, ou seja, a facilidade com que a nuvem eletrônica pode ser distorcida. O campo elétrico da radiação incidente pode ser escrito na forma:

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = E_0^i e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)} \hat{e}_i \quad (8.3)$$

onde \hat{e}_i define a direção de polarização da luz incidente, E_0^i é a amplitude, ω_i a frequência e \vec{k} o vetor de onda.

Considerando o caso de vibrações da rede, temos que o deslocamento atômico $u(\vec{r}, t)$, ao longo do eixo de vibração e em um determinado tempo t , é dado por:

$$u(\vec{r}, t) = u_0 e^{\pm i(\vec{q} \cdot \vec{r} + \Omega t)} \quad (8.4)$$

onde u_0 é a amplitude do deslocamento, Ω a frequência de vibração da rede e \vec{q} o seu vetor de onda.

As vibrações atômicas modificam $\vec{\chi}$ e no caso da frequência espalhada Ω ser muito menor que a frequência da luz incidente, ou seja $\Omega \ll \omega_i$, o tensor polarizabilidade $\vec{\chi}$ pode ser expandido em potências de u (deslocamento do átomo em relação ao eixo de vibração), na forma:

$$\chi(u, \omega_i) = \vec{\chi}_0(\omega_i) + \left(\frac{d\vec{\chi}}{du} \right) u + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\vec{\chi}}{du^2} \right) u^2 + \dots \quad (8.5)$$

Portanto, das equações 8.3, 8.4 e 8.5 podemos reescrever a Eq. 8.2 na forma:

$$\vec{P} = \vec{\chi}_0(\omega_i) E_0^i e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)} + \left(\frac{d\vec{\chi}}{du} \right)_0 u_0 E_0^i e^{i[(\vec{k}_i \pm \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i \pm \Omega)t]} \hat{e}_i \quad (8.6)$$

Na teoria da eletrodinâmica, um dipolo oscilando com frequência ω emitirá luz de mesma frequência e intensidade dada por:

$$I = \frac{4\omega^4}{3c^3} |\vec{P}|^2 \quad (8.7)$$

Portanto, o primeiro termo da Eq. 8.6 corresponde à refração, denominado espalhamento elástico Rayleigh, já que as frequências das radiações incidente e espalhada são idênticas, ou seja, a polarização oscila em fase com a radiação incidente. Por outro lado, o segundo termo descreve o espalhamento Raman, no qual as frequências $\omega_i \pm \Omega$ correspondem ao processo Stokes (–) e anti-Stokes (+). Em adição, a Eq. 8.6 mostra que, para o espalhamento Raman ocorrer, devemos ter:

$$\left(\frac{d\bar{\chi}}{du} \right)_0 \neq 0 \quad (8.8)$$

Se durante a vibração da rede a polarizabilidade $\bar{\chi}$ varia, dizemos que tal vibração é ativa no espectro Raman, pois a modulação da polarizabilidade $\bar{\chi}$ é a responsável pelo espalhamento Raman.

8.3 Descrição quântica

Na descrição da mecânica quântica, leva-se em conta a quantização da energia dos modos de vibração do material a ser analisado. Um quantum da radiação incidente é aniquilado e um quantum da radiação espalhada é criado. Isto ocorre com a criação (processo Stokes) ou a aniquilação (processo anti-Stokes) de uma excitação cristalina, por exemplo, fônons.

A teoria do espalhamento de luz por átomos de um único elétron [122] leva em conta as seguintes hipóteses: inicialmente assume-se que o átomo está em algum estado ligado $|a\rangle$ e o campo da radiação no estado $|n_i, n_f\rangle$, com n_i fótons de momentum $\hbar\vec{k}_i$ e polarização \hat{e}_i e n_f fótons de momentum $\hbar\vec{k}_f$ e polarização \hat{e}_f . Inicialmente, o autovetor do sistema campo-átomo é $|a, n_i, n_f\rangle$ e de energia $\epsilon_a + n_i\hbar\omega_i + n_f\hbar\omega_f$. Após o espalhamento, assume-se que o átomo está no estado $|b\rangle$ e o campo no estado $|n_i - 1, n_f + 1\rangle$, tal que a energia final seja $\epsilon_b + \hbar\omega_i(n_i - 1) + \hbar\omega_f(n_f + 1)$. A partir dessas hipóteses, a seção de choque diferencial de espalhamento Kramers-Heisenberg [122], definida como a probabilidade de transição por segundo, por número de fótons incidentes por segundo e por área, é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 (n_f + 1) \frac{\omega_f}{\omega_i} \left(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_f \right) \delta_{ab} - \frac{1}{m} \sum_I \left[\frac{(\hat{e}_i \cdot \vec{p}_{bI})(\hat{e}_f \cdot \vec{p}_{Ia})}{\epsilon_I - \epsilon_a + \hbar\omega_f} + \frac{(\hat{e}_f \cdot \vec{p}_{bI})(\hat{e}_i \cdot \vec{p}_{Ia})}{\epsilon_I - \epsilon_a - \hbar\omega_i} \right] \Bigg|_{\omega_f = \omega_i - [(\epsilon_b - \epsilon_a)/\hbar]}^2 \quad (8.9)$$

onde m e \bar{p} são a massa e o momento do elétron, respectivamente. O número de fótons n_f se refere ao espalhamento estimulado e o valor 1 ao espontâneo. O termo $|M|^2$ dá a probabilidade de se encontrar o átomo e o campo em um estado final $|b, n_i - 1, n_f + 1\rangle$. O raio clássico do elétron r_0 é dado por:

$$r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \cdot \frac{\hbar}{mc} = \frac{1}{137} \frac{\hbar}{mc} \approx 2.8 \times 10^{-15} \text{ m} \quad (8.10)$$

A equação 8.9 aplica-se a vários casos particulares, tal como para o espalhamento Raman. Neste caso, temos mudança de estado ($a \neq b$), conforme mostra a figura 8.2, e o primeiro termo da Eq. 8.9 não contribui, ou seja, $\delta_{ab} = 0$.

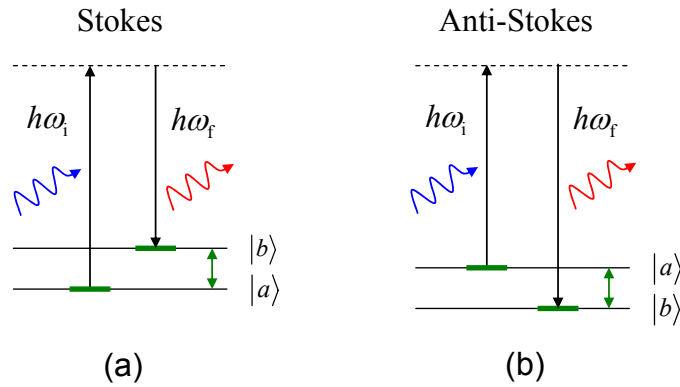


Figura 8.2. Espalhamento Raman: (a) Stokes e (b) anti-Stokes. Ambos os processos possuem mudança de estado.

No caso (a) da Fig. 8.2, no qual $\epsilon_b > \epsilon_a$, a frequência incidente é ω_i e a frequência espalhada é $\omega_s = \omega_i - (\epsilon_b - \epsilon_a)/\hbar$ e é menor que ω_i . Este tipo de espalhamento é, conforme já discutido antes, denominado de linha Stokes e sua seção de choque [Eq. 8.9], tem a seguinte forma:

$$\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{\text{Stokes}} = r_0^2 \left(\frac{\omega_s}{\omega_i} \right) (n_s + 1) |\hat{e}_s \cdot \vec{R} \cdot \hat{e}_i|^2 \quad (8.11)$$

onde \vec{R} é conhecido como “Tensor Raman” e definido por:

$$\vec{R} = \frac{1}{m} \sum_I \left[\frac{\vec{p}_{bI} \vec{p}_{Ia}}{\epsilon_I - \epsilon_a - \hbar\omega_i} + \frac{\vec{p}_{aI}^* \vec{p}_{Ib}^*}{\epsilon_I - \epsilon_a + \hbar\omega_s} \right] \quad (8.12)$$

e,

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i - (\epsilon_b - \epsilon_a) < \hbar\omega_i \quad (8.13)$$

No caso (b) da Fig. 8.2, na qual $\epsilon_a > \epsilon_b$, a frequência espalhada ω_A é maior que a frequência incidente ω_i . Este tipo de espalhamento é denominado de linha anti-Stokes e sua seção de choque é dada por:

$$\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{\text{Anti-Stokes}} = r_0^2 \left(\frac{\omega_A}{\omega_i} \right) (n_A + 1) |\hat{e}_A \cdot \vec{R} \cdot \hat{e}_i|^2 \quad (8.13)$$

onde,

$$\hbar\omega_A = \hbar\omega_i + \epsilon_a - \epsilon_b > \hbar\omega_i \quad (8.14)$$

Considerando que os momentos da Eq. 8.12 são proporcionais à frequência incidente ω_i , então, o tensor Raman \vec{R} será proporcional à ω_i^2 . Conseqüentemente, a seção de choque σ de espalhamento dos fônons, mostrado na Eq. 8.11 será proporcional à ω_i^4 .

Os fônons são caracterizados como Bósons, isto é, partículas que compartilham do mesmo estado quântico. Seus números de ocupações N são as probabilidades de que o estado de um fônons, com energia $\hbar\omega$, esteja excitado em uma temperatura T e são dados pela função de distribuição de Bose-Einstein [123]:

$$N_{\text{ph}} = \frac{1}{\exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] - 1} \quad (8.15)$$

onde, k_B é a constante de Boltzmann. A intensidade do espalhamento Stokes é proporcional a $(N + 1)$, sendo, portanto, diferente de zero quando N for zero. Por outro lado, a intensidade do espalhamento anti-Stokes é proporcional a N e desaparece em baixas temperaturas [124]. Por isso, desde baixas temperaturas até ambiente é conveniente obter os espectros Raman tomando o ramo de frequências correspondente ao processo Stokes, como é o caso do presente trabalho.

8.4 As leis de conservação

A cinemática do processo de espalhamento inelástico de luz é determinada pela conservação de energia e do momento dos fônons. As leis de conservação para o processo Raman de primeira ordem são:

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega_f \quad (8.16)$$

$$\hbar\vec{k}_s = \hbar\vec{k}_i \pm \hbar\vec{q} \quad (8.17)$$

onde $\hbar\omega_{i,s}$ e $\hbar\vec{k}_{i,s}$ são, respectivamente, as energias e os momentos dos fótons incidentes e espalhados, enquanto que $\pm \hbar\Omega_f$ e $\pm \hbar\vec{q}$ são as respectivas energias e momentos para os fônons criados (-) e aniquilados (+). A figura 8.3 mostra a configuração de espalhamento inelástico onde: (a) define o ângulo de espalhamento e (b) mostra a magnitude de \vec{k} para geometrias de espalhamento direto, ângulo reto e retroespalhamento (*backscattering*).

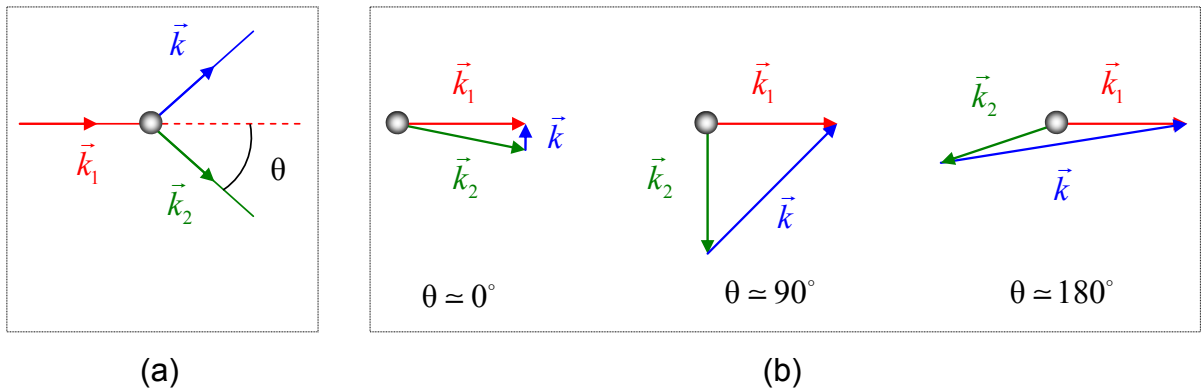


Figura 8.3. Cinemática do espalhamento inelástico de luz.

A magnitude do vetor de onda do espalhamento é determinada pela geometria de espalhamento. Como indica a Fig. 8.3, o mínimo valor de \vec{k} é obtido do espalhamento direto, com $\theta = 0^\circ$ e o máximo valor é obtido através do retroespalhamento $\theta = 180^\circ$, onde:

$$|\vec{k}_{\min}| = \left[\frac{\eta(\omega_i)\omega_i - \eta(\omega_s)\omega_s}{c} \right] \quad (8.18)$$

$$|\vec{k}_{\max}| = \left[\frac{\eta(\omega_i)\omega_i + \eta(\omega_s)\omega_s}{c} \right] \quad (8.19)$$

onde $\eta(\omega_i)$ e $\eta(\omega_s)$ são os índices de refração do cristal para a luz incidente e espalhada.

Segue-se das Eqs. 8.18 e 8.19 que para experimentos típicos de espalhamento de luz, dentro ou próximo da região espectral da luz visível, o alcance de vetores de onda do espalhamento é:

$$0 \leq \vec{k} \leq 10^6 \text{ cm}^{-1} \quad (8.20)$$

Como o momento do fóton é muito menor que o momento do fônon, espalhamento de luz de primeira ordem (isto é, excitações por um único fônon) permite estudar somente as excitações próximas ao centro da zona de Brillouin, onde $\vec{q} \approx 0$.

8.5 O tensor Raman

A polarizabilidade ou suscetibilidade eletrônica como as vezes é chamada, definida pela Eq. 8.2, é uma quantidade tensorial e suas dependências espacial e temporal com as flutuações nas suscetibilidades elétricas são dadas pela suscetibilidade elétrica de transição. Em uma descrição microscópica, a suscetibilidade elétrica de transição é proporcional aos elementos das matrizes os quais caracterizam as transições, ocorrendo aniquilação de um fóton incidente, a criação de um fóton espalhado e a criação ou destruição de um quantum de excitação elementar (fônon, plasmon, etc.). Em espalhamento de luz por excitações elementares, a suscetibilidade elétrica de transição pode ser escrita como uma expansão em série de potência das coordenadas normais dos modos, com a finalidade de obter os tensores Raman de primeira ordem ou ordem superior, conforme mostra a Eq. 8.5. Nesta equação, os coeficientes da expansão de $\chi(u, \omega_i)$ são denominados “Tensores Raman” das excitações coletivas e são dados por:

$$\vec{R} \equiv \frac{\partial \vec{\chi}}{\partial u} \quad (8.21)$$

onde u é a coordenada do modo normal e \vec{R} é um tensor Raman de 1ª ordem. Este tensor conecta o campo elétrico incidente com o espalhado, ou seja, descreve a interação fóton-fônon.

8.6 Regras de seleção

As regras de seleção consistem em alcançar as condições de simetria e geometria de espalhamento, para um dado grupo puntual ao qual o material pertence, tal que a seção eficaz de espalhamento não se anule. Como resultado da simetria imposta pelo tensor Raman, a radiação espalhada se anula para certas combinações de

polarizações de \hat{e}_i e \hat{e}_s e geometrias de espalhamento. No espalhamento, além da conservação do vetor de onda e da energia, deve ser imposta a condição de que:

$$\hat{e}_s \cdot \vec{R} \cdot \hat{e}_i \neq 0 \quad (8.22)$$

Estas “regras de seleção” servem para ditar as possíveis transições envolvidas no espalhamento Raman de acordo com as polarizações da luz incidente \hat{e}_i e espalhada \hat{e}_s . Tal condição deve ser obedecida para que o fônon seja Raman ativo e é analisada de acordo com as simetrias do tensor \vec{R} . A intensidade da radiação espalhada de uma dada banda Raman é então proporcional ao quadrado do momento de dipolo induzido e podemos expressá-la por:

$$I_s \propto |\hat{e}_s \cdot \vec{R} \cdot \hat{e}_i|^2 \quad (8.23)$$

Portanto, o espalhamento por uma excitação cristalina será observável somente se a condição da Eq. 8.22 for satisfeita ($I_s \neq 0$).

8.7 Potencialidades da espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica direta, rápida e não destrutiva para medir e identificar as propriedades dos materiais através da observação das vibrações características de moléculas ou grupos de átomos, tais como as oscilações coletivas (os fônons) no estado sólido. Variações na frequência, na intensidade, na largura à meia altura (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) e na forma da linha dos espectros Raman, nos fornecem informações importantes tais como, tensão/deformação (*stress/strain*), qualidade cristalina, pureza de fase ou composição química do material a ser analisado. Em estudos de ressonância (fenômenos os quais aparecem quando a energia do fóton incidente coincide com uma energia de transição eletrônica), o uso da espectroscopia Raman em diferentes energias de excitação, para análises de materiais, é uma poderosa ferramenta para a investigação das propriedades eletrônicas do material. Este tipo de análise permite obter informações sobre o mecanismo de interação entre estados eletrônicos e vibrônicos dentro do sólido.

Em um cristal considerado infinito (cristalino perfeito), a frequência Raman é representada por uma linha estreita centrada em ω_0 (frequência do fônon do centro da

zona de Brillouin), conforme mostra a figura 8.4 (linha tracejada). Algumas vezes, as linhas Raman de um material analisado podem ser encontradas alargadas, devido à baixa qualidade cristalina ou característica amorfa do material, ou ainda deslocadas para frequências mais altas ou mais baixas em virtude de tensão compressiva e trativa, respectivamente. O nível de tensão, por exemplo, pode ser estimado medindo-se o deslocamento da frequência do pico Raman observado. Outras vezes, conforme ilustra a figura 8.4, as linhas Raman podem ser encontradas deslocadas para frequências mais baixas, alargadas, assimétricas e mais fracas, devido a efeitos de tamanhos muito pequenos de partículas (grãos ou clusters), geralmente presentes em materiais microcristalinos, onde o tamanho de cristais torna-se finito.

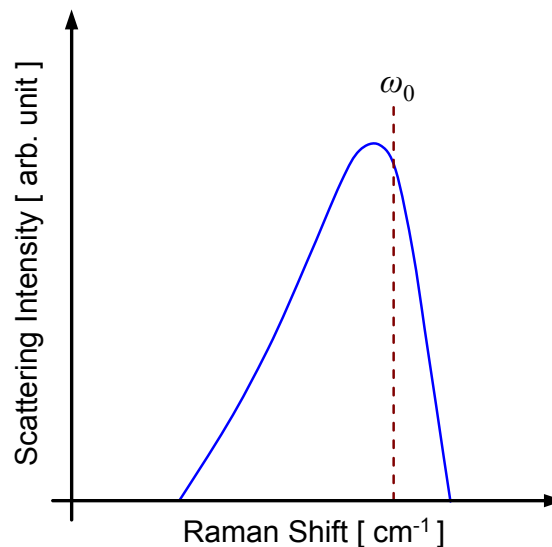


Figura 8.4. Espectro Raman pictórico de um material microcristalino hipotético, onde ω_0 é a frequência Raman do centro da zona de Brillouin, representada por uma linha estreita, de um material cristalino perfeito (material considerado infinito).

Capítulo 9

Espectroscopia de Fotoluminescência

Neste capítulo, alguns conceitos fundamentais sobre espectroscopia de fotoluminescência serão apresentados, de modo a fornecer embasamento suficiente para posterior análise e discussão dos resultados. Dessa maneira, encontram-se a seguir, tópicos como modelo de estrutura de bandas, teoria de éxcitons, influência de impurezas e tipos de processos de recombinação em semicondutores.

9.1 Introdução

Estudos de caracterização de materiais semicondutores comumente citam resultados de difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão, medidas de Hall, absorvância e de fotoluminescência. Cada uma dessas técnicas é útil na determinação de aspectos específicos relacionados ao material, mas nenhuma delas é capaz isoladamente, de caracterizar todas as propriedades relevantes do semicondutor. A espectroscopia de Fotoluminescência (PL - *Photoluminescence*) é uma importante ferramenta utilizada para o estudo e caracterização dos processos ópticos dinâmicos que ocorrem em materiais semicondutores. Para compreender a potencialidade da técnica, iremos brevemente revisar conceitos físicos básicos dos processos de recombinação.

A emissão radiativa de fótons é em alguns casos, o inverso da absorção de fótons. No processo de emissão, um elétron ocupando um estado de mais alta energia, faz uma transição quantizada (isto é, discreta) para um estado vazio de menor energia. Para uma transição radiativa, a diferença de energia entre estes dois estados é emitida como radiação eletromagnética - fótons, enquanto que para transições não-radiativas,

esta diferença de energia é emitida na forma de calor - fônons (esta recombinação é um processo de não-equilíbrio dado que a energia precisa ser conservada). Considerando, por simplificação, somente transições radiativas, a regra de ouro de Fermi estabelece que a taxa de radiação é determinada pelo produto dos estados vazios de mais baixa energia (densidade final de estados) e a densidade de portadores nos estados de mais alta energia. Isto é similar à taxa de absorção. Entretanto, existem algumas diferenças importantes entre a absorção e emissão neste quadro simplista. Primeiro, a absorção é comumente descrita pelo caminho livre médio do decaimento de fótons (lei de Beer), enquanto a emissão é expressa como a taxa de geração de fótons por unidade de volume. Segundo, a absorção pode envolver todos os estados no semicondutor, tipicamente resultando em um espectro largo. Processos de emissão somente ocorrem entre uma banda estreita de estados ocupados por elétrons termalizados e uma banda estreita de estados vazios. Isto resulta em um espectro (distribuição de energia de fótons emitidos) muito mais estreito do que um espectro de absorção. Por último, os coeficientes A e B de Einstein que governam as absorções e emissões espontâneas e emissões estimuladas, respectivamente, mostram a equivalência da absorção e emissão estimulada e, ao mesmo tempo, a distinção entre emissões espontâneas da radiação e processos estimulados. Como a energia deve ser conservada, um semicondutor que emite fótons não deve estar em equilíbrio e, portanto deve possuir energia injetada de uma fonte de excitação.

Existem duas classificações de processos de luminescência: fosforescência e fluorescência. A fosforescência é um processo que pode continuar por um tempo considerável após a interrupção da fonte de excitação, e a fluorescência ocorre somente durante a excitação. A fotoluminescência é um processo de fluorescência, e pode ser caracterizada através de técnicas espectroscópicas, as quais envolvem medidas de distribuição em energia dos fótons emitidos após excitação óptica. Esta distribuição em energia é então analisada para se determinar as propriedades do semicondutor, incluindo tipos e concentrações de defeitos e possíveis emissões estimuladas. Esta técnica tem atingido significativo sucesso e popularidade neste aspecto, devido à sua simplicidade e ausência de necessidade de processamento de amostra.

9.2 Estrutura de bandas

Todo semiconductor é singularmente caracterizado pela sua estrutura de banda. Examinando o processo de recombinação em semicondutores, é mais conveniente e útil visualizar este tipo de estrutura no espaço recíproco ou de momento, do que no espaço real. Na condição idealizada de um semiconductor puro, quando em temperaturas próximas ao zero absoluto, os elétrons ocupam somente as bandas de mais baixa energia, sendo que a banda ocupada de mais alta energia é denominada de banda de valência - BV. A próxima banda de mais alta energia, onde os estados disponíveis encontram-se vazios, é conhecida como banda de condução - BC. Na verdade existem várias bandas de valência e de condução.

As duas quantidades mais importantes para a caracterização de um semiconductor são: a diferença mínima em energia entre as bandas de valência e condução (conhecida como energia de gap fundamental - E_g) e a diferença de momento relativa, entre o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência. Se esta diferença de momento é zero, o semiconductor é denominado semiconductor de gap direto, e se a diferença é diferente de zero, semiconductor de gap indireto. A figura 9.1 mostra relações de dispersão típicas (energia versus k) para ambos semicondutores de gap direto e gap indireto.

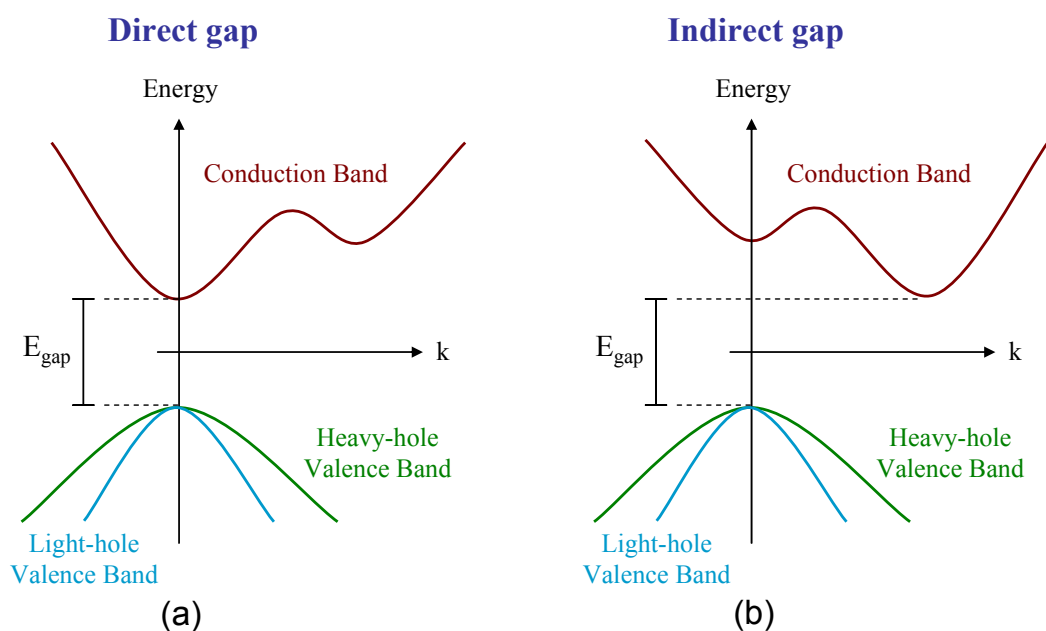


Figura 9.1. Estrutura de bandas típica de semicondutores de gap fundamental (a) direto e (b) indireto.

A duas quantidades mencionadas são importantes na caracterização das propriedades de emissão de luz de semicondutores, pois o intervalo de energia característico da emissão está relacionado ao gap de energia, e a intensidade relativa, assim como a resposta temporal da emissão são governadas pela estrutura de banda.

9.3 Éxciton livre

A PL consiste em excitar elétrons opticamente através da absorção de fótons com energias $h\nu > E_g$, promovendo-os de seus estados de equilíbrio para estados excitados disponíveis na BC. Porém, neste processo cria-se um portador de carga contrária na banda de valência^{#24}, denominado lacuna. Deste modo, estes elétrons e lacunas possuem um excesso de energia em relação aos seus estados fundamentais de suas respectivas bandas, e através de transições não-radiativas (como a emissão de fônons ópticos e acústicos) sofrem relaxação intrabanda de modo que os elétrons atingem o fundo da banda de condução, e as lacunas, o topo da banda de valência, como ilustra pictoricamente a figura 9.2 (a).

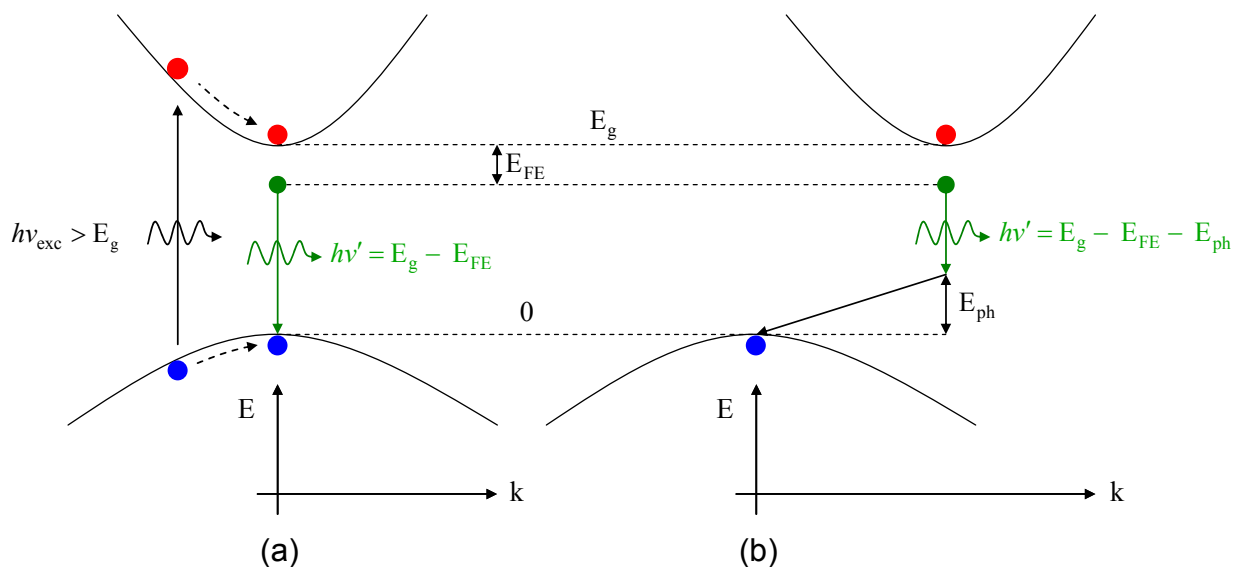


Figura 9.2. Diagrama esquemático energia-momento demonstrando o processo de excitação óptica com a promoção de um elétron (●) para um nível na banda de condução e a criação de uma lacuna (●) na banda de valência além do processo de relaxação dos portadores para os extremos das bandas e a recombinação de éxcitons via transição (a) direta e (b) indireta.

^{#24} Que na verdade é a ausência do elétron.

No entanto, como são portadores de cargas opostas, ambos sofrem interação coulombiana, onde são atraídos mutuamente pelos potenciais criados por suas cargas. Forma-se então, um estado ligado, cujo tempo de vida é da ordem de 10^{-9} segundos, denominado éxciton livre (*free exciton*), o qual possui uma linha de emissão característica.

Analogamente ao modelo do átomo de Hidrogênio, onde o elétron do átomo orbita em torno do núcleo, o elétron pode orbitar em torno da lacuna. A energia de ionização E_{FE} e o raio de Bohr a_x para tal sistema são dados por:

$$E_{FE} \text{ (eV)} = \frac{13.6 m_r^*}{n^2 \varepsilon_r^2} \quad ; \quad a_x = \frac{\varepsilon_r}{m_r^*} a_0 \quad ; \quad m_r^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (9.1)$$

onde n é um número inteiro ≥ 1 , indicando os vários estados excitônicos, m_r^* é a massa reduzida, ε_r é a permissividade relativa do semicondutor e a_0 é o raio de Bohr correspondente ao menor raio possível ($n = 1$) da órbita do elétron no átomo H. Em semicondutores de gap direto, onde o momento é conservado nas transições radiativas, a energia do fóton emitido é simplesmente:

$$h\nu' = E_g - E_{FE} \quad (9.2)$$

onde E_{FE} é a energia que corresponde a energia de ligação do éxciton livre. Nos semicondutores de gap indireto, a conservação de momentum requer que um fônon seja emitido para completar a transição. Desta maneira a energia do fóton é:

$$h\nu' = E_g - E_{FE} - E_{ph} \quad (9.3)$$

onde E_{ph} é a energia do fônon envolvido. A figura 9.2 (a) e (b) contempla esses processos de recombinação de éxcitons livres.

Se excitarmos adequadamente o semicondutor (ainda na temperatura próxima ao zero absoluto) será produzido um grande número de pares elétron-lacuna, onde a quantidade gerada será proporcional a densidade de potência da luz incidente ^{#25}. Por outro lado, aumentos significativos da densidade de potência de excitação, geralmente culminam na quebra da ligação dos éxcitons. As descrições até aqui se aplicam bem a materiais semicondutores totalmente puros, mas trata-se apenas de situações idealizadas. Na realidade, sempre existirá a incorporação de impurezas na matriz

^{#25} A qual é definida como a potência da luz incidente por unidade de área do material (W/cm^2 ou mW/mm^2).

hospedeira, sejam elas intrínsecas ou intencionais.

9.4 Estados de impureza e éxcitons ligados

A introdução química controlada e espacialmente seletiva de impurezas em semicondutores é de vital importância para a obtenção de dispositivos semicondutores, como diodos emissores de luz. As impurezas podem ser classificadas em diversos tipos, incluindo se são defeitos químicos ou físicos, se atuam como impurezas doadoras, aceitadoras ou neutras, ou se produzem níveis rasos ou profundos. Defeitos químicos são elementos atômicos distintos dos da matriz pura, que são incorporados substitucional ou intersticialmente ou ainda em pares. Defeitos físicos incluem vacâncias, intersticiais e ligações pendentes. Doadores são elementos que contribuem com um elétron extra para a banda de condução, enquanto aceitadores são elementos que contribuem com uma lacuna extra na banda de valência. Quando o elétron do doador encontra-se na banda de condução, está essencialmente livre; entretanto seu estado fundamental, o nível doador, está a uma energia de ligação ou ionização abaixo da banda de condução. Similarmente, o nível aceitador está a uma energia de ligação/ionização acima da banda de valência. Cabe lembrar que impurezas doadoras ou aceitadoras ionizadas são centros atrativos para portadores, de modo que podem capturá-los antes de um processo de recombinação.

As transições rasas que neutralizam doadores ou aceitadores ionizados são exibidas esquematicamente na figura 9.3 (a). Estas transições são radiativas na região do infravermelho longo.

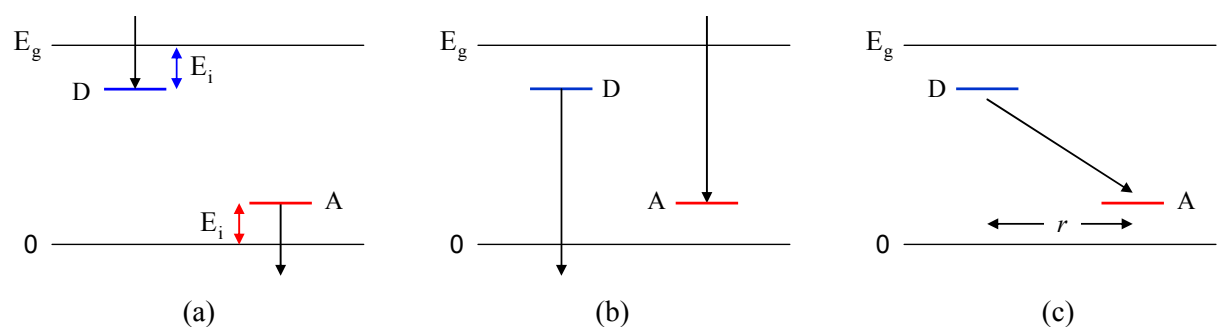


Figura 9.3. Transições radiativas entre banda e um estado de impureza: (a) rasas e (b) profundas. (c) Transição doador-aceitador.

A figura 9.3 (b) mostra pictoricamente transições profundas que se caracterizam pela transição de um elétron doador para a banda de valência, ou de um elétron da banda de condução para um estado aceitador. Tais transições emitem fótons $h\nu' = E_g - E_i$ para transições diretas e $h\nu' = E_g - E_i - E_{ph}$ para transições indiretas, nas quais E_i é a energia de ligação da impureza doadora E_D ou aceitadora E_A .

Outro mecanismo de recombinação possível envolve impurezas doadoras e aceitadoras que formam pares e atuam como moléculas estáticas neutras imersas na rede cristalina. O fóton emitido pela transição óptica referente a este processo possui energia igual a:

$$h\nu' = E_g - E_D - E_A + \frac{q^2}{\epsilon_r r} \quad (9.4)$$

onde E_D e E_A são as energias de ligação das impurezas isoladas. O último termo refere-se à interação coulombiana do par dentro do meio de permissividade ϵ_r , e r é a distância entre o par ligado, como ilustrado na figura 9.3 (c).

Além disso, na presença de impurezas, éxcitons ligados (*bound exciton*) podem ser obtidos. Um éxciton livre pode se tornar ligado a uma impureza se a energia total do sistema é reduzida. Quando existe recombinação, suas emissões são caracterizadas por linhas estreitas com energias menores que as das recombinações de éxcitons livres. Lampert [125] considerou a formação de éxcitons ligados fazendo uma analogia à molécula de Hidrogênio H_2 e ao íon da molécula de Hidrogênio H_2^+ . Ele calculou a energia de ligação de um número de complexos excitônicos possíveis em termos de razão de massa efetiva dos portadores constituintes. Todos os possíveis complexos hidrogenóides (íons ou moléculas) excitônicos, livres ou ligados a uma impureza ionizada, estão ilustradas na figura 9.4. A assinatura espectral associada a cada um dos complexos é sensível à espécie química da impureza. Dessa maneira, os espectros de PL dos éxcitons ligados, podem ser usados como impressão digital de doadores e, particularmente, de aceitadores aos quais os éxcitons se ligam. Frequentemente, ambos os éxciton livres e ligados podem ser observados simultaneamente no espectro de emissão de uma amostra.

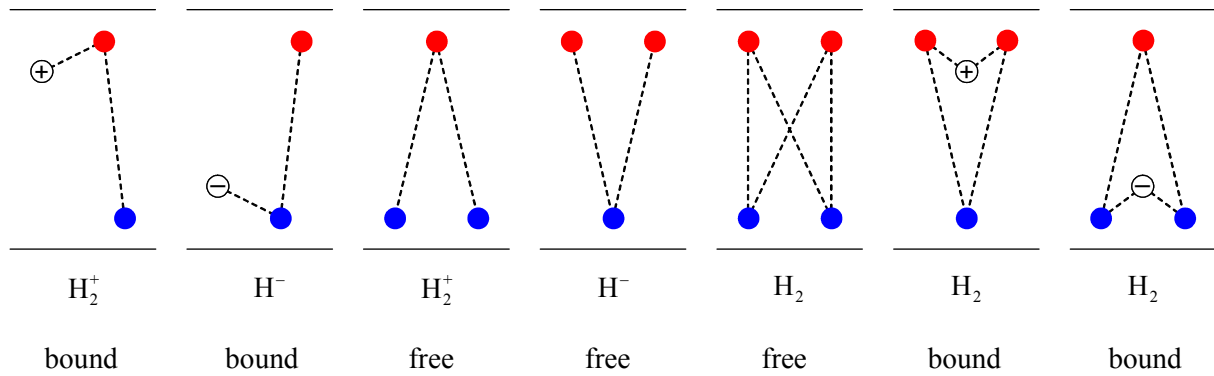


Figura 9.4. Diagrama dos possíveis complexos excitônicos. Os éxcitons ligados estão rotulados por “bound” e os éxcitons livres por “free”. Os círculos vermelhos e azuis representam os elétrons e as lacunas respectivamente, enquanto que os círculos positivos e negativos representam as impurezas doadoras e aceitadoras ambas ionizadas.

9.5 Processos de recombinação

Excitação de uma população de não-equilíbrio de elétrons e lacunas ou éxcitons irá levar à recombinação e emissão simultânea de fótons. Isto é chamado de recombinação radiativa. Se a recombinação procede através da emissão de fônons ao invés de fótons, então a recombinação é denominada de recombinação não-radiativa.

Existem muitos mecanismos de recombinação radiativa, e alguns deles estão ilustrados na figura 9.5. Recombinação banda-banda é a transição através do gap de energia de um elétron livre na banda de condução para uma lacuna livre na banda de valência. Como resultado, esta emissão ocorre somente a energias igual ou maior que o gap de energia. Recombinações em energias maiores que o gap de energia é devido a recombinações de “portadores quentes”, que não relaxaram totalmente até o fundo (topo) da banda de condução (valência) antes da recombinação. Elétrons e lacunas livres podem se tornar ligados via interações de Coulomb para formar éxcitons livres, que são as partículas intrínsecas mais simples e os estados de mais baixa energia em um semiconductor. Transições livre-ligado envolvem recombinação radiativa de um portador livre com um portador ligado a uma impureza. Como já mencionado, são de dois tipos: doador para banda de valência e banda de condução para aceitador. Estas emissões ocorrem principalmente em energias menores que o gap de energia. Éxcitons também podem se ligar a impurezas (tanto doadoras como aceitadoras) e ocasionar radiação de subgap de energia. Emissão do par doador-aceitador envolve a

recombinação radiativa de um elétron ligado a um doador e de uma lacuna ligada a um aceitador. Esta emissão ocorre abaixo do gap de energia e é sensível à distância relativa entre o par doador-aceitador. A recombinação via um estado intermediário (isto é, nível profundo) tem sido denominada recombinação Shockley-Read-Hall, e tem natureza principalmente não-radiativa. Recombinação Auger é um processo de três corpos, no qual a energia de recombinação é dada não-radiativamente para outra partícula, como um elétron na forma de energia cinética. Existem muitas formas de recombinação Auger.

A maioria dos mecanismos de recombinação mencionados dão origem a linhas de emissão largas. Por outro lado, recombinação excitônica usualmente resulta em linhas de emissão estreitas. Desse modo, as assinaturas espectrais da recombinação excitônica (éxcitons livres, éxcitons ligados a impureza, etc.) são úteis na identificação de espécies recombinantes. Adicionalmente a estes processos diretos de recombinação, a recombinação indireta envolvendo a emissão simultânea de fônons e um fóton também é possível.

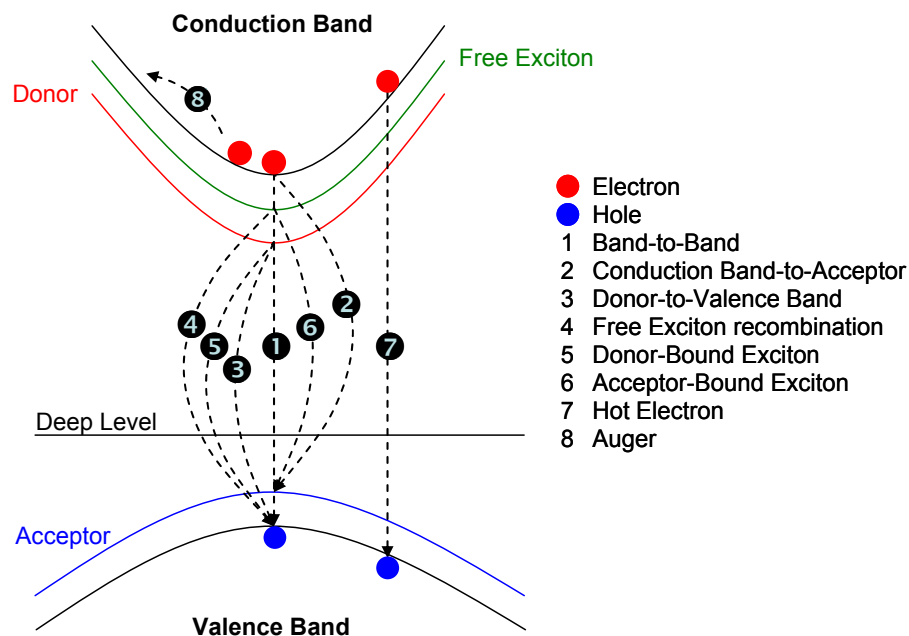


Figura 9.5. Esquema ilustrativo de alguns mecanismos possíveis de recombinação radiativa.

Portanto, um espectro de PL (radiação emitida *versus* energia) de um sistema real, pode conter uma série de emissões além da transição banda-banda (direta ou indireta),

devido às interações dos éxcitons com impurezas ou defeitos cristalinos da matriz. Os níveis de energia dentro do gap relacionados a esses mecanismos de recombinação podem ser identificados em experimentos de PL, já que cada processo óptico resulta em fótons de energias diferentes, que correspondem às energias de ligação/ionização específicas de cada complexo. Todavia, muitas vezes faz-se necessário o estudo do comportamento e da natureza das emissões em função de parâmetros externos, tais como temperatura e potência da luz de excitação. Geralmente, diferentes emissões provocadas por diferentes mecanismos de recombinação radiativa dos portadores fora dos seus estados de equilíbrio, possuem comportamentos distintos ao se variar alguma condição de medida. Nestes casos, efeitos como o preenchimento de bandas de energia, ionização de impurezas e defeitos podem ser observados.

9.6 Recombinação intrínseca e extrínseca do Silício

Uma vez que o Silício é um semicondutor de gap indireto, a emissão de fótons deve ser acompanhada por emissões simultâneas de fônons para que se conserve o momento. Os fônons que são permitidos dentro da banda de condução do Si são fônons LO (longitudinal óptico), TO (transversal óptico) e TA (transversal acústico) [126]. Em 1960, Haynes [127] demonstrou que emissões de linhas estreitas observadas próximas ao gap de energia do Si eram devido à recombinação de éxcitons ligados a impurezas doadoras e aceitadoras. A figura 9.6 mostra um espectro de PL típico obtido a 2 K para um Si puro que exibe emissões de éxcitons livres e ligados, assim como réplicas de fônons TA, LO e TO. Na verdade, emissão de éxciton livre é proibida no Si, de modo que a emissão detectada é uma réplica de fônon. Como pode ser visualizado na figura, esta amostra de Si contém certa quantidade de Boro que é compensada pela presença de Fósforo. O índice I indica luminescência intrínseca do Si, enquanto que B e P são luminescências extrínsecas associadas às impurezas de Boro e Fósforo, respectivamente. Já os sub-índices indicam o fônon associado, sendo que NP significa sem fônon (*no-phonon*) e o termo entre parênteses representa as formas de transição: FE para éxciton livre, BE para éxciton ligado e b_n para multiexcitação complexa.

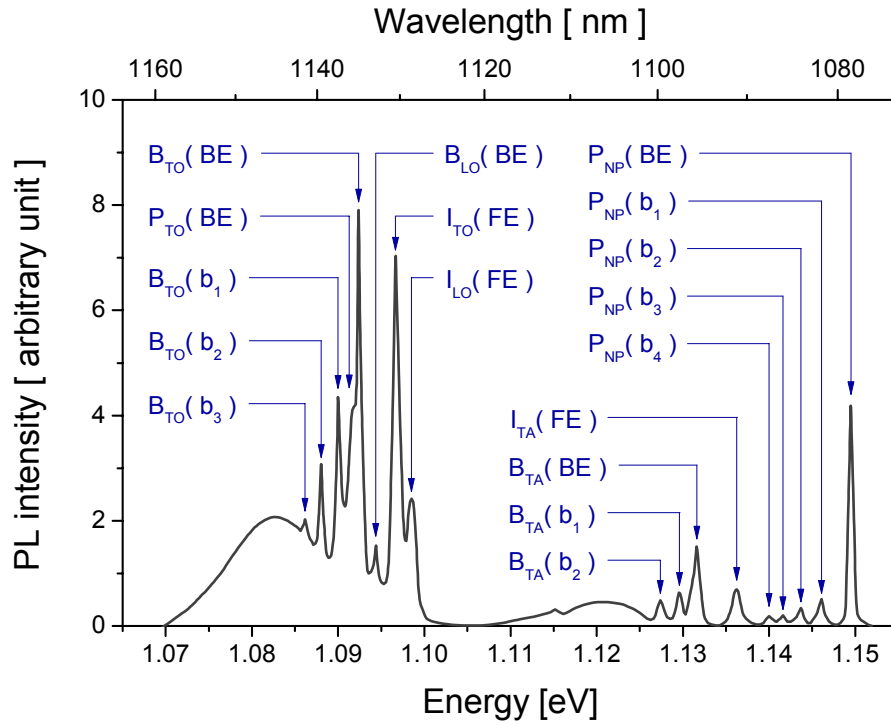


Figura 9.6. Espectro de PL a baixa temperatura (2 K) de uma amostra de Si puro, que exibe emissões intrínsecas e extrínsecas de éxcitons livres e ligados, assim como réplicas de fônons na presença de impurezas.

As intensidades relativas dos vários picos de réplicas de fônons são dependentes da temperatura, e acima de ~ 15 K ocorre na seguinte proporção [128]:

$$TA : LO : TO \rightarrow 0.03 : 0.1 : 1 \quad (9.5)$$

A forma das bandas de emissão associadas com a recombinação do éxciton livre e com as réplicas de fônon é dada por [129]:

$$I(E) \approx (E - E_0)^{1/2} \exp\left[-\frac{(E - E_0)}{k_B T}\right] \quad (9.6)$$

onde E_0 é o limiar para a luminescência e k_B é a constante de Boltzmann.

Haynes examinou espectros similares para vários doadores e aceitadores em Si, e chegou a uma regra empírica, onde a energia de dissociação do éxciton ligado é proporcional à energia de ionização da impureza [127]:

$$E_{\text{dissociação}} = 0.1 E_{\text{ionização}} \quad (9.7)$$

A figura 9.7 mostra o gráfico da regra de Haynes para vários doadores do grupo-V e aceitadores do grupo-III.

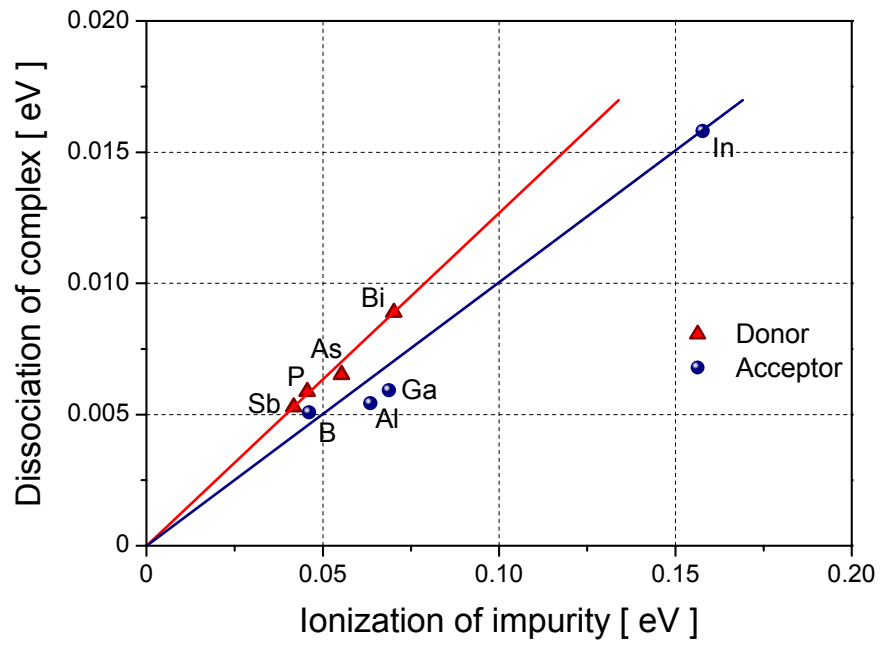


Figura 9.7. Energia de dissociação de um éxciton ligado versus energia de ionização da impureza. Dados extraídos da referência [127] e reportados na figura.

Capítulo 10

Procedimentos experimentais

A preparação das amostras investigadas neste trabalho consistiu de quatro etapas: crescimento de fina camada de SiO_2 sobre substrato de Si(100), implantação iônica das amostras $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, recristalização através do processo IBIEC e tratamentos térmicos subseqüentes. Nas seções a seguir, descreveremos em detalhes os procedimentos experimentais utilizados para a obtenção das amostras a serem analisadas.

10.1 Processo de limpeza

Usamos como material de partida, wafers de Silício (100) crescidos pelo método Czochralski (tipo-*n*, 500 μm de espessura e resistividade entre 10 - 20 Ωcm) com dimensões típicas de 2.5 cm^2 de área. Antes do crescimento térmico da camada de SiO_2 , os wafers passaram pelo processo padrão de limpeza em microeletrônica, denominado processo RCA [130], realizado nas seguintes etapas:

- ❖ Imersão por 10 min, em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ na proporção 4:1 em temperatura de $\sim 120^\circ\text{C}$, a fim de remover gorduras e partículas orgânicas depositadas sobre a superfície.
- ❖ Enxágüe em água deionizada corrente durante 5 min, a fim de remover os resíduos ácidos.
- ❖ Imersão por 10 min, em solução de $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ na proporção 4:1:1 em temperatura de $\sim 80^\circ\text{C}$, a fim de remover metais e contaminantes orgânicos.
- ❖ Novo enxágüe em água deionizada corrente durante 5 min, a fim de remover os resíduos ácidos.

- ❖ Imersão por 2 min, em solução $\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$ na proporção 20:1, em temperatura ambiente, a fim de remover a camada de óxido nativo ($\sim 30 \text{ \AA}$) existente sobre a superfície da amostra.
- ❖ Novo enxágüe em álcool isopropílico durante 5 min, a fim de passivar as ligações pendentes da superfície retardando o crescimento de SiO_2 nativo.
- ❖ Secagem da amostra com jato de gás inerte (Nitrogênio ou Argônio).

10.2 Crescimento térmico de fina camada de SiO_2 sobre Silício (100)

Como já mencionado, a interface SiO_2/Si será particularmente utilizada na tentativa de se produzir apropriados campos de deformação que levem a formação de nanoestruturas com gap direto. Por outro lado, tem sido sugerido que a interface SiO_2/Si pode abaixar bem a barreira de nucleação para o $\beta\text{-FeSi}_2$ [131], devido a rugosidade e outros defeitos de interface que atuam como centros de nucleação. Além disso, filmes de SiO_2 atuam como revestimento protetor contra contaminação e difusão de impurezas indesejadas, permitindo assim sínteses de alta qualidade.

Para o presente trabalho, os substratos de Si após a etapa de limpeza, foram submetidos ao processo de oxidação a seco, onde os wafers ficaram expostos em ambiente O_2 , por aproximadamente 18 minutos a uma temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Após, permaneceram durante 7 minutos sob fluxo de N_2 com a finalidade de cessar a reação e eliminar carga fixa presente na camada de óxido crescida.

As finas camadas de SiO_2 apresentaram espessuras de $\approx 300 \text{ \AA}$, de acordo com medidas de elipsometria realizadas em diferentes regiões do substrato oxidado. Essa espessura também foi confirmada por medidas de RBS/C e TEM.

10.3 Implantação de íons Fe^+ em $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$

As implantações foram realizadas no acelerador de 500 kV em ambiente de temperatura criogênica $\sim 90 \text{ K}$ em alto vácuo ($p \leq 10^{-6} \text{ Torr}$), e em direção cristalina $\langle 100 \rangle$ do substrato de Si, com um ângulo de 7° em relação à normal da superfície da

amostra e à direção do feixe, para evitar efeitos de canalização. A densidade de corrente típica do feixe de Fe^+ durante as radiações foram cerca de 150 nA/cm^2 . Estes procedimentos garantem que processo de amorfização seja altamente eficiente. Os íons foram implantados em duas etapas com diferentes energias e doses iônicas: *i)* 70 keV a uma fluência de $5 \times 10^{15} \text{ Fe}^+/\text{cm}^2$ e *ii)* 40 keV a uma fluência de $3 \times 10^{15} \text{ Fe}^+/\text{cm}^2$, a fim de produzir uma larga distribuição de íons próxima à interface SiO_2/Si .

A figura 10.1 mostra a distribuição final dos átomos implantados num perfil de concentração *versus* profundidade, simulados pelo programa SRIM [24]. De acordo com a simulação, o valor estimado para a camada a-Si é de $\sim 1100 \text{ \AA}$, e a concentração de pico é de 3 at. %.

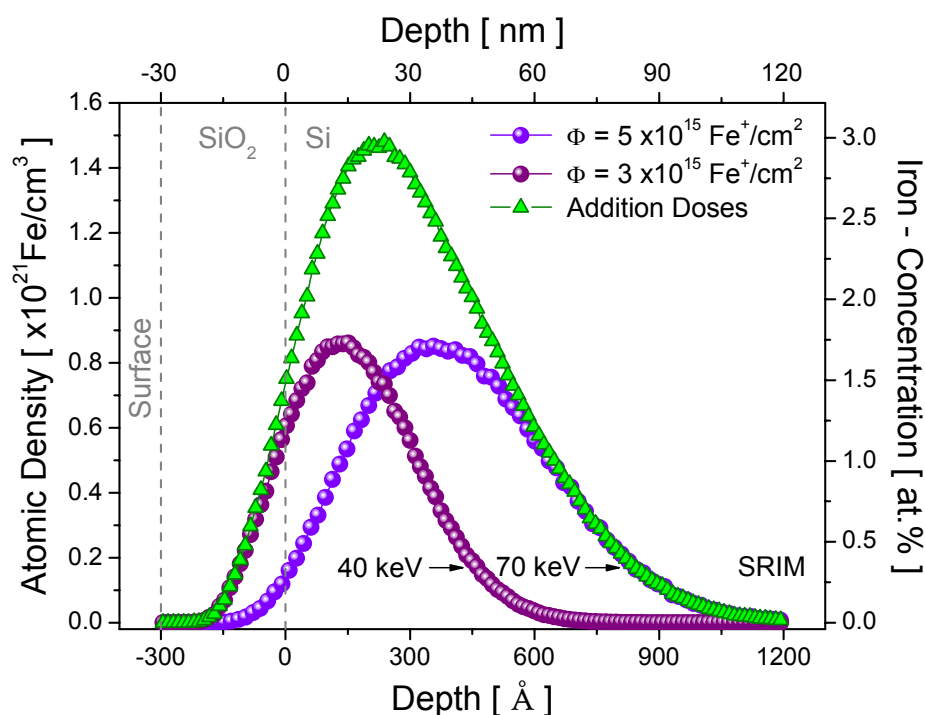


Figura 10.1. Simulação do perfil de concentração *versus* profundidade para íons Fe^+ implantados em SiO_2/Si nas energias e doses conforme efetuadas experimentalmente.

10.4 Recristalização por IBIEC

A recristalização foi induzida por irradiação de alta energia com feixe de Si^+ a 600 keV. Com esta energia os íons Si^+ param a uma profundidade média de $\sim 760 \text{ nm}$, com uma dispersão de $\sim 150 \text{ nm}$. Estes valores asseguram que a irradiação ultrapasse a

camada amorfa pré-existente, portanto não implantando íons Si^+ na interface (c-a), como esquematizado na figura 10.2.

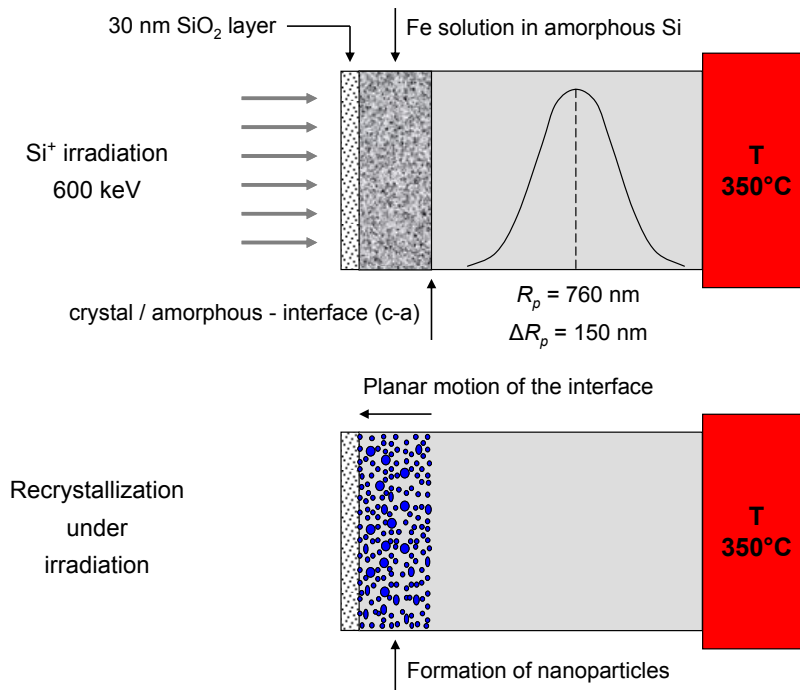


Figura 10.2. Ilustração do processo de recristalização epitaxial da camada amorfa produzida pelas implantações de íons Fe^+ .

As irradiações foram realizadas no acelerador Tandetron de 3 MV com fluências de irradiação entre 4×10^{16} e 1.4×10^{17} Si^+/cm^2 (com um incremento de dose de 2×10^{16} Si^+/cm^2) e com o substrato mantido e monitorado por um dispositivo controlador a temperatura constante de 350 °C. Conforme descrito anteriormente (seções 3.4 e 3.5), altos fluxos iônicos inibem a recristalização, de modo que limitamos a corrente do feixe de Silício em torno de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, o que resulta em um fluxo iônico da ordem 6.2×10^{12} íons/ cm^2s .

10.5 Tratamentos térmicos

Subseqüentemente ao processo IBIEC, foram realizados tratamentos térmicos, com o intuito de assegurar uma completa transição de fase e finalização das nanopartículas. As amostras foram submetidas a tratamento térmico FA (*Furnace Annealing*) através da utilização de um forno convencional do tipo mufla, no qual foi

introduzido um tubo de quartzo contendo as amostras. Esse tipo de forno possui um sistema de aquecimento formado por um conjunto de resistências, as quais ficam isoladas da região onde se localiza o tubo de quartzo através de uma parede de tijolos refratários. A temperatura dentro do forno é medida através de um termopar o qual está ligado a um controlador de temperatura. O intervalo de temperatura assim como o tempo de duração utilizados neste procedimento é mostrado na tabela 10.1 abaixo:

Tabela 10.1. Intervalos de temperatura e tempo utilizados nos tratamentos térmicos.

Temperatura [°C]	Tempo [hora(s)]
700	1
800	1
900	1
900	7

Os annealings foram feitos em atmosfera gasosa (95 % N₂ - 5 % H₂)^{#26}, sob um fluxo de ≈ 0.5 litro/minuto sendo iniciados 15 minutos antes da introdução do tubo no forno pré-aquecido, e desligado somente 15 minutos após a retirada do tubo do forno. Esse procedimento foi adotado de modo a evitar a exposição direta das amostras ao ar em temperaturas superiores à ambiente. A figura 10.3 ilustra o processo de tratamento térmico em fluxo de gás.

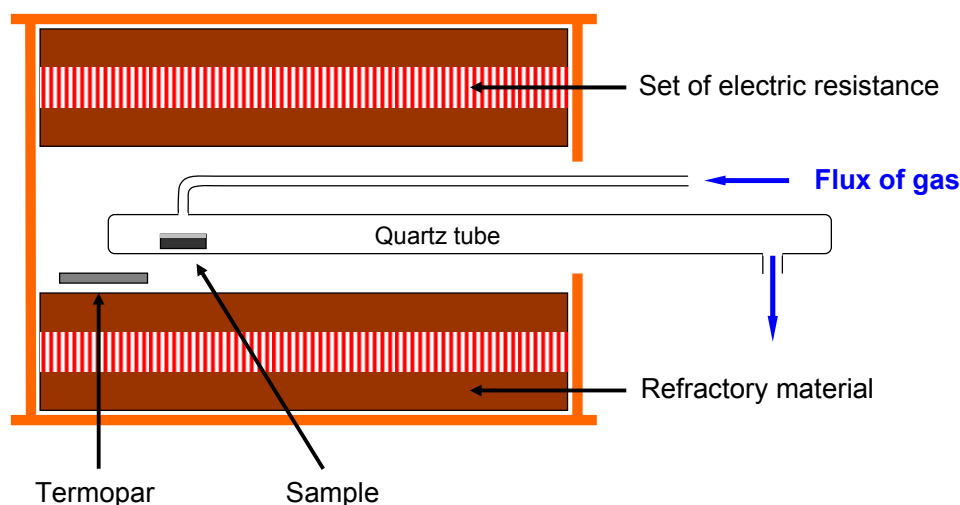


Figura 10.3. Sistema de tratamento térmico convencional em fluxo de gás.

^{#26} O H₂ difunde a grandes distâncias em Silício e atua como agente passivador de ligações pendentes e outros tipos de defeitos na matriz que possam atuar como centros ativos de recombinação de portadores. Por outro lado, o N₂ é inerte frente ao Silício. Essa mistura é conhecida como *Forming gas*.

A queda de temperatura dentro do forno no momento da introdução do tubo foi de ≈ 10 °C. Após essa queda de temperatura, o tempo de subida da temperatura do forno até atingir a temperatura original foi de cerca de 3 minutos.

Capítulo 11

Resultados e discussões

Os resultados experimentais que serão apresentados a seguir foram agrupados de acordo com as técnicas de análise usadas na caracterização de nanopartículas produzidas por implantação/irradiação iônica e tratamentos térmicos posteriores. Inicialmente apresentaremos resultados obtidos a partir da técnica de espectrometria de retroespalhamento Rutherford, que proporcionam uma visão mais geral do processo de recristalização. No que segue, serão discutidos os resultados de espectroscopia de espalhamento micro-Raman, acompanhados de uma revisão da literatura sobre os modos vibracionais das fases cristalinas de interesse do composto FeSi_2 . A informação estrutural das nanopartículas a cada estágio de síntese será abordada na seção de microscopia eletrônica de transmissão. Finalmente, serão apresentados resultados de espectroscopia de absorção e de fotoluminescência, onde as propriedades ópticas das nanopartículas serão fundamentadas e discutidas.

11.1 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford

11.1.1 Análise RBS em direção aleatória e canalizada

Como mencionado no capítulo anterior, iremos analisar um conjunto de amostras implantadas com íons Fe^+ a temperatura criogênica (~ 90 K) com energias de 70 keV e 40 keV e doses de 5×10^{15} íons/cm² e 3×10^{15} íons/cm², respectivamente, em substrato $\text{SiO}_2(30 \text{ nm})/\text{Si}(100)$.

As análises de RBS/C foram realizadas com feixe de íons $^4\text{He}^+$ com energia de 1 MeV e detecção posicionada num ângulo de 170° em relação ao feixe incidente.

Através dos espectros adquiridos em direção aleatória e canalizada pudemos determinar com relativa precisão a espessura da camada amorfa superficial produzida pelas implantações. A figura 11.1 representa o espectro contagem *versus* canal (ou energia) das situações como-implantada e depois de ter sido realizado o processo IBIEC.

No espectro canalizado da amostra como-implantada, a interface (c-a) torna-se visível devido ao decréscimo no número de eventos de retroespalhamento nesta região (\sim canal 190), e inferimos que a camada a-Si possui espessura uniforme de \sim 115 nm.

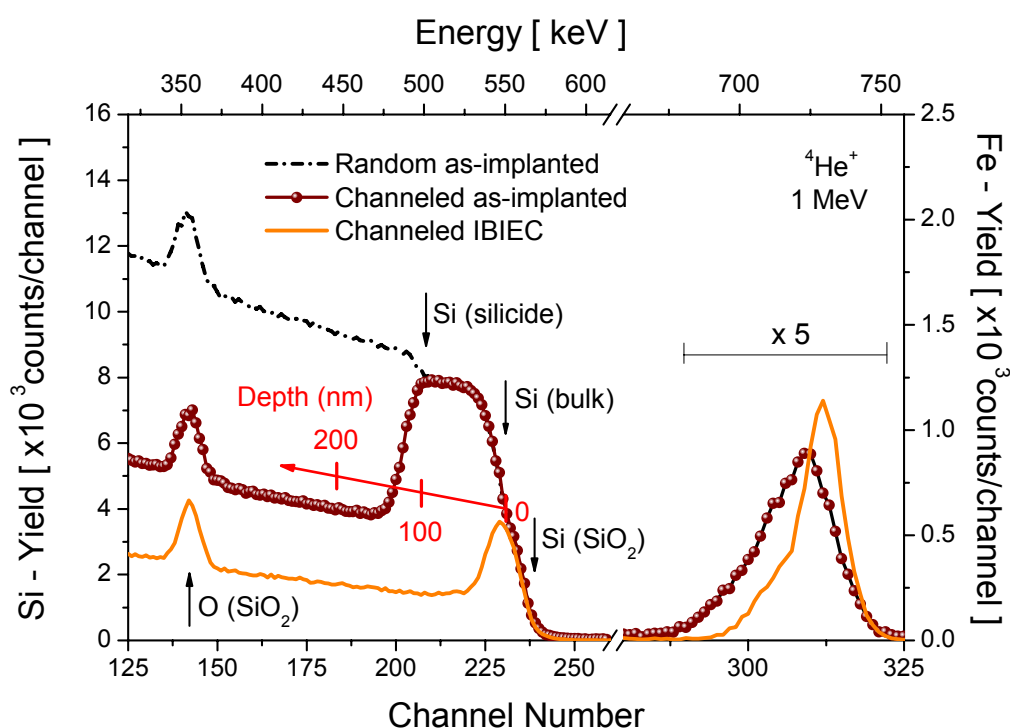


Figura 11.1. Recristalização induzida a 350 °C por feixe de Si⁺ a 600 keV a uma fluência de 6×10^{16} íons/cm². A figura apresenta um espectro de RBS obtido em direção aleatória, e dois espectros de canalização (na direção [100]) antes e após o processo IBIEC ter sido realizado.

Como resultado do processo IBIEC (descrito na seção 10.4) há uma recristalização planar em direção à superfície. Uma expressiva redução de íons decanalizados no perfil do Si é observada no espectro canalizado IBIEC (relativo ao espectro canalizado da amostra como-implantada). Este decréscimo reflete a recuperação da cristalinidade da matriz, embora defeitos no Si ainda permaneçam próximos a interface SiO₂/Si. Os sinais referentes à presença do Oxigênio e Silício constituintes da fina camada de SiO₂ crescida termicamente sobre o substrato, aparecem proeminentes em todos os espectros. Convenientemente está ampliada na

figura, a região do perfil do Fe^+ implantado para facilitar análise. Não houve mudança ou qualquer sinal de canalização do perfil da amostra como-implantada, visto que os espectros canalizado e aleatório são coincidentes. No entanto após o processo IBIEC, ocorreu uma mudança significativa no perfil da implantação; um estreitamento conseqüente de um considerável deslocamento em direção a superfície da região mais interna do perfil, ocasionando um aumento na concentração de pico. Este perfil de concentração resultante, não pode ser entendido como um simples processo de difusão guiado pelo gradiente de concentração. A segregação observada é decorrência do arraste do Fe pela interface (c-a) em direção à superfície. Como na temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$ (nosso experimento IBIEC) a difusão do Fe em Si amorfo é insignificante [53], os átomos não conseguem migrar avante da interface. Como conseqüência, a mobilidade do Fe é menor do que a velocidade da frente de recristalização, e os átomos de Fe acabam sendo arrastados e acumulados durante o recrescimento epitaxial, o que determina a modificação do perfil. Quando a concentração de átomos de Fe excede o limite de solubilidade sólida logo na interface (c-a), o fenômeno de precipitação ocorre.

Cabe mencionar ainda, que os demais espectros referentes às fluências de irradiação 1.4×10^{17} , 1.2×10^{17} , 1.0×10^{17} , 8×10^{16} Si^+/cm^2 , não são mostrados aqui, pois indicam que no intervalo de 6×10^{16} - 1.4×10^{17} Si^+/cm^2 não existe variação na espessura recristalizada. Por outro lado, a fluência de 4×10^{16} Si^+/cm^2 , não foi suficiente para recuperar a mesma espessura de 115 nm, portanto, isto estabeleceu que 6×10^{16} Si^+/cm^2 é a fluência mínima para a recristalização máxima.

11.1.2 Perfil de concentração *versus* profundidade dos íons implantados

Os procedimentos de implantação e irradiação utilizados neste trabalho foram planejados através de simulações geradas pelo programa SRIM. Com a finalidade de comparar a distribuição final dos átomos implantados obtidos experimentalmente e por simulação (seção 10.3), confrontamos os dados graficamente (figura 11.2) num perfil de concentração *versus* profundidade.

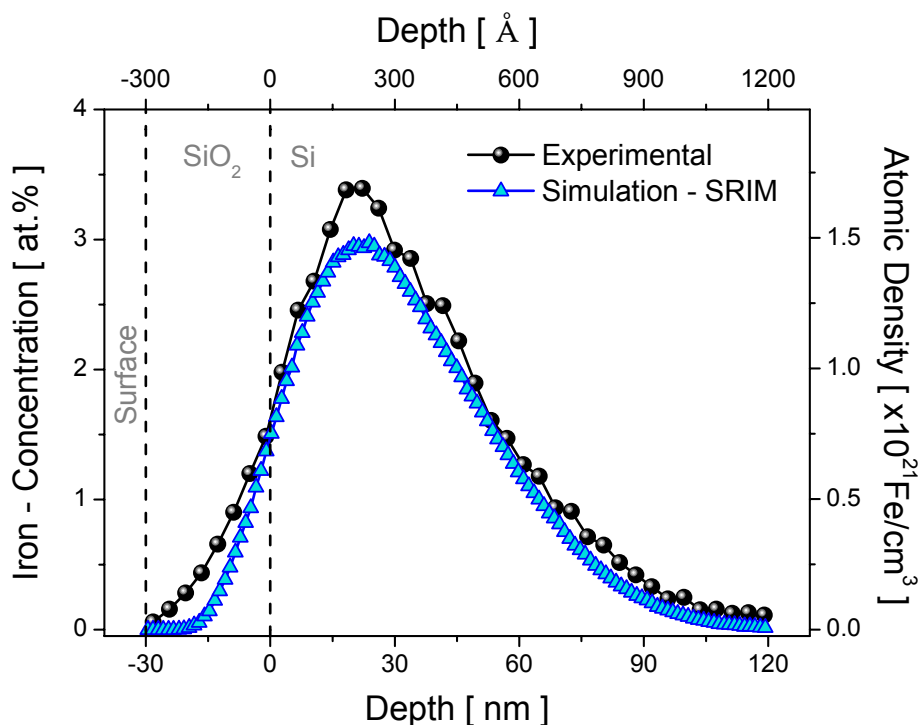


Figura 11.2. Perfil de concentração *versus* profundidade para íons Fe^+ implantados em SiO_2/Si obtidos experimentalmente e por simulação.

A comparação dos perfis de implantação indica boa concordância nos parâmetros, tal como o alcance médio projetado R_p e dispersão ΔR_p dos íons implantados. As pequenas diferenças em concentração areal e concentração de pico fazem parte dos erros associados aos parâmetros utilizados pelo método Monte Carlo da simulação. Além disso, essas diferenças estão relacionadas a não convolução dos espectros simulado e experimental.

A figura 11.3 reúne os perfis de concentração *versus* profundidade das amostras: como-implantada, como-recristalizada, e tratadas termicamente em fluxo de gás após o processo IBIEC. A redistribuição do Fe originado pelo arraste da frente de recristalização altera a concentração de pico na região implantada passando de 3.5 at.% para 4.5 at.% e atinge um máximo de concentração de ~ 5 at.% com o annealing a $800\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{h}$. Não houve variação significativa deste perfil com tratamento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{h}$. Entretanto após recozimento a $900\text{ }^\circ\text{C} / 7\text{h}$, nota-se um alargamento da distribuição e um decréscimo da concentração de pico. É importante observar, que a maior parte do Fe implantado permanece próximo a interface SiO_2/Si , mesmo após os recozimentos. É razoável admitir que defeitos estruturais desta interface, tal como rugosidade e ligações pendentes, servem de centros de nucleação

de partículas, e que o fluxo de átomos de Fe via difusão por temperatura de annealing, promove o crescimento destas partículas nesta interface.

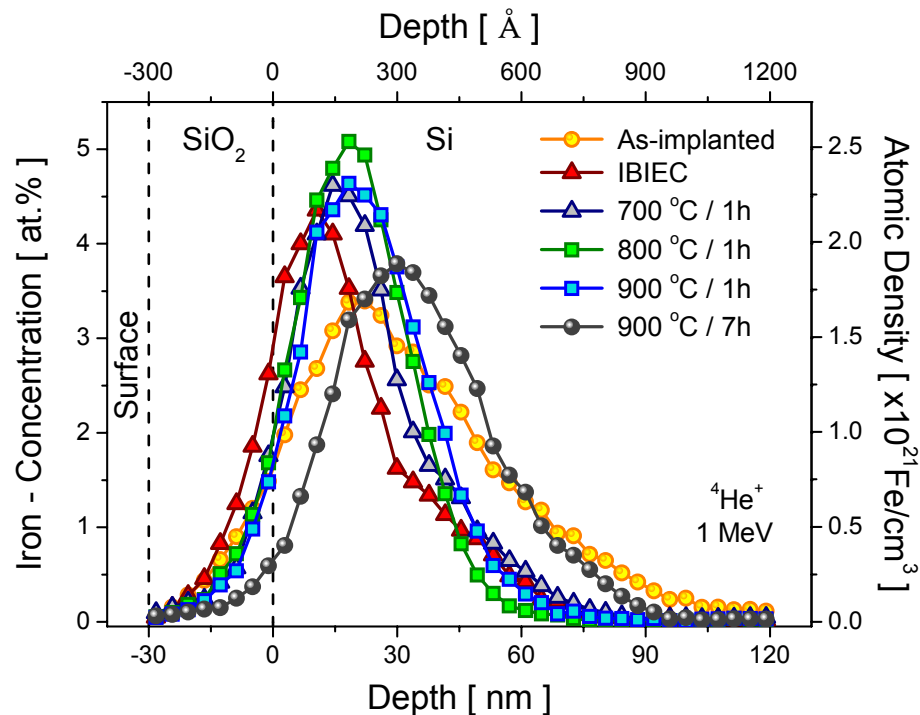


Figura 11.3. Perfis de concentração *versus* profundidade das amostras como-implantada, recristalizada por IBIEC e tratadas termicamente em fluxo de gás.

11.1.3 Distribuição de danos em função da profundidade

Adicionalmente, analisamos quantitativamente a distribuição de danos em função da profundidade. O espectro randômico fornece uma referência para o nível de 100 % de defeitos (amorfo), e a comparação entre os espectros em direção canalizada permite averiguar a condição cristalina das amostras através do parâmetro χ (seção 7.7). A figura 11.4 mostra os espectros aleatório e canalizado da amostra como-implantada e os demais espectros canalizados que representam o IBIEC, os tratamentos térmicos posteriores ao IBIEC e o substrato de Si(100) virgem.

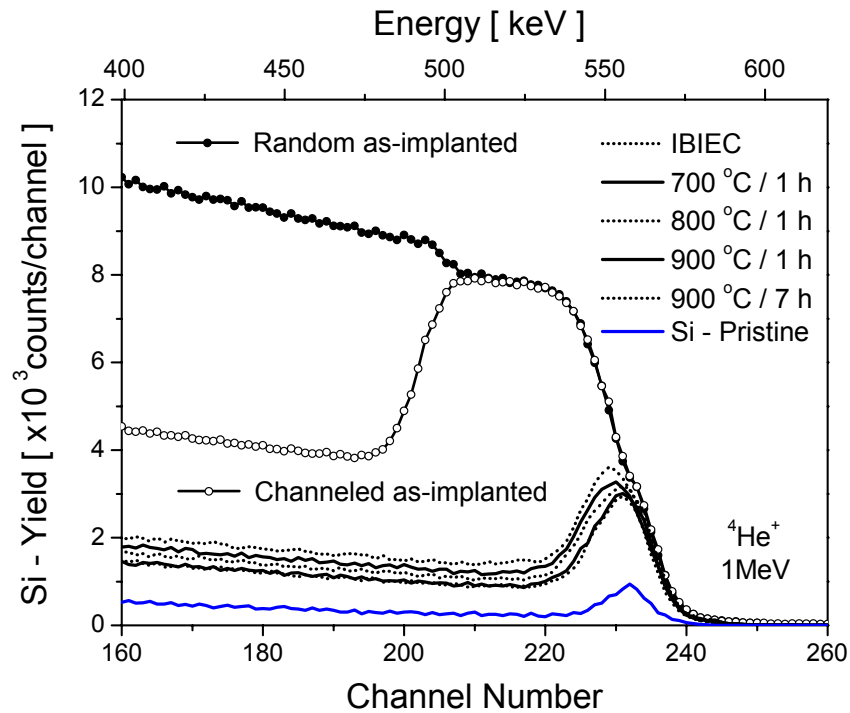


Figura 11.4. Espectros RBS em direção aleatória e canalizada da amostra como-implantada, além dos espectros canalizados que representam o IBIEC, os tratamentos térmicos e o substrato de Si virgem.

Como podemos observar a camada a-Si foi quase totalmente recristalizada pela irradiação a 350 °C, resultando em um χ_{\min}^{Si} , na região logo abaixo do pico de superfície, de ~ 19 %. A evolução do χ_{\min}^{Si} a partir dos processos de recristalização e tratamentos térmicos pode ser visualizada na figura 11.5. Entretanto, há uma leve redução do nível de defeitos após os tratamentos térmicos. A diminuição gradativa no número de eventos de retroespalhamento com o aumento da temperatura de annealing indica que os defeitos gerados pela implantação ainda remanescentes após o processo IBIEC, foram sendo dissolvidos com os recozimentos. Note que a fração de íons canalizados não retorna ao nível da amostra virgem (não implantada) pelo fato de agora existirem grandes centros espalhadores (precipitados como veremos mais adiante) e possivelmente alguns defeitos planares ou outros tipos de defeitos mais complexos como discordâncias na matriz circundante aos precipitados. Ainda podemos observar que o annealing de 7 horas a 900 °C resultou em aproximadamente um mesmo χ_{\min}^{Si} de 13 % em relação ao annealing de 1 hora na mesma temperatura.

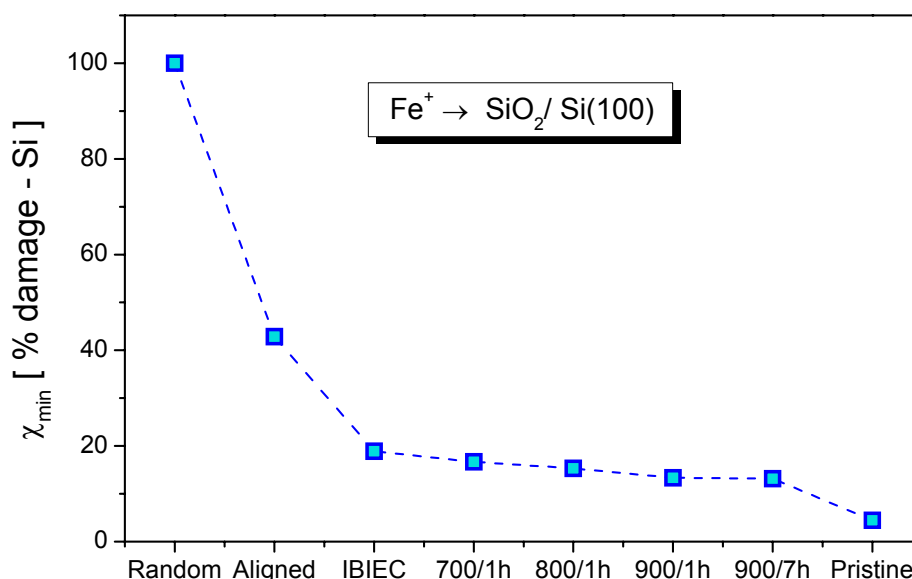


Figura 11.5. Fração de íons decanalizados das amostras recristalizadas por IBIEC e posteriormente recozidas em atmosfera gasosa (95 % N₂ - 5 % H₂), em comparação com a-Si e c-Si (virgem).

11.1.4 Análise RBS/C de amostras de Ni⁺

Como será discutido detalhadamente em seções seguintes, sintetizamos nas mesmas condições experimentais (implantação / IBIEC / annealing) amostras contendo Níquel, na tentativa de podermos distinguir a propriedade de emissão de luz intrínseca do semiconductor β -FeSi₂ da contribuição de defeitos, e com o intuito de inferirmos por analogia as propriedades vibracionais da fase metaestável γ -FeSi₂.

Do ponto de vista dos parâmetros de implantação, as espécies iônicas Fe⁺ e Ni⁺ são bastante próximas. O Níquel apresenta as mesmas características intersticiais, difusivas e de solubilidade sólida em matriz de Si que o Ferro (seção 5.3 e 5.4).

A figura 11.6 exhibe os resultados de canalização das duas sínteses. O sinal referente ao Ni está deslocado um pouco para mais alta energia ($K_{\text{Fe}}E_0 < K_{\text{Ni}}E_0$), pois trata-se de uma impureza ligeiramente mais pesada que o Fe. Os espectros canalizados como-implantados demonstram quantitativamente que a dupla-implantação de íons Ni⁺ a ~ 90 K, produzem o mesmo nível de danos que a dupla-implantação de íons Fe⁺. Os espectros canalizados dos processos IBIEC para Fe e Ni indicam que os níveis de defeitos residuais são praticamente idênticos; justificado pela mesma fração de íons

canalizados na região de sub-superfície do Si (canais abaixo de 180). Além disso, podemos constatar que segregações em direção a interface SiO_2/Si foram semelhantes.

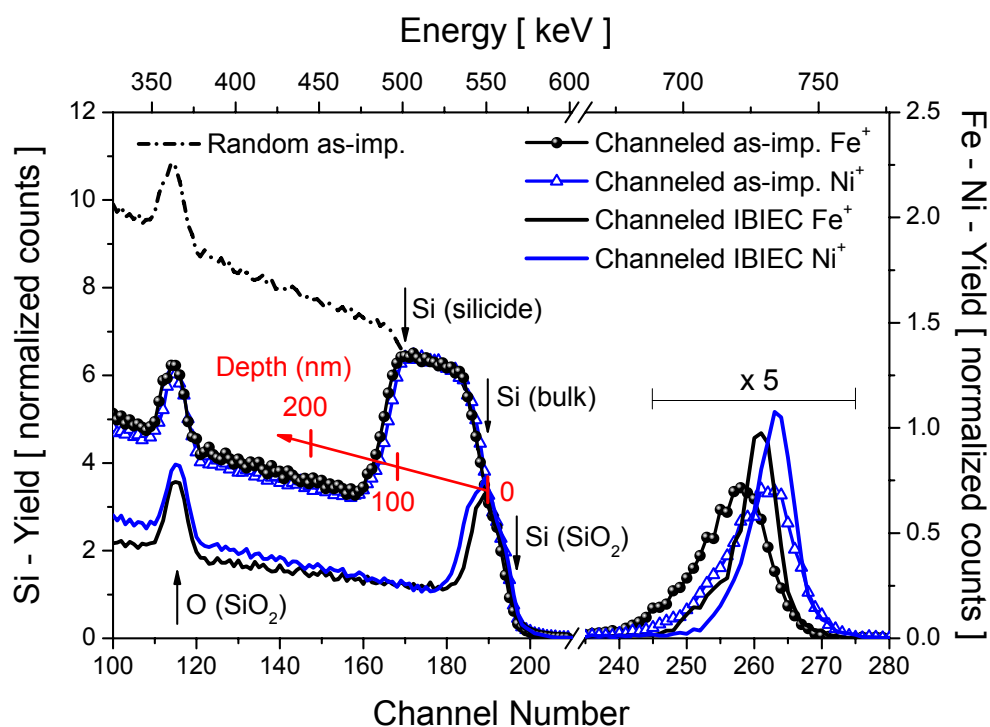


Figura 11.6. Espectros de RBS em direção aleatória e canalizada no eixo [100], das amostras implantadas com íons Fe^+ e Ni^+ , e recristalizadas por IBIEC.

11.2 Espectroscopia de espalhamento micro-Raman

Os experimentos de espalhamento Raman foram realizados no laboratório do grupo de propriedades ópticas - GPO do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP, através de um sistema integrado Raman Jobin Yvon - T64000, o qual consiste de três monocromadores acoplados de 640 mm com grades de difração holográficas de 1800 grooves/mm, um detector CCD (*Charged-Coupled Device*) Symphony - HORIBA refrigerado a Nitrogênio líquido, e uma unidade de interface - Spectralink completamente computadorizada. Neste sistema, as medidas podem ser efetuadas em modo macro ou micro Raman. Todo aparato experimental utilizado pode ser visualizado na figura 11.7.

As linhas Raman Stokes foram foto-excitadas por um laser de íons de Argônio com comprimento de onda de 514.5 nm, cuja potência de saída foi mantida em

150 mW. A luz do laser- Ar^+ foi filtrada por um sistema de prismas e íris, a fim de eliminar linhas de plasma indesejadas presentes no feixe de laser que causam ruído na medida. Após a observação ainda dessas linhas no espectro (bastante estreitas), utilizamos um filtro de interferência adequado (que minimiza a dispersão em torno de $\lambda = 514.5 \text{ nm}$) no qual suprimiu estas linhas.

Para configuração micro-Raman, posteriormente a etapa de filtragem, a luz foi focalizada sobre as amostras através de um microscópio óptico na geometria *backscattering*. Isto permite obter alta resolução lateral, além de significativo ganho na relação sinal/ruído. De acordo com o critério de difração de Rayleigh, o diâmetro do *spot* (ponto) de luz sobre a amostra é dado por $1.22 \lambda/\text{NA}$, onde NA é a abertura numérica da lente objetiva empregada na focalização. Nos experimentos usamos uma lente com magnificação 50x e $\text{NA} = 0.8$, de modo que o tamanho estimado do *spot* foi de $\sim 0.8 \mu\text{m}$ em diâmetro e a potência média sobre a superfície da amostra foi de 5 mW.

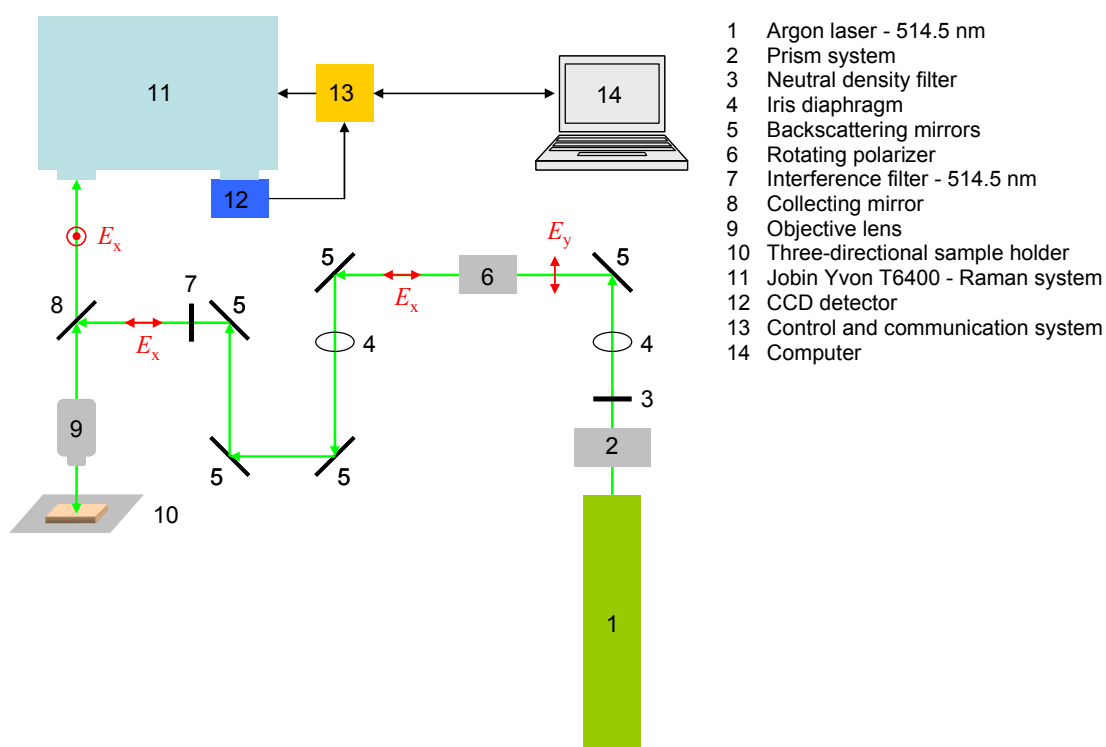


Figura 11.7. Esquema da montagem experimental utilizada nas medidas de micro-Raman a temperatura ambiente.

A fim de identificar os modos vibracionais das fases do composto binário FeSi_2 , e para que sejam claramente diferenciados dos modos intrínsecos do Si, usamos a

configuração de polarização $001(100,100)00\bar{1}$ para minimizar a linha do fônon transversal óptico - TO, de acordo com as regras de seleção ^{#27} do Si bulk cristalino (figura 11.8). Para isso, empregamos um polarizador rotacional e um porta-amostra direcional para que o campo elétrico E do laser de excitação permanecesse paralelo à direção cristalográfica $\langle 100 \rangle$ do substrato de Si. Todos os espectros foram obtidos em temperatura ambiente, e abrangeram a região de número de onda de 150 cm^{-1} a 550 cm^{-1} . O tempo de exposição de cada amostra foi de 1200 segundos. A resolução espectral (de toda instrumentação) foi melhor que 2 cm^{-1} , enquanto que a acurácia do centro do pico foi cerca de $\pm 0.05\text{ cm}^{-1}$.

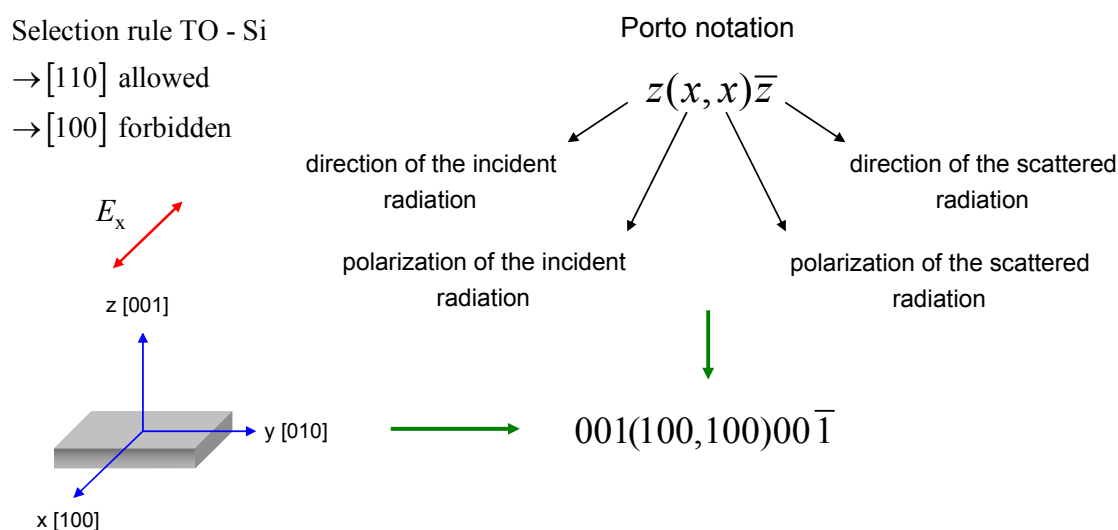


Figura 11.8. Esquema das direções de incidência e espalhamento das configurações de radiação e polarização.

11.2.1 Propriedades vibracionais da fase γ -FeSi₂

Diferentemente das outras fases FeSi₂, muito pouco se sabe a respeito da fase pseudomórfica γ -FeSi₂. A inexistência na literatura sobre estudos das propriedades vibracionais desta fase deve-se a sua recente identificação ^{#28}, mas principalmente aos métodos envolvidos nas sínteses de Silicetos. As técnicas de não equilíbrio comumente utilizadas para crescimento epitaxial, favorecem a formação das fases estáveis bulk FeSi₂ em decorrência das propriedades cinéticas específicas que não propiciam a

^{#27} Cabe lembrar, que as regras de seleção dependem da geometria de espalhamento - seção 8.6.

^{#28} Esta nova fase foi reportada em meados de 1992. Suas referências encontram-se na seção 5.6.

estabilização da fase metaestável cúbica. Em contrapartida, o processo de cristalização epitaxial induzido por feixe de íons, por suas características, beneficia energeticamente a estabilização desta estrutura, e o aprisionamento da fase na precipitação permite investigar seus modos vibracionais intrínsecos.

A figura 11.9 apresenta espectros Raman típico das amostras como-implantada e como-recristalizada pelo processo IBIEC. Como referência utilizamos o substrato virgem SiO₂(30 nm)/Si(100) empregado na síntese. No espectro, e no inset, estão identificados os números de onda em que ocorrem os modos vibracionais do Silício cristalino relaxado, a saber - transversal óptico de primeira ordem (TO) e transversais acústicos de segunda ordem (2TA) (as notações L, X, W e Γ referem-se aos pontos críticos da zona de Brillouin). O espalhamento em $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$ é um espalhamento Raman de primeira ordem referente à rede randômica do SiO₂, enquanto que em $\sim 491 \text{ cm}^{-1}$ é oriundo de defeitos Raman ativo tipo Si=O (relativo a deslocamentos apenas de átomos de oxigênio) [132,133]. É provável que este defeito ocorra na superfície livre do óxido e na interface SiO₂/Si.

Em sólidos cristalinos, de acordo com as leis de conservação de momento, excitações próximas ao centro da zona de Brillouin participam somente fônons com momento $|\vec{k}| \approx 0$, pois o momento do fóton pode ser desprezado. No Silício, fônons transversais ópticos com energia de aproximadamente 64 meV possuem momento ≈ 0 , gerando um pico de grande intensidade com deslocamento Raman em $\sim 521 \text{ cm}^{-1}$. Para o Silício amorfo, ainda que se possa falar de vibrações harmônicas e modos normais de vibração, a distância de coerência dos modos normais é curta em relação aos comprimentos de onda ópticos, em decorrência da ausência de uma estrutura periódica ordenada, e conseqüente quebra da regra de seleção para os vetores de onda \vec{k} dos fônons ópticos e acústicos. Isto essencialmente permite espalhamento de luz por todos os modos de vibração do material, e como efeito, há um alargamento das linhas espectrais. Isto pode ser visualizado no espectro Raman da amostra como-implantada onde a camada a-Si provoca o aparecimento de picos largos em $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ e 470 cm^{-1} .

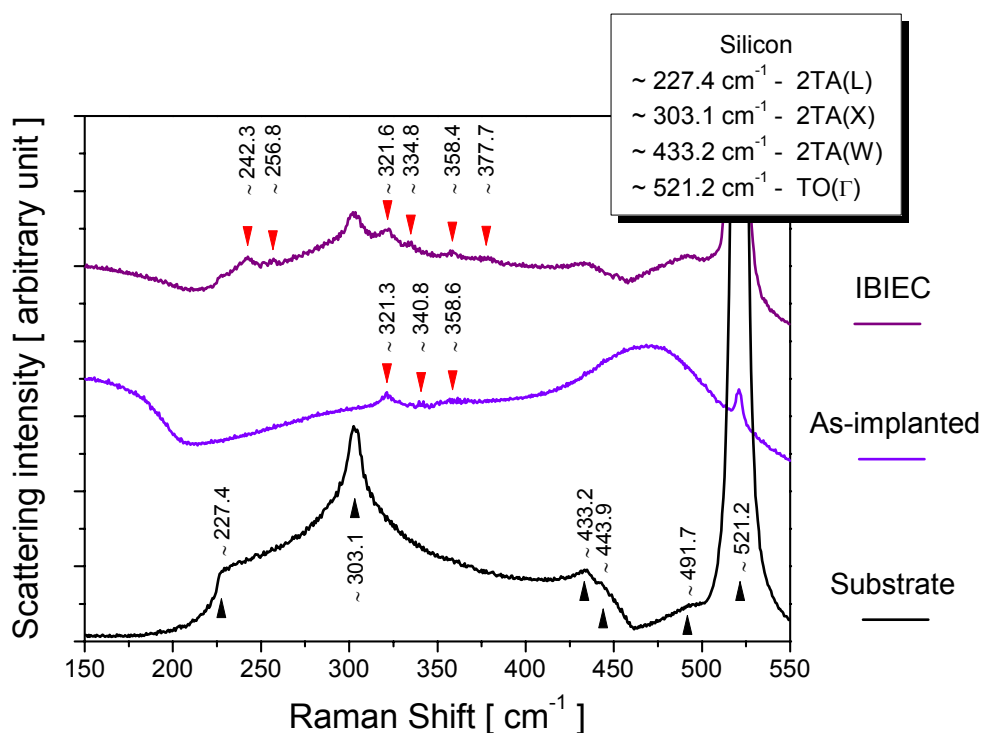


Figura 11.9. Espectros de espalhamento Raman do substrato virgem SiO_2/Si e das amostras como-implantada e como-recristalizada pelo processo IBIEC. Os modos vibracionais do Silício cristalino relaxado estão indicados na figura, assim como os do Dióxido de Silício.

Por outro lado, podemos observar que as co-implantações a baixa temperatura formaram estruturas (supostamente *clusters* de FeSi) que possuem modo vibracional local interno ou externo que se diferenciam dos modos do Si. Após a recristalização por IBIEC, houve uma recuperação parcial dos modos vibracionais do Si cristalino e uma grande atenuação da banda amorfa, o que está de pleno acordo com os resultados obtidos por RBS/C. Podemos notar ainda o aparecimento de novas linhas Raman e a permanência principalmente do pico em $\sim 321 \text{ cm}^{-1}$. Entretanto, nenhum pico intenso foi observado; apenas picos fracos, largos e difusos na forma. Este comportamento é característico de espalhamentos Raman induzido por desordem (DIRS - *Disorder-Induced Raman Scattering*) [134]. As observações dessas linhas são um resultado da quebra da regra de seleção ($\vec{k} \approx 0$) causada por perturbações não periódicas da rede cristalina (do material), que podem ter várias origens estruturais. Isto pode incluir: impurezas diluídas e sistemas de ligas, defeitos isolados tais como vacâncias, defeitos complexos e anarmonicidades. Estas fontes estruturais proporcionam um meio de espacialmente induzir polarizabilidade aleatória, derivando flutuações capazes de

produzir modos Raman ativos adicionais para $\vec{k} \neq 0$. As intensidades dos espalhamentos DIRS refletem, no entanto, uma medida da densidade de estados de fônons. Cabe aqui salientar que apenas uma pequena fração da luz é espalhada pelas imperfeições da rede (defeitos cristalinos) geradas no processo de reconstituição da matriz Si. Estes defeitos possuem caráter estático e espalham luz elasticamente, e suas linhas Rayleigh não estão presentes nos espectros Raman.

Para nosso conhecimento (até onde abrange o acesso a literatura), não existem resultados experimentais sobre as propriedades vibracionais da fase γ -FeSi₂, contudo, há uma predição teórica. Malegori *et al.* [135] calcularam pelo método semi-empírico *tight-binding* as propriedades elásticas desta fase e relataram uma atividade Raman no centro da zona (Γ), em 310 cm⁻¹ para fônons congelados (calculados a zero Kelvin para um sistema perfeito - ordenado), e uma constante anarmônica de 25.52 eV/Å³. O modo IR ativo correspondente foi estimado em 355 cm⁻¹. Como descrito na seção 5.6 a estrutura cúbica fluorita γ , possui 12 átomos (4 átomos de Fe e 8 átomos de Si). Considerando a análise do grupo fator que produz a representação irreduzível de cada sítio (para o grupo espacial que descreve o cristal - O_h^5 - $Fm\bar{3}m$) e de acordo com a tabela 32A e 32B, dado por Rousseau *et al.* [136] tem-se:

- Si (T_d): $F_{1u} + F_{2g}$; totalizando 2 modos (1 IR ativo e 1 Raman ativo)
- Fe (O_h): F_{1u} ; totalizando 1 modo (1 IR ativo)

T_d e O_h , são os subgrupos de simetria puntual.

O total de modos esperados são 3. De acordo com a regra de seleção para estruturas O_h (tabela 32E [136]), os modos u “*ungerade*” F_{1u} são infravermelho ativos e o modo g “*gerade*” F_{2g} é Raman ativo. Com isso, γ -FeSi₂ possui um único modo Raman permitido F_{2g} de primeira ordem ($\vec{k} = 0$), ativo para todas as configurações de polarização. Este modo envolve apenas as vibrações de átomos de Si [90]. O tensor de polarizabilidade α para a estrutura cúbica da fase γ -FeSi₂ é dado por:

$$F_{2g} \begin{pmatrix} \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ & \alpha_{yz} \end{pmatrix} \quad (11.1)$$

onde α_{ij} são as componentes do tensor Raman.

A linha Raman observada experimentalmente em $\sim 321 \text{ cm}^{-1}$ está muito próxima do espalhamento em 310 cm^{-1} calculado a 0 K. Obviamente devemos levar em conta a contribuição da temperatura ambiente (experimento - 300 K) para as extensas vibrações moleculares anarmônicas e a dispersão das vibrações do modo F_{2g} devido às imperfeições da rede e o pequeno tamanho das nanopartículas metálicas.

Por outro lado, alguns trabalhos reportam as propriedades vibracionais do Disiliceto de Níquel [137-140]. Como as estruturas $\gamma\text{-FeSi}_2$ e NiSi_2 são idênticas, podemos confrontar os dados experimentais obtidos com aqueles existentes na literatura. Para esta análise sintetizamos em condição equivalente (implantação / IBIEC) uma amostra com íons Ni^+ . Assim como $\gamma\text{-FeSi}_2$, a estrutura O_h^5 do composto binário NiSi_2 possui um único modo Raman permitido de primeira ordem. Esse modo também corresponde apenas às vibrações de átomos de Si e apresenta igualmente espalhamentos DIRS pouco intensos, largos e de difícil distinção.

De acordo com a célula unitária convencional da estrutura cúbica fluorita, os átomos de metal estão tetraedricamente coordenados ao redor dos sítios de Si, de maneira que o átomo metálico encontra-se dentro de uma cela cúbica de átomos de Si como primeiro-vizinhos. As distâncias interatômicas são respectivamente:

$$\begin{aligned} d_{\text{M-Si}} &= \frac{\sqrt{3}}{4} a_0 \\ d_{\text{Si-Si}} &= \frac{1}{2} a_0 \\ d_{\text{M-M}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} a_0 \end{aligned} \quad (11.2)$$

onde o sub-índice M representa a espécie metálica, Si os átomos de Silício e a_0 o parâmetro de rede do Disiliceto. Nota-se, que as distâncias entre primeiro-vizinho M-Si e segundo-vizinho Si-Si não são muito diferentes, mas a distância primeiro-vizinho M-M é sensivelmente maior. Assumindo os valores a_0 [Tab. 5.2], a distância M-M em $\gamma\text{-FeSi}_2$ é levemente maior (0.28 %) do que em NiSi_2 , de modo que o comprimento das ligações M-M não é fator dominante na constante de força. Por outro lado, Fe e Ni possuem massas similares, mas com uma diferença significativa (55.85 u.m.a frente 58.69 u.m.a, respectivamente) que é refletida na massa reduzida (4.84 % menor que a do Ni). De forma que deslocamentos Raman em $|\vec{k}| \approx 0$ são

esperados para frequências um pouco maiores para γ -FeSi₂, de acordo com a frequência de vibração clássica:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (11.3)$$

onde K é constante de força e μ é a massa reduzida.

A figura 11.10 contempla os espectros obtidos das amostras de Ferro e Níquel como-recristalizadas. Observamos nitidamente a grande similaridade prevista para estes espectros.

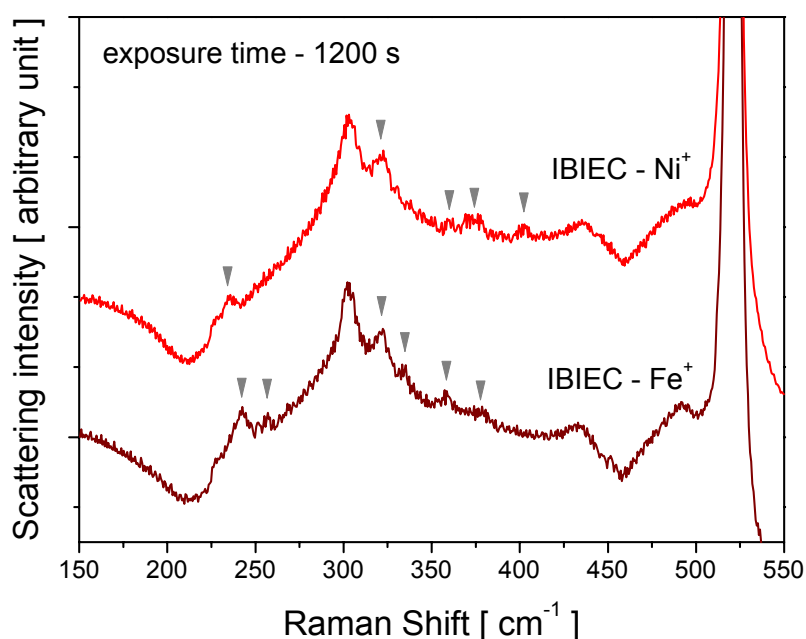


Figura 11.10. Espectros Raman das amostras implantadas com íons Fe⁺ e Ni⁺ e recrystalizadas por IBIEC.

A tabela 11.1 reúne valores da posição dos DIRS inferidos por nossas medidas micro-Raman, juntamente com valores experimentais comumente divulgados na literatura para o NiSi₂ como comparação. Por analogia, inferimos que as linhas Raman correspondentes às amostras implantadas com íons Fe⁺ a 90 K e recrystalizadas por irradiação a 350 °C, pertencem ao único modo Raman ativo F_{2g} da fase γ -FeSi₂. É muito provável que os espalhamentos Raman induzido por desordem detectados, estejam associados a vacâncias de átomos de Si ou ainda defeitos introduzidos tais como anti-sítios metálicos na estrutura cúbica precipitada.

Tabela 11.1. Valores de espalhamentos Raman induzido por desordem observados nas amostras IBIEC Fe⁺ e Ni⁺. Como comparação valores experimentais reportados na literatura para a fase NiSi₂.

γ -FeSi ₂ [cm ⁻¹]	NiSi ₂ [cm ⁻¹]	NiSi ₂ [cm ⁻¹] (ref. 139)	NiSi ₂ [cm ⁻¹] (ref. 140)
242.3	234.2	232	225
256.8	-	-	-
321.6	321.1	320	315
334.8	-	-	-
358.4	360.1	-	-
377.7	374.2	374	372
-	402.2	402	392

Outro ponto importante, é que o pico em ~ 321 cm⁻¹ diminui de intensidade a medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta. A figura 11.11 reporta (numa faixa menor de número de onda, a fim de identificar com mais precisão) espectros obtidos das amostras de Fe como-implantada, como-recristalizada e recozidas a 700 °C e 800 °C por 1 hora.

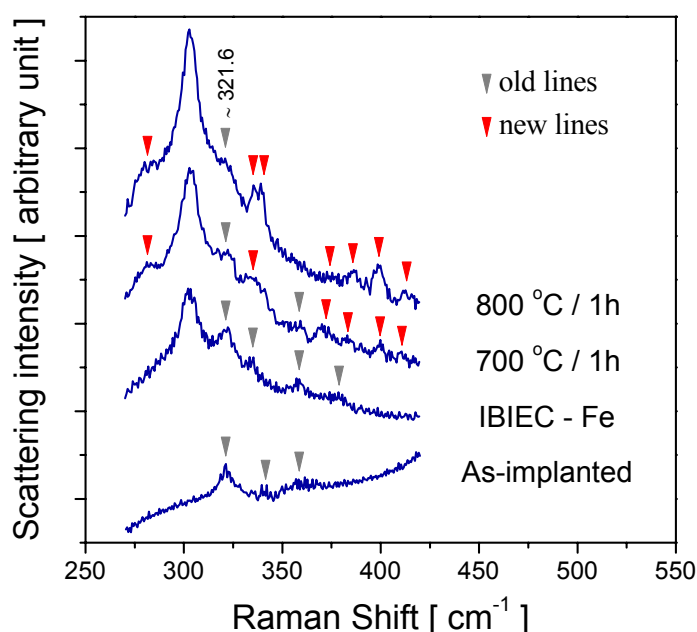


Figura 11.11. Espectros Raman das amostras de Fe como-implantada, como-recristalizada e recozidas a 700 °C e 800 °C por 1 hora em fluxo de gás.

Este comportamento sugere que um processo de *coarsening* (engrossamento) dos precipitados que se encontram na fase γ -FeSi₂ está ocorrendo. Com o aumento em tamanho através de *coarsening*, os precipitados γ atingem um raio crítico, levando-os em sua maioria a uma desestabilização estrutural, o que acarreta na formação de uma

nova estrutura e na transição de fase (este assunto foi previamente discutido no capítulo 6).

Como mencionado anteriormente, a instabilidade da fase γ -FeSi₂ resulta de uma alta densidade de estados Fe-*d* no nível de Fermi, que induz um efeito de distorção tipo Jahn-Teller através de uma forte interação elétron-fônon. Se o mecanismo atuante no estágio de pré-transformação é este considerável acoplamento entre banda eletrônica e distorção de rede, um apreciável acoplamento elétron-fônon também deve ser presente, o que ocasionaria instabilidades nos fônons. Na verdade, este efeito foi prognosticado teoricamente pela grande constante anarmônica de 25.52 eV/Å³, cuja valor, é duas vezes maior do que a do similar NiSi₂ - 9.9 eV/Å³ [135]. Neste último, o nível de Fermi se encontra numa região de menor densidade de estados eletrônicos comparado com a γ , o que o torna substancialmente estável na mesma estrutura fluorita.

11.2.2 Propriedades vibracionais da fase β -FeSi₂

Como descrito na seção 5.6 a estrutura ortorrômbica da fase β -FeSi₂ possui 48 átomos (16 átomos de Fe e 32 átomos de Si). A célula primitiva contém 24 átomos e desta maneira 8 “moléculas FeSi₂”. Os átomos de Fe ocupam dois diferentes sítios, assim como os átomos de Si, e são distinguidos por Fe_I, Fe_{II}, Si_I e Si_{II}. A dificuldade está em determinar quais sítios são ocupados (e por qual tipo de átomo) dentre aqueles possíveis na célula ortorrômbica.

A distinção tornou-se possível, pelo cruzamento de informações sobre as posições atômicas espaciais [83] e a posição dos sítios que satisfazem a simetria requerida pelo grupo espacial D_{2h}^{18} - *Cmca* [141]. Tal abordagem revela a simetria dos quatro sítios atômicos Fe_I, Fe_{II}, Si_I e Si_{II}.

Considerando a análise do grupo fator que produz a representação irreduzível de cada sítio e, de acordo com a tabela 8A e 8B da referência [136] temos:

- Si_I(C₁): 3A_{1g} + 3A_{1u} + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3u} ; totalizando 24 modos (9 IR ativos e 12 Raman ativos)
- Si_{II}(C₁): 3A_{1g} + 3A_{1u} + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3u} ; totalizando 24 modos (9 IR ativos e 12 Raman ativos)

▪ $Fe_I(C_2^x)$: $A_{1g} + A_{1u} + 2B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + 2B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$; totalizando 12 modos (5 IR ativos e 6 Raman ativos)

▪ $Fe_{II}(C_s^{yz})$: $2A_{1g} + A_{1u} + B_{1g} + 2B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + 2B_{3g} + B_{3u}$; totalizando 12 modos (5 IR ativos e 6 Raman ativos)

C_1 , C_2^x e C_s^{yz} , são os subgrupos de simetria puntual.

O total de modos esperados são 72, incluindo 3 translações e 3 rotações do cristal como um todo, e de pleno acordo com os $3n$ modos preditos pela teoria de grupos (n = número de átomos na célula primitiva = 24). De acordo com a regra de seleção para estruturas D_{2h} (tabela 8E [136]), os modos u (B_{1u} , B_{2u} e B_{3u}) são infravermelho ativos e os modos g (A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e B_{3g}) são Raman ativos, enquanto que o modo A_{1u} é um modo silencioso, não ativo no IR nem no Raman. O tensor de polarizabilidade α para a estrutura ortorrômbica da fase β -FeSi₂ é dado por:

$$A_{1g} \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & & \\ & \alpha_{yy} & \\ & & \alpha_{zz} \end{pmatrix} B_{1g} \begin{pmatrix} & \alpha_{xy} & \\ \alpha_{yx} & & \\ & & \end{pmatrix} B_{2g} \begin{pmatrix} & & \alpha_{xz} \\ & & \\ \alpha_{zx} & & \end{pmatrix} B_{3g} \begin{pmatrix} & & \\ & \alpha_{yz} & \\ & & \alpha_{zy} \end{pmatrix} \quad (11.4)$$

onde α_{ij} são as componentes do tensor Raman.

Na totalidade são 36 Raman e 28 IR ativos, que podem ser diferenciados em modos internos e modos externos (ou modos da rede). Os modos da rede são aqueles onde as “moléculas” (ou grupos cristalográficos) vibram como uma unidade, e ocorrem a baixas energias desde que correspondam ao movimento de uma molécula inteira, enquanto que nos modos internos, são, os átomos constituintes que vibram diferentemente dentro da molécula, e ocorrem a altas energias, pois correspondem as vibrações das ligações químicas.

Para distinguir entre os modos de rede e os modos internos, devemos agregar grupos de átomos vizinhos para formar moléculas, como por exemplo: $Fe_I + 2Si_{II}$ ou $Fe_{II} + Si_I + Si_{II}$, e examinar a simetria destas unidades. Neste caso, a simetria estará nos sítios dos átomos de Si (C_1). Logo os modos de rede (externos) compreendem 18 IR ativos e 24 Raman ativos. Os modos internos são então devidos aos átomos de Fe, que geram 10 IR ativos, e 12 Raman ativos. Um exame cuidadoso dos dois sítios Fe_I e Fe_{II} foi realizado por Dusausoy *et al.* [83], mostrando que seus vizinhos mais próximos são $4Si_I$ e $4Si_{II}$ para cada sítio de Fe. As distâncias interatômicas entre os Fe-Si são

2.34 Å e 2.39 Å para Fe_I e 2.34 Å e 2.44 Å para Fe_{II}, portanto, os dois sítios de Fe são similares. Como as frequências de vibração dos modos internos de cada sítio de Fe estão muito próximas, é muito provável que se sobreponham.

Na figura 11.12, estão ilustrados os espectros que evidenciam uma transição de fase, no caso a transformação $\gamma \rightarrow \beta$, onde 11 deslocamentos Raman distintos são claramente observáveis. Os poucos trabalhos experimentais existentes na literatura, relatam 20 linhas Raman que foram observadas em cristal bulk por investigação minuciosa utilizando-se diferentes configurações de polarização [142,143]. Também se verificou a existência de polarizações assimétricas ao longo dos eixos *b* e *c* da estrutura ortorrômbica [144]. De fato, a configuração cristalográfica nestas duas direções é absolutamente diferente [vide Fig. 5.8 seção 5.6] embora os parâmetros de rede sejam muito similares em tamanho. Cabe ressaltar, como mostram estes trabalhos, a grande dificuldade em se obter acurácia e de se realizar medidas de alta resolução. Isto é devido ao fraco espalhamento Raman da estrutura β -FeSi₂, cuja intensidade de sua linha mais proeminente é cerca de $\sim 1/500$ a intensidade da linha do fônon óptico TO da rede diamante do Silício.

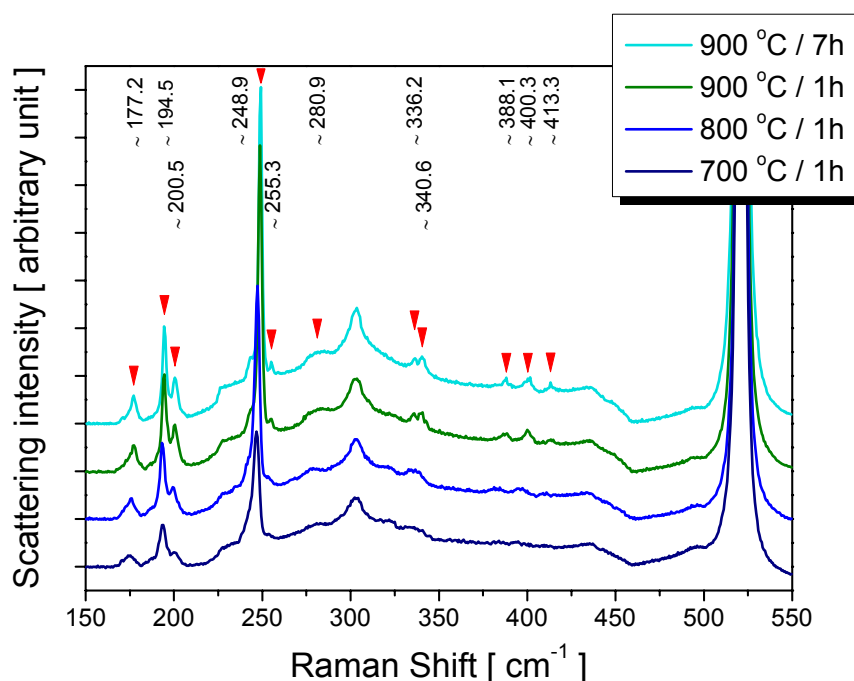


Figura 11.12. Espectros Raman das amostras submetidas a tratamento térmico em atmosfera gasosa (95 % N₂ - 5 % H₂).

Todas as linhas abaixo de 350 cm^{-1} são atribuídas a espalhamentos de primeira ordem, enquanto que algumas linhas acima de 350 cm^{-1} podem ser aferidas a espalhamentos de segunda ordem (justificada pela ausência de componentes de polarizabilidade) [144]. Lefki *et al.* [142] conferiram às linhas em aproximadamente 194 , 249 e 341 cm^{-1} como pertencentes às componentes diagonais do modo A_{1g} (α_{ij} , $i = j = x, y, z$) do tensor polarizabilidade α , no entanto, na região $330 - 345 \text{ cm}^{-1}$ temos em nossas medidas para uma mesma polarização, a superposição de dois picos.

O surpreendente é que as principais linhas Raman da estrutura β aparecem acentuadas na amostra recozida a $700 \text{ }^\circ\text{C} / 1\text{h}$, de modo que o surgimento esperado seria em torno de $900 \text{ }^\circ\text{C}$. O aumento em intensidade observado com o aumento da temperatura de tratamento térmico é devido à formação, aumento da quantidade e coarsening de nanopartículas $\beta\text{-FeSi}_2$ via processo inomogêneo de Ostwald ripening ativado por annealing. Como podemos notar, a intensidade do sinal está saturada para as amostras que foram recozidas a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, implicando que esta temperatura é suficiente para completa transformação $\gamma \rightarrow \beta$. Esta transformação, confirmada pelo acréscimo na intensidade das linhas, custa a estrutura γ , uma redução em seu volume $(V_\beta - V_\gamma) / V_\gamma$ de $\sim 2.76 \%$, e conseqüentemente uma diminuição na energia de tensão elástica, devido ao grande *misfit* ^{#29} entre a estrutura ortorrômbica β em formação e a estrutura cúbica da matriz Si, de forma que uma grande quantidade de defeitos podem ser introduzidos na estrutura β pelas mudanças de coordenação atômica local. Esta questão será discutida a seguir.

11.2.3 Efeitos de danos, tensão e deformação

Embora $\beta\text{-FeSi}_2$ seja um semiconductor de gap indireto, há evidência teórica para a possibilidade de uma transição para gap direto devido a efeitos de deformação. Cabe lembrar que a viabilidade do $\beta\text{-FeSi}_2$ como um emissor óptico depende crucialmente da natureza direta do processo de recombinação.

Usamos a espectroscopia de espalhamento micro-Raman não apenas para detectar as formações e transições de fase, mas também para avaliar a qualidade

^{#29} A tradução em português mais adotada é “desajuste”.

estrutural e o estado de deformação das nanopartículas, como também monitorar a matriz de Silício circundante ao Siliceto a cada estágio de síntese. Estas informações são de vital importância para a propriedade de emissão de luz (este assunto será abordado na subseção 11.2.6).

Na figura 11.13 estão ampliados os dois principais espalhamentos (194 e 249 cm^{-1}) pertencentes a componentes diagonais do modo A_{1g} , que como vimos, envolvem apenas átomos de Si que vibram em conjunto como uma unidade (molécula inteira), e ocorrem a baixas energias (modos externos). No espectro, como podemos observar, estas linhas se deslocam para frequências mais altas (*blueshift*) a cada etapa do processo de síntese.

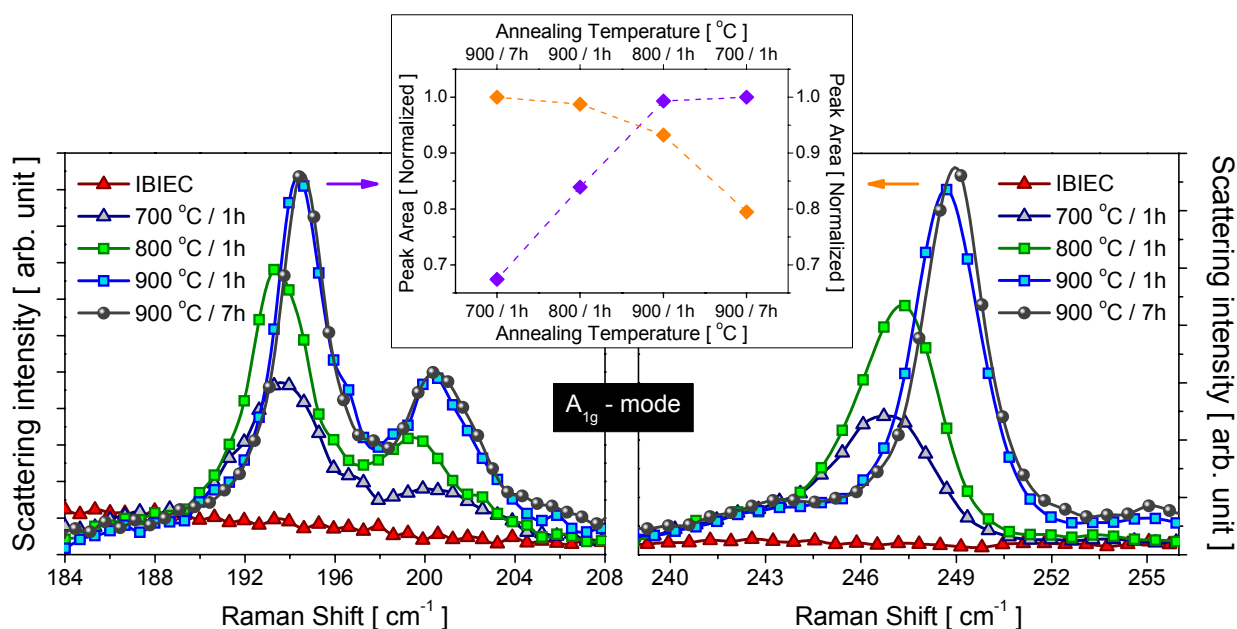


Figura 11.13. Proeminentes linhas em ~ 194 e 249 cm^{-1} pertencentes a duas componentes diagonais do modo Raman ativo A_{1g} .

Três importantes mecanismos podem ser os responsáveis por estes deslocamentos em frequência para o azul. O primeiro é baseado no efeito do tamanho da nanopartícula. Um aumento de tamanho é esperado resultar em um decréscimo na largura de linha e um deslocamento para maiores números de onda. O segundo é associado a efeitos de tensão. Para tensões compressivas uniformes, a diminuição do parâmetro de rede aumenta a frequência dos modos vibracionais. Terceiro, estes deslocamentos podem estar relacionados ao desaparecimento de $\beta\text{-FeSi}_2$ parcialmente defeituosos, ou seja, estruturas deficientes em átomos de Ferro. A diminuição destas

imperfeições ocasiona um decréscimo no comprimento das ligações químicas entre vizinhos dos sítios vacantes, e conseqüentemente um fortalecimento da constante de força (*phonon-hardening*) de forma que há um aumento na frequência dos modos vibracionais. Já o inset da Fig. 11.13 contempla a evolução das áreas dos espalhamentos em questão a cada tratamento térmico.

Guizzetti *et al.* [144] constataram teoricamente que a polarização XX é um fator predominante principalmente para o espalhamento em $\sim 249 \text{ cm}^{-1}$ enquanto que a polarização ZZ é um fator dominante para o espalhamento em $\sim 194 \text{ cm}^{-1}$. Experimentalmente aos comportamentos de polarização XX e ZZ encontram correspondência ao longo dos eixos *a* e *c* da estrutura ortorrômbica $\beta\text{-FeSi}_2$, respectivamente. Contudo, não há indicação que a polarização YY esteja associada ao eixo *b*. Por outro lado, tem sido mencionado que um parâmetro que avalia as propriedades de rede é a razão de intensidade θ entre as linhas Raman 194 e 249 cm^{-1} : $\theta = I_{194} / I_{249}$. Portanto, θ pode estimar o crescimento cristalino ao longo dos eixos *a* e *c*, já que é considerado estar correlacionado às polarizações XX e ZZ. Calculamos esta razão a partir das intensidades dos espectros da Fig. 11.12. Os resultados encontram-se na figura 11.14, onde vemos um decréscimo de θ com o aumento de temperatura e tempo de annealing.

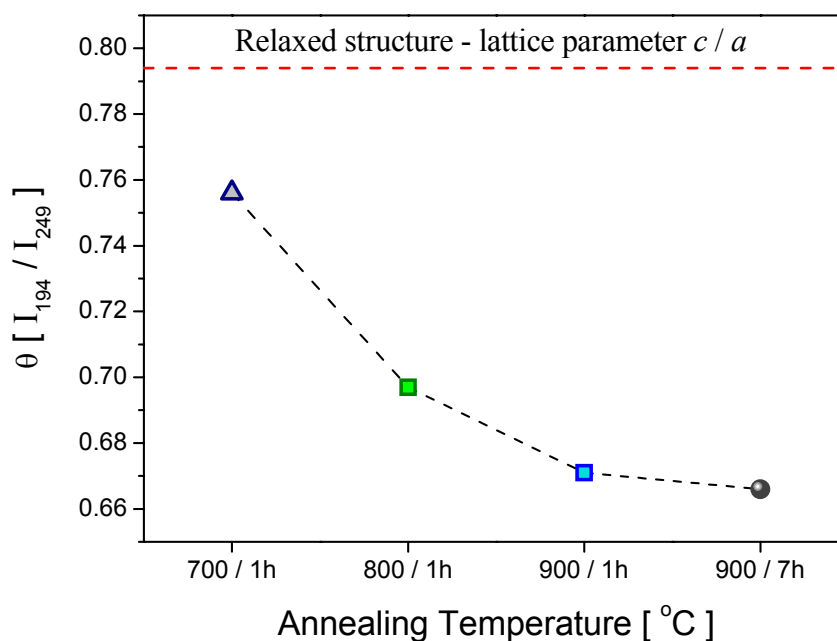


Figura 11.14. Razão θ como uma função dos tratamentos térmicos. O decréscimo desta razão é uma indicação que as estruturas estão tensionadas.

Para uma estrutura perfeita completamente relaxada, a razão entre os parâmetros de rede c/a é de 0.794. Os resultados experimentais estão bem abaixo deste valor o que indica que realmente as estruturas estão deformadas. Pelo menos um parâmetro de rede está sob tensão compressiva, o que corrobora os deslocamentos para o azul observados. Cabe salientar, a este ponto, que é virtualmente impossível distinguir as contribuições de cada efeito citado (tamanho, tensão e cristalinidade) nos deslocamentos observados para o azul. Contudo, é possível apontar os mecanismos que produzem o efeito de tensão nas nanopartículas.

Por outro lado, as respectivas linhas (~ 194 e 249 cm^{-1}) das amostras recozidas a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ estão levemente deslocadas para frequências maiores quando comparados aos espalhamentos (194 e 247.3 cm^{-1}) reportados para cristal único $\beta\text{-FeSi}_2$, livre de tensionamento [144] (linhas tracejadas na figura 11.15).

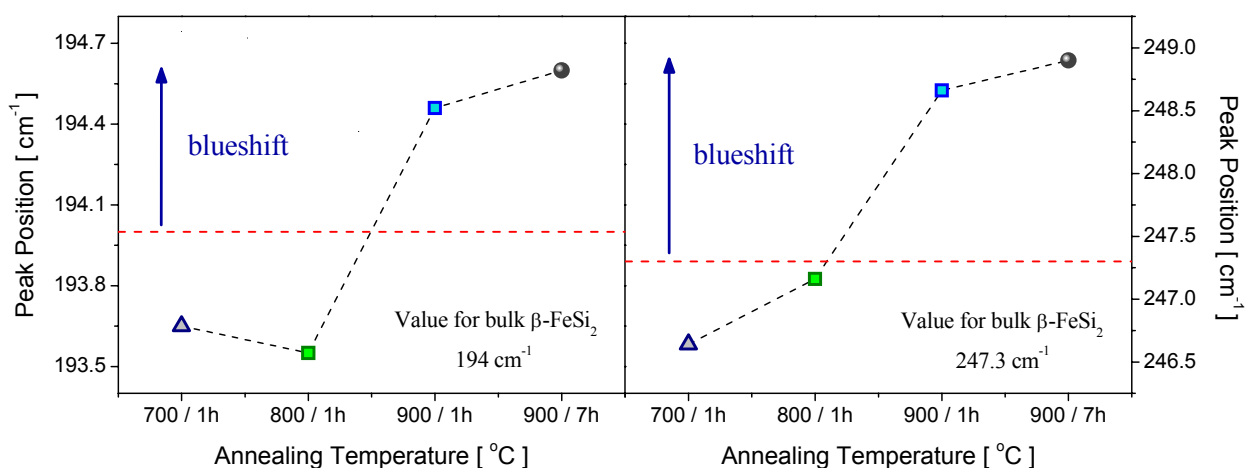


Figura 11.15. Posição dos picos Raman ~ 194 e 249 cm^{-1} como uma função dos tratamentos térmicos. Os picos das amostras recozidas a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ estão deslocados para o azul quando comparados aos valores do cristal bulk.

Na verdade, do contrário, pequenos deslocamentos para o vermelho (*redshift*) seriam esperados, devido ao possível empobrecimento da qualidade cristalina do material sintetizado por feixe de íons quando confrontado com a qualidade altíssima do cristal bulk. Entretanto, as amostras que sofreram tratamentos térmicos a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ possuem excelente qualidade cristalina, como comprovado por suas linhas bastante estreitas. Como exemplo, para a amostra recozida por 7 horas a largura a meia altura (FWHM) da linha 249 cm^{-1} é estimada em 2.3 cm^{-1} , que é comparável a valores encontrados na literatura para cristais bulk [143,145] como mostra a figura 11.16.

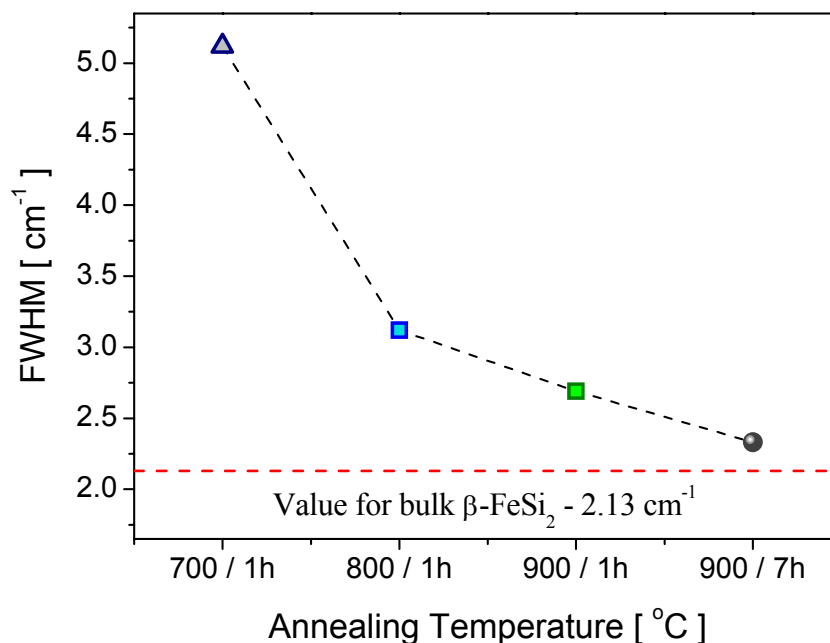


Figura 11.16. Largura a meia altura (FWHM) do pico Raman $\sim 249 \text{ cm}^{-1}$ como uma função dos tratamentos térmicos. As FWHM das amostras recozidas a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ são comparáveis ao valor do cristal bulk.

Então, como argumentar o *blueshift* observado nestas amostras tratadas termicamente a $900 \text{ }^\circ\text{C}$? Para responder esta questão, temos que analisar a matriz hospedeira.

O espalhamento Raman de primeira ordem em $\sim 521 \text{ cm}^{-1}$ do Si cristalino, possui forma Lorentziana e corresponde a fônons ópticos triplamente degenerados no centro da zona (Γ). Tanto a posição, intensidade, largura como a forma desta linha, são sensíveis à presença de deformações, mudanças estruturais e danos na rede cristalina. A presença de danos leva a um decréscimo na intensidade dos modos vibracionais de primeira ordem e um alargamento das linhas, relacionado às quebras de ligações e desordem atômica. No entanto, deslocamentos para frequências menores que o valor livre de tensão (*redshift*), geralmente indica tensão trativa ($\sigma > 0$) enquanto que deslocamentos para frequências maiores que o valor livre de tensão (*blueshift*) indica tensão compressiva ($\sigma < 0$). Entretanto, isto nem sempre é correto. Tanto tensão trativa ou compressiva podem estar presentes em sistemas complexos ou altamente desordenados, e dependendo da magnitude relativa da tensão, deslocamentos para cima ou para baixo do pico Raman livre de tensionamento são observados. De maneira que devemos ser cautelosos em afirmar tais sentenças. A figura 11.17 mostra a

evolução do fônon transversal óptico de primeira ordem TO (Γ) em $\sim 521 \text{ cm}^{-1}$ do Silício cristalino a cada estágio de síntese.

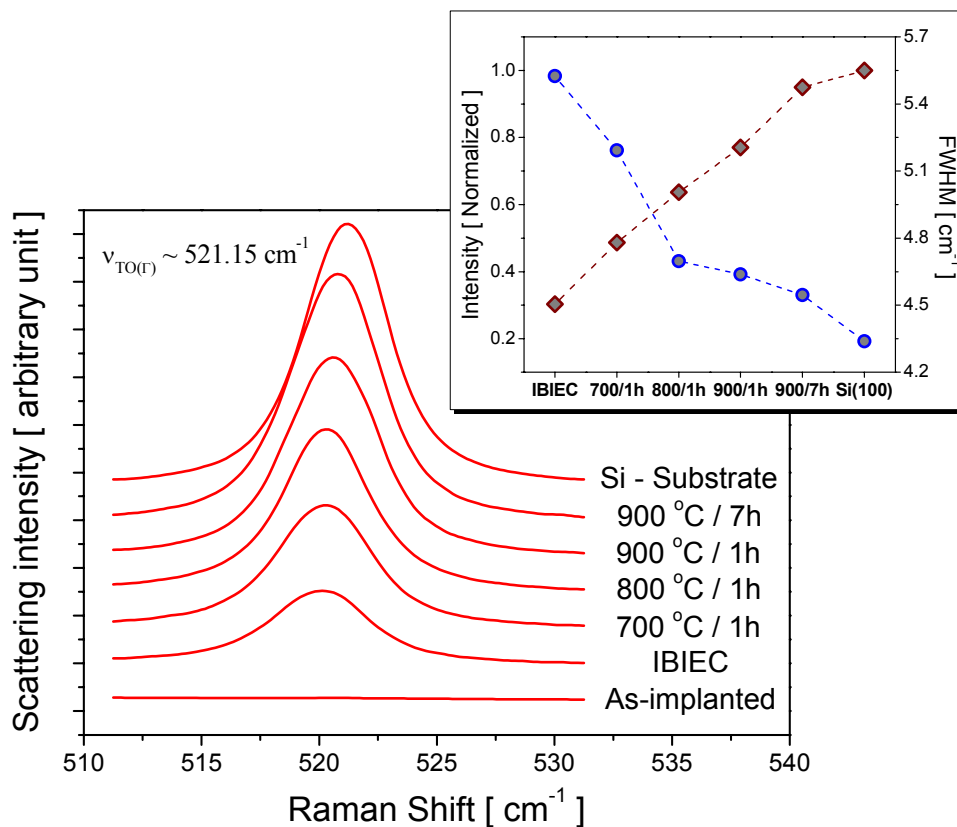


Figura 11.17. Evolução da linha Raman do fônon TO do Si em $\sim 521 \text{ cm}^{-1}$ a cada estágio de síntese. O inset contempla as intensidades relativas ao Si cristalino bulk (100), juntamente com as respectivas larguras a meia altura.

Como pode ser notado, os sinais se intensificam e deslocam-se em direção ao valor bulk do Si cristalino (521.15 cm^{-1}). Estes resultados são consistentes com ambos os materiais, Silício e Siliceto. Partem de um estado altamente desordenado e tornam-se mais ordenado à medida que a temperatura de annealing aumenta. No inset estão discriminados: o progressivo aumento da intensidade - quase linear (eixo da esquerda normalizado) e os respectivos decréscimos da largura a meia altura (eixo da direita) a partir de cada procedimento aplicado. Como dissemos tais comportamentos refletem uma transição de uma grande quantidade de material não cristalino para uma microestrutura mais cristalina. Apesar deste fato, todas as linhas apresentam-se deslocadas para o vermelho quando comparadas com o substrato virgem livre de tensão e deformação, como mostra a Fig. 11.17 e quantitativamente detalhado na figura 11.18.

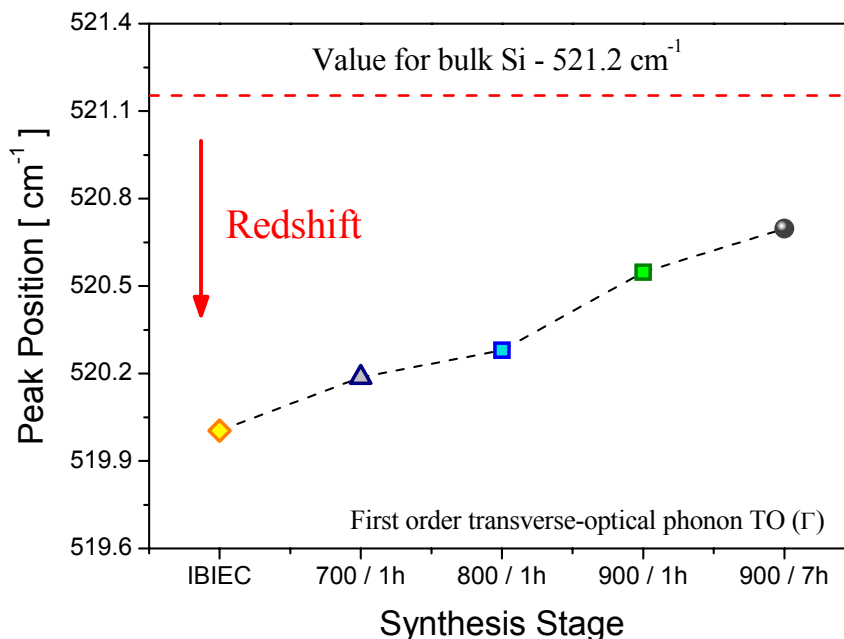


Figura 11.18. Posição do pico Raman do fônon TO do Si a cada estágio de síntese. Os picos apresentam-se deslocados para o vermelho quando comparados com o Si bulk cristalino livre de tensão e deformação.

Não acreditamos que os *redshifts*, principalmente aqueles observados nas amostras submetidas à temperatura de 900 °C têm como sua origem deformações provocadas por danos, embora não descartamos totalmente este efeito. A nossa proposição é que uma rede tensionada trativamente desempenha papel dominante nos deslocamentos para o vermelho.

No que segue, iremos discutir quatro possíveis origens da tensão no nosso sistema (nanopartículas + matriz) e os tipos de deformação relacionada a eles, que são: mudança de fase, redução no volume atômico do Si, *mismatch*^{#30} de rede e diferenças na expansão térmica.

Quando as amostras como-recristalizadas são tratadas termicamente, ocorre a transformação $\gamma \rightarrow \beta$. Esta transição de fase é acompanhada de um aumento de volume ($160.2 \text{ \AA}^3 \rightarrow 601.9 \text{ \AA}^3$). Este considerável aumento é compensado (através de equilíbrio elástico) por tensão compressiva nas nanopartículas e na matriz circundante ou adjacente às nanopartículas. Outro ponto importante, é que durante a formação do Siliceto sempre existe uma mudança volumétrica da rede. Uma explanação qualitativa reside no fato de que quando o $\beta\text{-FeSi}_2$ é formado há um decréscimo no volume

^{#30} A tradução em português mais adotada é “descasamento”.

atômico do Si. Cada átomo de Silício ocupa 18.81 \AA^3 na célula ortorrômbica ao invés de 20.02 \AA^3 na célula cúbica o que resulta em uma redução de volume de $\sim 6.04 \%$. Um caminho para acomodar esta redução de volume, é por expansão isotrópica do Siliceto (tensão trativa na estrutura β) o que causa distorção na rede da matriz Si.

Estudos sobre o relacionamento orientacional entre $\beta\text{-FeSi}_2$ e a matriz Si, tem revelado a existência de certas orientações preferenciais de crescimento epitaxial, embora não haja um simples casamento entre a estrutura ortorrômbica β com a rede cúbica do Si, como pode ser visualizado esquematicamente na figura 11.19. Contudo estas orientações variam com as diferentes técnicas de síntese, condições de crescimento, tratamentos térmicos e orientação cristalina do substrato: Si(111) ou Si(001).

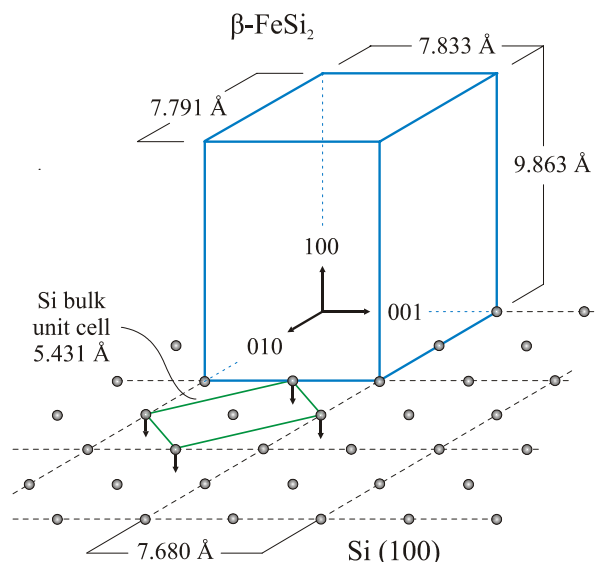


Figura 11.19. Diagrama esquemático mostrando uma relação epitaxial particular quando $\beta\text{-FeSi}_2$ é crescido em substrato de Si(100).

Considerando uma média dos relacionamentos orientacionais reportados na literatura, temos como resultado um mismatch de rede de 3.8% entre $\beta\text{-FeSi}_2$ e Silício. A Fig. 11.19 ajuda a compreender deformações provocadas por tensão compressiva sob a estrutura ortorrômbica imposta pela matriz cúbica.

Devido à restrição elástica ao longo da direção paralela à superfície que o substrato impõe (*compliance* - restrição mecânica lateral), estas tensões compressivas provocadas pela mudança de fase, redução no volume atômico do Si e mismatch de rede, relaxam ao longo da direção perpendicular a superfície (*out-of-plane*) causando

deformação positiva (tensão trativa) na rede do Si.

O último refere-se a efeitos térmicos. β -FeSi₂ possui um coeficiente de expansão térmica anisotrópico [146]: α ao longo do eixo a ($\alpha // a - 16.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) é muito maior do que nos outros eixos ($\alpha // b - 2.6 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$), ($\alpha // c - 4.15 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), sendo que na média ($\approx 6.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) é duas vezes maior do que o coeficiente do Si - $2.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [147] e no mínimo dez vezes maior que o coeficiente de expansão térmica do SiO₂ - $5.4 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [148]. Esta diferença resulta em uma maior contração do Siliceto do que a matriz hospedeira SiO₂/Si quando as amostras são resfriadas de altas temperaturas de annealing para a temperatura ambiente. A diferença de contração térmica mencionada converte-se em tensão trativa na rede do Si. De forma que estes efeitos (mudança de fase, redução no volume atômico do Si, mismatch de rede e diferenças na expansão térmica), levando-se em consideração a devida proporção, são os maiores contribuidores para os deslocamentos para o vermelho observado nos espectros do fônon transversal óptico TO do Silício [Fig. 11.17], e para os deslocamentos para o azul detectados nas linhas principais do Siliceto [Fig. 11.13].

Como vimos, a temperatura de annealing é de fundamental importância tanto para a melhora da cristalinidade do Silício/Siliceto, quanto para efeitos de tensão/deformação dos mesmos. Contudo no IBIEC, uma quantidade considerável de Fe implantado (que estava em meio amorfo) torna-se intersticial na rede do Si ^{#31}, após a recristalização (sendo sua maior parte precipitada na fase γ). Através dos annealings esses átomos intersticiais possuem energia térmica suficiente para difundir e migrar dos interstícios. Como resultado a matriz tende a relaxar. Essa relaxação é observada e caracterizada pelos deslocamentos do pico do fônon TO do Si em direção ao valor bulk do Si cristalino. Por outro lado, os recozimentos implicam em coarsening das nanopartículas via processo de Ostwald através da dissolução das partículas menores, e ainda pela contínua incorporação dos átomos de Fe intersticiais pelas nanopartículas. De modo que estes grandes aumentos de volume (dependente da temperatura de annealing) são contrabalançados por compressão no Siliceto. A tensão é aliviada na sua maioria pela geração de desordem estrutural (desajustes, deslocamentos de rede, ligações distorcidas, etc.) confinada a interface β -FeSi₂/Si.

^{#31} Lembrando que a solubilidade sólida do Fe em matriz Si é extremamente baixa.

11.2.4 Profundidade de penetração óptica

O comprimento de onda do laser de excitação é de fundamental importância na caracterização micro-Raman. O sinal detectado origina-se de um volume definido pelo comprimento de onda e pelo diâmetro do feixe de laser, e a penetração da luz aumenta conforme o aumento do comprimento de onda da luz do laser [149,150]. Por outro lado, a radiação do laser incidente sofre decréscimo exponencial ao penetrar o material, de acordo com a Lei de Beer. Esta atenuação está relacionada à espessura do material (camada ou filme) e o coeficiente de absorção do meio. A intensidade total da luz espalhada integrada da superfície s a uma profundidade d é dada por [149]:

$$I_s = I_0 D \int_0^d e^{-2\alpha x} dx = \frac{I_0 D}{2\alpha} (1 - e^{-2\alpha d}) \quad (11.5)$$

enquanto que, da profundidade d a infinito, é dada por:

$$I_d = I_0 D \int_d^\infty e^{-2\alpha x} dx = \frac{I_0 D}{2\alpha} e^{-2\alpha d} \quad (11.6)$$

I_0 , D e α são a intensidade da luz incidente, seção transversal do espalhamento Raman e o coeficiente de absorção óptica do meio material (dependente do comprimento de onda de excitação), respectivamente. Se assumirmos que a profundidade de penetração óptica d_p é dada pela profundidade que satisfaz a relação;

$$\frac{I_d}{I_s + I_d} = 0.1 \quad (11.7)$$

então, esta profundidade é dada por:

$$d_p(\lambda) = \frac{-\ln 0.1}{2\alpha(\lambda)} = \frac{2.3}{2\alpha(\lambda)} = \frac{1.15}{\alpha(\lambda)} \quad (11.8)$$

As profundidades de penetração óptica d_p em Si bulk cristalino e β -FeSi₂ bulk para os diferentes comprimentos de onda do laser de Argônio estão listados na tabela 11.2.

Tabela 11.2. Profundidade de penetração óptica - d_p , dos diferentes comprimentos de onda do laser de Ar⁺, em Si bulk cristalino e β -FeSi₂ bulk.

λ [nm]	λ [eV]	d_p em Si [nm]	d_p em β -FeSi ₂ [nm]*
457.9	2.708	320	16.6
488	2.541	570	17.5
514.5	2.410	770	18.3

* Calculado através do coeficiente de extinção k listado na referência [151].

Vemos que a profundidade de penetração óptica do β -FeSi₂ é muito menor que a do Si, o que significa que o Siliceto absorve fortemente luz em relação ao Si cristalino. Contudo, em nossas amostras, a luz penetra não somente no Siliceto, mas no sistema SiO₂/Si + nanopartículas β -FeSi₂.

Nós temos estimado a penetração da linha 514.5 nm do laser de Ar⁺ na amostra tratada a 900 °C / 7h através do coeficiente de extinção k obtido por Espectroscopia Elipsométrica (uma subseção denominada “Absorção óptica” caracterizada por esta técnica será dedicada em seção seguinte). Como vimos, a profundidade de penetração da radiação do laser é inversamente proporcional a $\alpha(\lambda)$. Entretanto o coeficiente de absorção óptica está relacionado ao coeficiente de extinção pela seguinte expressão:

$$\alpha(\lambda) = 4\pi \frac{k(\lambda)}{\lambda} \quad (11.9)$$

De maneira que:

$$d_p(\lambda) = \frac{1.15}{4\pi} \frac{\lambda}{k(\lambda)} \quad (11.10)$$

Dos dados elipsométricos, o coeficiente de extinção para o comprimento de onda 514.5 nm corresponde a $k \sim 0.166$. Logo, pudemos estimar d_p :

$$d_p(\lambda) = \frac{1.15}{4\pi} \frac{514.5 \text{ nm}}{0.166} \approx 284 \text{ nm} \quad (11.11)$$

Ou seja, 284 nm, é a profundidade de penetração aproximada do $\lambda = 514.5$ nm no sistema SiO₂/Si + nanopartículas β -FeSi₂. Como a camada de Dióxido de Silício é transparente a luz visível, a penetração efetiva no meio Silício-Siliceto é de 284 nm. Por outro lado, também podemos associar a intensidade da linha do fônon TO em $\sim 521 \text{ cm}^{-1}$ do Si cristalino, com a profundidade da camada sondada, através da seguinte relação de proporcionalidade:

$$d_p \propto \ln \frac{I}{I_0} \quad (11.12)$$

No inset da figura 11.17 observa-se que a intensidade desta linha, aumenta em função de cada procedimento aplicado (IBIEC e diferentes tratamentos térmicos). Assumindo a intensidade referência I_0 como a da amostra recozida a 900 °C / 7h e sua respectiva profundidade de penetração - 284 nm obtida por Elipsometria (como a profundidade da camada sondada) determinamos as demais profundidades, como mostra a

figura 11.20.

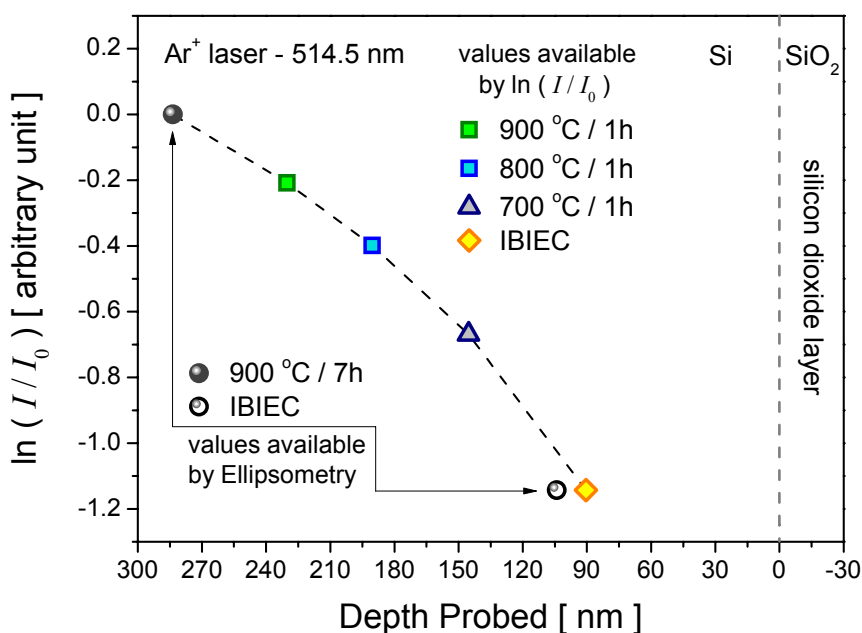


Figura 11.20. Profundidade da camada sondada estimada através da relação $\ln(I/I_0)$, onde a intensidade do pico do fônon TO do Si da amostra recozida a 900 °C / 7h foi escolhida como intensidade referência I_0 , assim como a profundidade de penetração óptica - 284 nm foi assumida como referência da profundidade da camada sondada.

Este decréscimo da profundidade da camada sondada está associado à microestrutura de cada amostra. A amostra IBIEC contém uma grande densidade de nanopartículas metálicas ($\gamma\text{-FeSi}_2$) dispersas e uma quantidade significativa de Fe intersticial na matriz recristalizada. Além disso, a matriz Si circundante a esses precipitados é um tanto danificada. Devido a isto, e principalmente que a luz do laser não penetra através do metal, observa-se uma apreciável atenuação. Sob tratamento térmico: há mudança de fase (metálica \rightarrow semicondutora), incorporação dos átomos intersticiais pelas nanopartículas via processo de difusão, decréscimo na densidade das mesmas (processo de Ostwald - mais dispersas espacialmente) e melhora da cristalinidade da matriz hospedeira. De maneira que, conforme o aumento da temperatura e tempo de annealing a qualidade da amostra aumenta e conseqüentemente pelos motivos citados, a profundidade de penetração óptica do laser.

Embora este procedimento utilizado não seja realmente preciso, é um meio de inferir, com uma boa aproximação a profundidade da camada sondada. Por exemplo, o coeficiente de extinção k para o comprimento de onda 514.5 nm para a amostra

como-recristalizada obtido por Elipsometria é de ~ 0.452 . A profundidade d_p resultante deste k é de:

$$d_p(\lambda) = \frac{1.15}{4\pi} \frac{514.5 \text{ nm}}{0.452} \approx 104 \text{ nm} \quad (11.13)$$

Pelo método do logaritmo natural das intensidades relativas, a profundidade obtida para esta amostra é cerca de 90 nm. Um erro de $\sim 15.5\%$, valor este dentro da maioria dos erros associados à diversas técnicas experimentais.

11.2.5 Valor estimado para a tensão

A relação entre tensão/deformação, e variações em frequência Raman é bastante complexa. Em princípio, todas as componentes não zero do tensor deformação influenciam na frequência do espalhamento TO (Γ). Existem condições, entretanto, em que a correlação entre tensão/deformação e deslocamentos Raman torna-se linear. A fim de obter informações quantitativas sobre a deformação, algum conhecimento prévio sobre a distribuição de tensão/deformação em amostras sintetizadas por feixe de íons é necessário. Em outras palavras é preciso assumir um modelo. Porém, o objetivo da presente análise não é quantificar precisamente a deformação, mas sim avaliar o estado de deformação das nanopartículas.

Uma vez que se conhece muito mais sobre as constantes elásticas do Si do que do β -FeSi₂, propomos estimar a tensão na rede do Silício adjacente ao Siliceto e então equipará-la à tensão no Siliceto. Assumindo-se que o sistema (Si + β -FeSi₂) somente pode relaxar na direção z [152,153], (onde z é perpendicular a superfície implantada, e x e y são as coordenadas que restringem o plano paralelo a esta superfície), a seguinte relação torna-se válida [154]:

$$\Delta\omega = -323\varepsilon = -0.195\sigma \quad (11.14)$$

onde $\Delta\omega$ (em cm^{-1}) é a diferença entre a posição do pico do fônon TO deslocado no espectro Raman e o valor do fônon para o Si bulk relaxado localizado em $\sim 521 \text{ cm}^{-1}$. ε e σ são a deformação e a tensão (em kbar)^{#32}, respectivamente.

^{#32} 1 kbar = 10^{-1} GPa.

Para fim da análise, utilizamos os dados da amostra recozida a 900 °C / 7h, onde o valor de $\Delta\omega = 520.697 - 521.153 = -0.456 \text{ cm}^{-1}$ foi obtido. Substituindo-o na Eq. 11.14, encontramos um $\varepsilon_{\text{Si}} = 0.001412$ e um σ_{Si} de 0.2338 GPa para o Si adjacente às nanopartículas. Note que estes valores ($\sigma > 0$ e $\varepsilon > 0$) representam tensão e deformação trativa na rede do Si. Do contrário, (assumindo-se tensão/deformação isotrópica no sistema) estes valores são negativos para o Siliceto ($\varepsilon_{\beta} = -0.001412$ e $\sigma_{\beta} = -0.2338 \text{ GPa}$). Através da simples relação entre o módulo de elasticidade E e a tensão/deformação, isto é; $E = \sigma / \varepsilon$, e usando-se um $E = 205 \text{ GPa}$ (valor experimental típico para $\beta\text{-FeSi}_2$ [151]) obtemos uma deformação para a respectiva tensão:

$$\varepsilon = \frac{-0.2338 \text{ GPa}}{205 \text{ GPa}} = -0.001140 \quad (11.15)$$

Ou seja, $\varepsilon_{\beta} < \varepsilon$, o que indica que as nanopartículas estão deformadas compressivamente. Esta deformação compressiva é manifestada como um decréscimo de aproximadamente 0.24 % no comprimento das ligações da matriz $\beta\text{-FeSi}_2$. A importância disto será discutida na próxima subseção.

11.2.6 Relação com a emissão de luz

O caráter d predominante dos estados em ambos os lado do gap de energia no $\beta\text{-FeSi}_2$, permite em sua maior parte, apenas pequenos valores de força de oscilador ao longo do gap. Entretanto, existem estados eletrônicos que envolvem percentagens muito mais baixas de Fe - d e uma maior contribuição dos estados p , de ambos Si e Fe. Um estado eletrônico como este no $\beta\text{-FeSi}_2$ é uma transição direta no ponto Y [93]. Esta transição possui uma considerável força de oscilador, uma vez que ela envolve uma mudança no caráter de d para p entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução correspondente, tornando o ponto Y extremamente importante para aplicação optoeletrônica. Cálculos teóricos também mostram que o ponto Y é extremamente sensível a tensões e distorções de rede [91-93]. A teoria prevê que se as constantes de rede b e c forem expandidas em $\sim 0.17 \%$, então o ponto Y torna-se a transição fundamental ^{#33}.

^{#33} Entretanto nada foi predito ou concluído no caso de contração das constantes de rede a , b e c da estrutura ortorrômbica $\beta\text{-FeSi}_2$.

Esta é a razão física proposta para a ausência de emissão de luz em monocristais β -FeSi₂ bulk livres de tensão e deformação. Apenas tem sido observada luminescência em filmes finos e precipitados embebidos na matriz onde a tensão supostamente desempenha papel chave na propriedade material do Disiliceto. É sugerido que as tensões detectadas nestes sistemas podem resultar numa deformação suficiente para causar a transição direta no Y, permitindo então dessa maneira, a emissão de luz.

11.3 Microscopia eletrônica de transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi uma importante ferramenta na caracterização estrutural do sistema SiO₂/Si + nanopartículas, a qual permite uma alta resolução em imagem, uma vez que os elétrons apresentam comprimentos de onda ^{#34} extremamente pequenos em comparação com outras formas de radiação (luz, raio-x, nêutrons). Através da sua utilização, foi possível obter importantes informações complementares aos resultados obtidos por RBS/C e μ -Raman.

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico JEOL-2010 de 200 kV do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. Em linhas gerais, o microscópio consiste em um filamento no qual é extraído (por emissão termiônica) um feixe de elétrons coerentes (tanto do ponto de vista espacial como temporal), que são então acelerados por um potencial de até 200 kV. Um sistema de lentes eletromagnéticas permite colimar e ajustar a iluminação do feixe de elétrons sobre a amostra. Outro sistema de lentes permite focalizar os elétrons transmitidos definindo um plano onde se forma o padrão de difração e um plano onde se forma a imagem. Um terceiro sistema de lentes eletromagnéticas é responsável pela magnificação da imagem. Finalmente, uma abertura localizada no plano da difração permite separar os elétrons espalhados dos que não são espalhados pela amostra.

^{#34} O comprimento de onda (λ) dos elétrons por sua vez dependerá da tensão de operação do equipamento, sendo que para um microscópio operando em 200 kV tem-se $\lambda = 0.0251 \text{ \AA}$.

As informações obtidas sobre as propriedades estruturais resultam da interação do feixe de elétrons ao atravessar o alvo fino. Durante sua trajetória dentro do alvo, os elétrons tanto podem ser espalhados devido a uma variedade de processos, como também não serem afetados pelo alvo. Os espalhamentos podem ocorrer de duas formas: elástico e inelástico. Os elásticos, que são resultantes da interação dos elétrons com o potencial coulombiano efetivo dos núcleos dos átomos que compõem a amostra-alvo, não envolvem perda de energia, podendo ser coerentes ou incoerentes. Já durante os espalhamentos inelásticos, ocorre perda de energia, que se dá devido à interação do feixe de elétrons com os elétrons da amostra. O resultado final é uma distribuição não uniforme de elétrons que emergem do alvo. É nesta distribuição não uniforme que está contida toda a informação estrutural e química do mesmo. A figura 11.21 ilustra os processos de espalhamento que ocorrem quando os elétrons passam pela amostra-alvo.

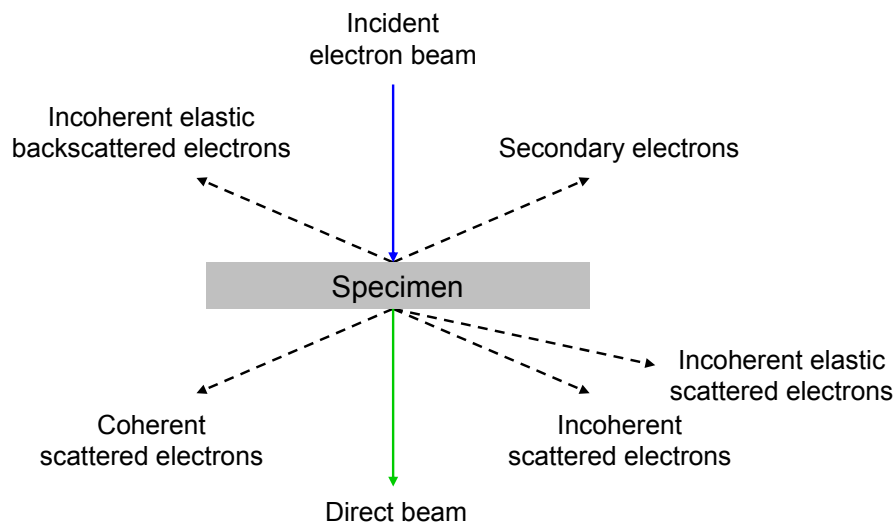


Figura 11.21. Tipos de processos de espalhamento de elétrons que ocorrem quando o feixe de elétrons de um microscópio atravessa uma amostra fina.

A geração da imagem está relacionada aos espalhamentos elásticos, sendo formada a partir do contraste (diferença de intensidade) resultante da interação entre os feixes transmitido e espalhado. Quando a imagem é formada majoritariamente pelo feixe transmitido, denomina-se imagem de campo claro (BF - *bright field*). Por outro lado, se a formação de imagem se dá através da escolha de um feixe difratado em especial, tem-se uma imagem de campo escuro (DF - *dark field*).

A utilização de cada tipo de imagem e contraste dependerá da informação que se deseja obter do material. A formação de imagens a partir do chamado contraste de difração é resultante de espalhamentos mais ou menos intensos que ocorrem devido às características da amostra. Regiões mais espessas, por exemplo, espalham mais o feixe do que regiões mais finas, e elementos com maior número atômico espalham mais do que elementos com número atômico menor. Com isso, neste tipo de contraste, se os feixes espalhados são barrados pela abertura da objetiva, a região da amostra que espalha mais o feixe, e que por isso apresenta uma componente transmitida menos intensa, aparece como uma região mais escura na imagem final formada.

Quando somente a componente do feixe de elétrons espalhada a grandes ângulos é bloqueada pela abertura, temos o contraste de fase. Neste tipo de contraste, a fração do feixe espalhado que passa pela abertura pode se recombinar com a componente transmitida, porém apresentando uma diferença de fase de $\pi/2$ em relação ao feixe transmitido. Uma mudança adicional de fase, através da mudança do foco da imagem (foco da lente objetiva), produz uma diferença de fase positiva (*overfocus*) ou negativa (*underfocus*), dependendo da soma vetorial entre as amplitudes das ondas transmitida (ϕ_t) e espalhada (ϕ_{sc}), conforme mostrado na figura 11.22.

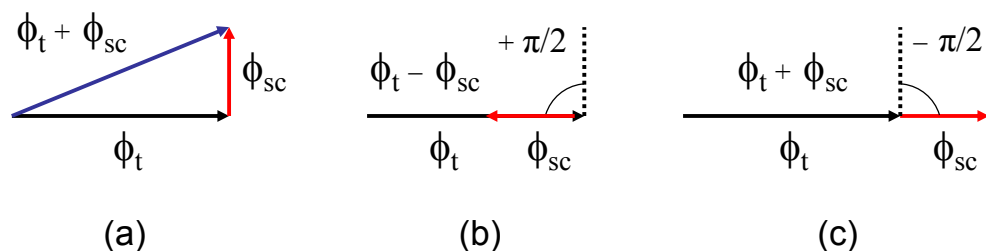


Figura 11.22. (a) Adição vetorial da amplitude da onda transmitida ϕ_t com a onda espalhada ϕ_{sc} defasada de $\pi/2$. (b) Contraste de fase positivo (*overfocus*) produzido por uma defasagem adicional de $+\pi/2$ em ϕ_{sc} . (c) Contraste de fase negativo (*underfocus*) produzido por uma defasagem adicional de $-\pi/2$ em ϕ_{sc} .

No presente trabalho, as imagens do sistema (SiO_2/Si + nanopartículas) foram obtidas por contraste de difração, somada à condição de *underfocus*. Isto foi possível devido à diferença de número atômico entre os átomos de Fe e os átomos que compõem a matriz (Silício e Oxigênio), e também devido à diferença de estrutura cristalina entre as nanopartículas e a matriz SiO_2 (amorfo)/Si(cristalino). Além disso,

para as imagens em alta resolução (*high resolution* HR-TEM) utilizou-se o contraste de fase em condição de *underfocus*, tornando possível a observação dos planos de rede das nanopartículas β -FeSi₂.

Conforme vimos, a formação de imagem se dá através dos processos de espalhamento que ocorrem quando os elétrons atravessam a amostra. Dessa forma, a espécime deve ser muito fina, tipicamente da ordem de alguns nanômetros. Por isso técnicas especiais de preparação de amostras são indispensáveis. Cabe aqui salientar que a preparação de amostras requer exaustivo trabalho, até que estejam adequadas a possibilitar imagens de alta qualidade.

As amostras utilizadas para as análises de TEM podem ser preparadas basicamente em duas geometrias:

❖ Visão planar (*plan view* PV-TEM): nesta geometria a incidência do feixe de elétrons é perpendicular à superfície da amostra, conforme mostrado na figura 11.23 (b). Em nossos experimentos essa configuração foi usada para avaliar a distribuição espacial e o diâmetro médio das nanopartículas.

❖ Seção transversal (*cross section* X-TEM): nesta geometria o feixe de elétrons é incidido numa direção paralela à superfície da amostra, de tal maneira que a região de análise seja exatamente a secção transversal da amostra, idêntico ao exibido na figura 11.23 (c). Essa configuração fornece informações sobre o perfil de distribuição de tamanho em profundidade das nanopartículas, bem como a existência de defeitos na matriz.

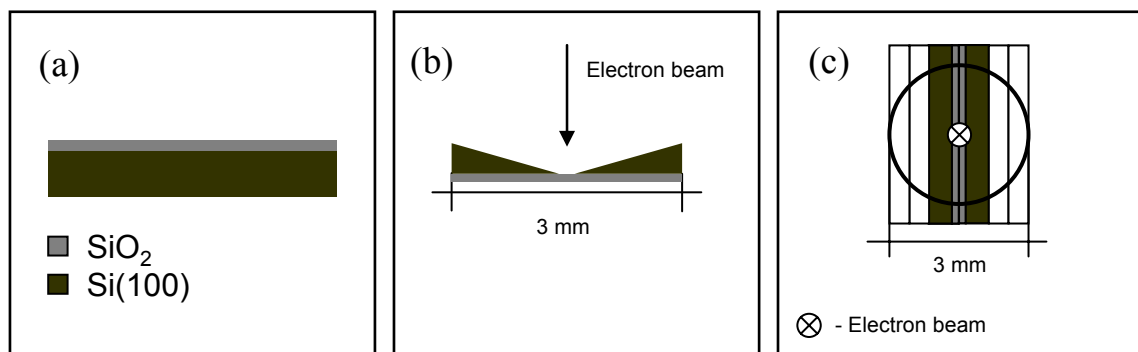


Figura 11.23. (a) Amostra de SiO₂/Si + nanopartículas. (b) Vista lateral de uma amostra PV-TEM. (c) Vista superior de uma amostra X-TEM, onde as camadas centrais são as amostras de SiO₂/Si implantadas.

Vários processos de desbaste e polimento mecânico, os quais não discutiremos aqui, envolvem a preparação destas amostras, de tal forma que, no final de todos os procedimentos, a amostra seja um disco de 3 mm de diâmetro com a parte central tendo uma espessura típica de 5 a 10 μm . Finalmente, a amostra é então perfurada no centro através de um sistema de desbaste iônico (*ion-milling*), por meio de duas fontes de íons de Ar^+ que bombardeiam o alvo em ângulos rasantes, até a produção de um furo diminuto. As regiões de interesse na amostra serão as bordas do furo, as quais são tão finas que permitem que os elétrons sejam transmitidos. Maiores detalhes sobre a técnica de TEM e as preparações de amostras podem ser encontradas nas Refs. [155-158].

11.3.1 Amostra como-implantada

A figura 11.24 (a) apresenta uma imagem X-TEM (geometria de seção transversal) da amostra como-implantada, obtida em condição de campo claro (contraste de difração), onde se pode observar nitidamente a superfície do filme de SiO_2 , bem como sua interface com o substrato de Si, além da camada amorfa produzida pela dupla-implantação de Fe^+ e sua respectiva interface cristal-amorfo.

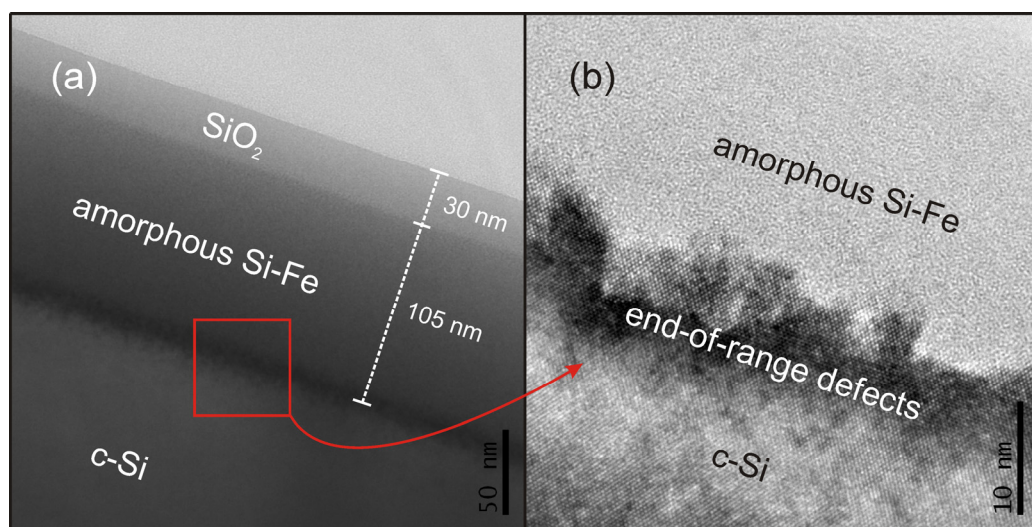


Figura 11.24. Micrografias X-TEM da amostra como-implantada. **(a)** Visão geral da amostra. **(b)** Alta magnificação da região selecionada em (a).

Através da micrografia inferimos com precisão a espessura da camada de óxido crescida termicamente, que é de 30 nm, e a região amorfizada, que se estende desde a interface SiO₂/Si até 105 nm de profundidade. As medidas feitas previamente por RBS/C [Fig. 11.1] apontaram uma espessura uniforme de aproximadamente 115 nm para a camada a-Si, sendo que esta diferença de ~ 9.5 % pode ser considerada dentro do erro padrão dado pela resolução da técnica. A figura 11.24 (b) mostra em detalhe a interface cristal-amorfo, onde podemos notar uma grande quantidade de defeitos, denominados “defeitos de fim de alcance” (*end-of-range defects*) gerados no curso final da implantação. Esta zona intermediária defeituosa entre as duas regiões distintas (cristalina e amorfa) é composta basicamente de ligações quebradas (pendentes), e é justamente este tipo particular de defeito estrutural, o agente promotor do processo IBIEC. Sob condição de IBIEC (irradiação + temperatura) há um reordenamento dinâmico destas ligações pendentes, as quais se aniquilam aos pares e promovem a recristalização planar, camada por camada em direção a superfície.

11.3.2 Amostra como-recristalizada

A figura 11.25 (a) é uma micrografia X-TEM obtida em condição de campo claro (contraste de difração) que exhibe uma visão geral da amostra como-recristalizada. Claramente vemos que a região amorfa é eficientemente suprimida pelo IBIEC, e que em decorrência, existem duas zonas importantes a serem observadas. Primeiramente, a zona danificada pelo bombardeamento de íons Si⁺ é indicada começar em aproximadamente 610 nm, muito além da camada implantada de interesse próxima a interface SiO₂/Si como projetado, e segundo na região estendendo-se da interface SiO₂/Si até uma profundidade de ~ 60 nm, precipitados foram encontrados. Numa análise em mais alta magnificação como mostra a figura 11.25 (b), a região citada é caracterizada por duas diferentes camadas - I e II. Na camada I, localizada à interface SiO₂/Si, uma forte acumulação de precipitados é observada e como evidenciado na figura 11.25 (c) apresentam forma irregular e são formados da interface até aproximadamente 25 nm de profundidade [Fig. 11.25 (b)]. Pequenos locais amorfos entre precipitados e a interface SiO₂/Si tem sido detectados. Isto era de

certa maneira esperado, já que a interface SiO_2/Si é a fronteira limite para a frente de recristalização.

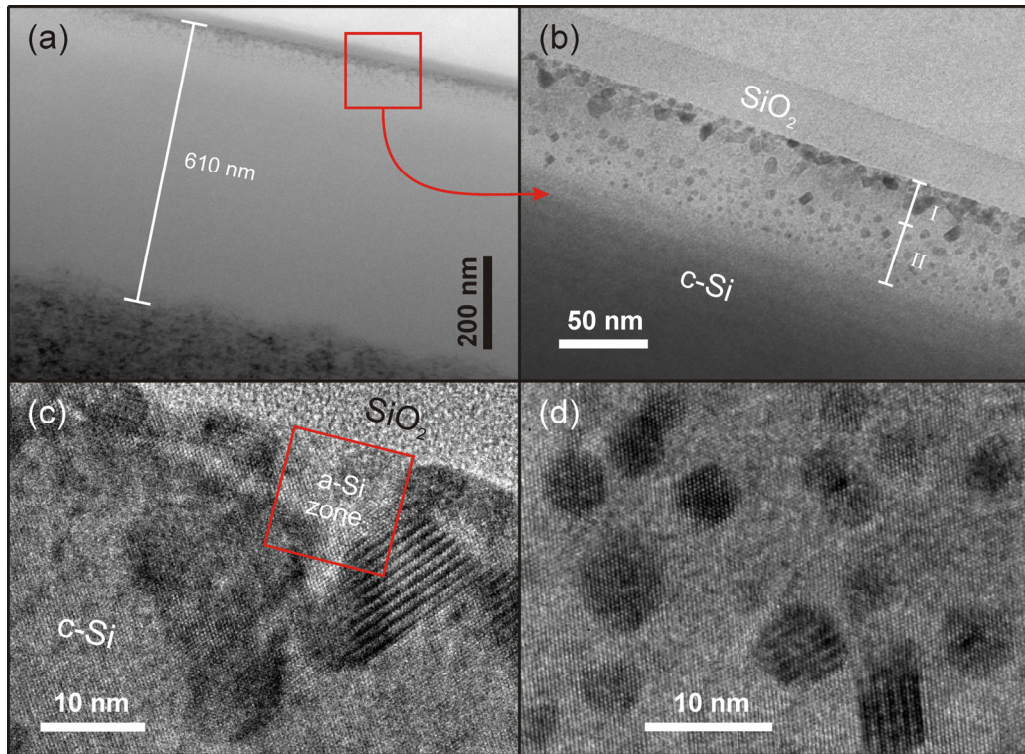


Figura 11.25. Micrografias X-TEM da amostra como-recristalizada. **(a)** Visão geral da amostra. **(b)** Alta magnificação da região selecionada em (a). **(c)** Alta resolução da camada I. **(d)** Alta resolução da camada II.

Por outro lado, a figura 11.25 (d) aponta a formação de partículas menores tipo-esférica na camada II, que vai desde 25 a 60 nm de profundidade, de acordo com a Fig. 11.25 (b). De forma peculiar, alguns precipitados que aparecem na Fig. 11.25 (d) exibem distintos padrões de franjas de Moiré, caracterizados pelos diferentes espaçamentos entre franjas e ângulos com respeito à superfície da amostra. As franjas de Moiré surgem devido à existência de perfeita superposição (interferência) entre planos cristalográficos do precipitado e da matriz, o que atesta coerência de rede e relações epitaxiais específicas entre partículas e matriz. O resultado μ -Raman referente a esta amostra [Fig. 11.10] indica que ambas as camadas precipitadas são constituídas de partículas metálicas $\gamma\text{-FeSi}_2$.

Voltando a Fig. 11.25 (b), observa-se que a parte inferior da micrografia (região c-Si) aparece mais escura do que as demais partes. Isto é principalmente devido à

presença de átomos de Fe intersticiais na rede do Si recuperada e a defeitos pontuais remanescentes do processo de recristalização, e que geram forte contraste de difração. Nenhum outro defeito mais complexo foi detectado nesta região mais profunda da amostra.

A figura 11.26 é uma observação PV-TEM da amostra como-recristalizada obtida em condição de campo claro (contraste de difração) que expõe a alta densidade de precipitados metálicos. As partículas mais alongadas que constituem a camada I possuem diâmetro médio de 10 nm, enquanto as nanopartículas tipo-esférica da camada II apresentam um diâmetro médio de 7 nm.

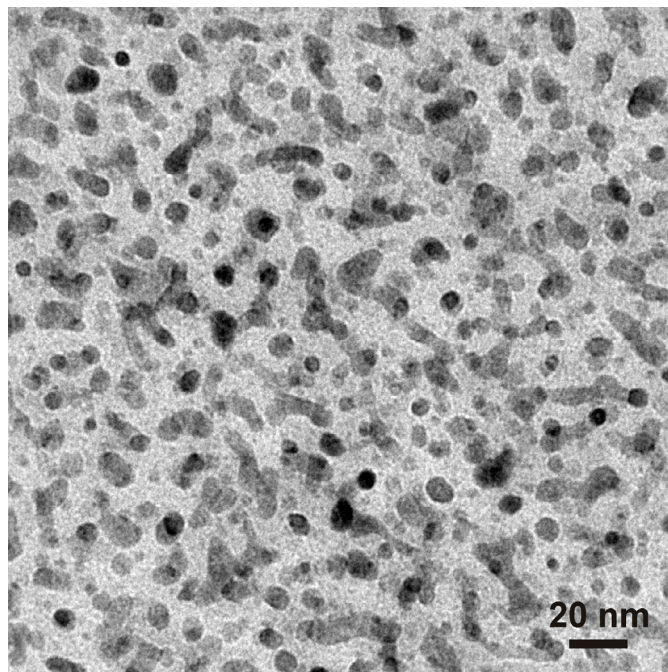


Figura 11.26. Imagem PV-TEM da amostra como-recristalizada que evidencia a alta densidade de partículas γ -FeSi₂.

11.3.3 Amostras tratadas termicamente em atmosfera 95 % N₂ - 5 % H₂

A evolução da microestrutura em função da temperatura de annealing de amostras como-recristalizadas pode ser acompanhada na seqüência de micrografias inseridas na figura 11.27. Conforme pode ser visualizado na figura 11.27 (a) uma alteração profunda ocorre na amostra recozida a 700 °C por 1 hora, quando comparada a amostra como-recristalizada [Fig. 11.25 (b)]. O sistema apresentou uma evidente

mudança na forma e tamanho dos precipitados. Nanopartículas tipo-plaqueta são observadas na região onde existiam nanopartículas esféricas, e na interface SiO_2/Si onde havia um acúmulo de precipitados de formas irregulares, cresceram por processo Ostwald ripening estruturas tipo-oval. Toda esta modificação morfológica foi seguida de uma transição de fase cristalina, em particular de $\gamma\text{-FeSi}_2$ para $\beta\text{-FeSi}_2$, como revelado pelas medidas $\mu\text{-Raman}$. Nanopartículas $\beta\text{-FeSi}_2$ do tipo-plaqueta em substrato de $\text{Si}(100)$ também foram observadas e identificadas por Schuller *et al.* [94].

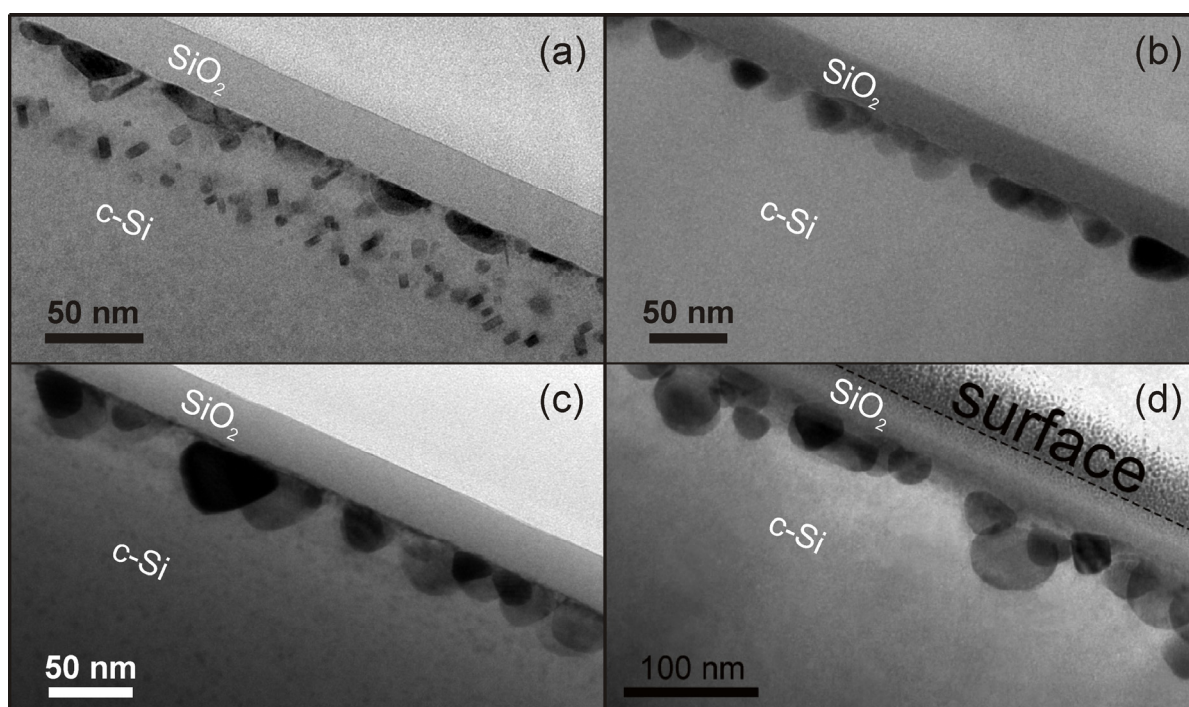


Figura 11.27. Micrografias X-TEM que exibem a evolução microestrutural das amostras tratadas termicamente em atmosfera 95 % N_2 - 5 % H_2 . **(a)** 700 °C / 1h. **(b)** 800 °C / 1h. **(c)** 900 °C / 1h. **(d)** 900 °C / 7h.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, diferente e expressiva mudança acontece no perfil de distribuição de tamanho em profundidade dos precipitados. Na figura 11.27 (b), onde uma amostra como-recristalizada sofreu recozimento a 800 °C / 1h, observa-se que o processo de aquecimento de 700 °C até atingir 800 °C levou à dissolução das nanopartículas tipo-plaqueta, que não são mais visualizadas a esta temperatura. Adicionalmente, nota-se o crescimento dos precipitados localizados na interface SiO_2/Si em função da absorção do soluto liberado para a matriz pela dissolução das nanopartículas tipo-plaqueta e ainda pela incorporação de átomos de Fe intersticiais na matriz.

A estabilização e o coarsening completo das nanopartículas semicondutoras β -FeSi₂ ocorre com os tratamentos térmicos a mais alta temperatura (900 °C), onde não há mais alteração significativa na forma e tamanho das mesmas - Figs. 11.27 (c) e 11.27 (d). Um ponto importante a ser observado é que não possuem uma única orientação cristalina preferencial, pois apresentam diferentes contrastes de difração, como evidenciado pelas micrografias.

A micrografia apresentada na figura 11.28 (a) é uma imagem de alta resolução HR-TEM em condição de campo claro via contraste de fase, que mostra em detalhe uma nanopartícula β -FeSi₂ localizada na interface SiO₂/Si formada após tratamento térmico a 900 °C / 1h. A imagem de rede foi obtida com o substrato de Si alinhado ao longo do eixo [011]_{Si} do cristal, o qual é paralelo ao plano (100) da superfície.

Para uma caracterização mais refinada da estrutura, utilizamos a técnica de transformada rápida de Fourier (FFT - *Fast Fourier Transform*), cuja aplicação a uma área selecionada (rede direta), fornece uma imagem chamada de espectro de frequência (rede recíproca), com pontos distribuídos simetricamente ao redor da origem dos eixos x e y da mesma. A figura 11.28 (b) ilustra um padrão FFT gerado a partir da área selecionada na Fig. 11.28 (a).

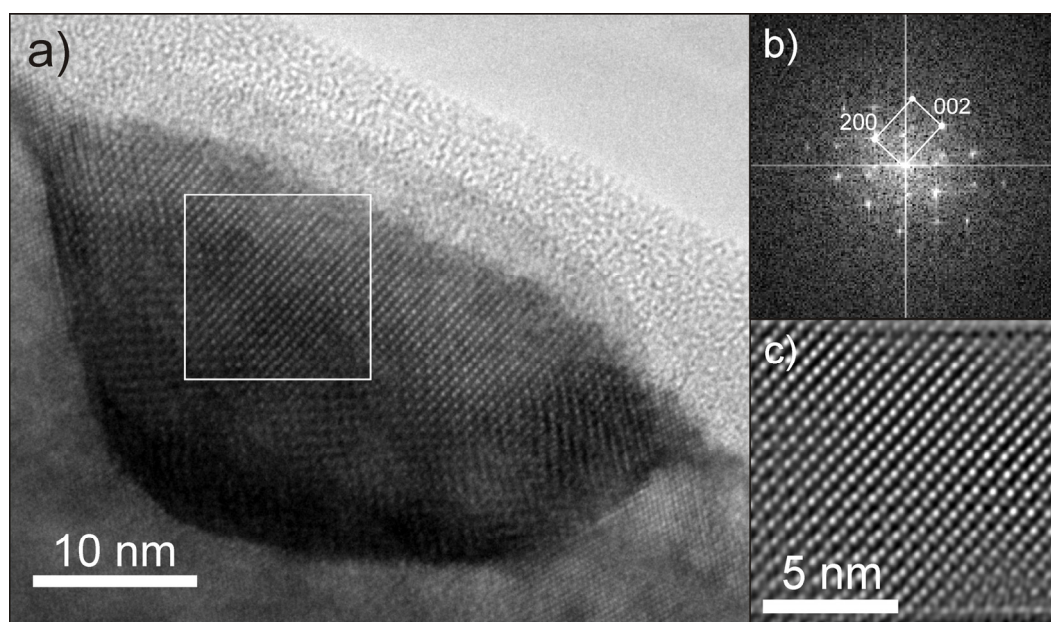


Figura 11.28. (a) Imagem HR-TEM de uma nanopartícula β -FeSi₂ localizada na interface SiO₂/Si. (b) FFT da área selecionada em (a); os spots correspondem a reflexões do eixo de zona [010] do β -FeSi₂. (c) Reconstrução da imagem original pela técnica de filtragem Fourier (IFFT) mostrando em detalhes a estrutura atômica.

Cada par destes pontos brancos (*spots*) na Fig. 11.28 (b) equivale a um conjunto de franjas de rede com mesmo espaçamento interplanar d . As posições destes pontos (distância aos eixos) estão relacionadas com o valor do espaçamento interplanar e com o ângulo de orientação das franjas, em relação aos eixos. Como visto, este espectro de frequência é semelhante à imagem de difração de elétrons que seria obtida para um conjunto de planos (h, k, l) de uma rede cristalina. Em nosso caso, os *spots* simulados correspondem a reflexões do eixo de zona [010] do β -FeSi₂, e seus respectivos índices de Miller [159] estão inseridos na Fig. 11.28 (b).

Ao se realizar a transformada inversa (IFFT), a partir do padrão de difração digitalizado, utilizando-se múltiplos filtros de Fourier, a imagem inicial das franjas é recuperada, ou seja, as simetrias e os valores de distância interplanar da estrutura em análise são reproduzidos. A figura 11.28 (c) exibe a reconstrução da rede cristalina da imagem HR-TEM selecionada, onde o arranjo atômico pode ser visto detalhadamente.

A distribuição espacial das nanopartículas β -FeSi₂ da amostra tratada termicamente a 900 °C / 1h, pode ser visualizada na figura 11.29. Esta micrografia em geometria PV-TEM foi obtida em condição de contraste de difração próxima ao eixo [100]_{Si} do substrato de Si.

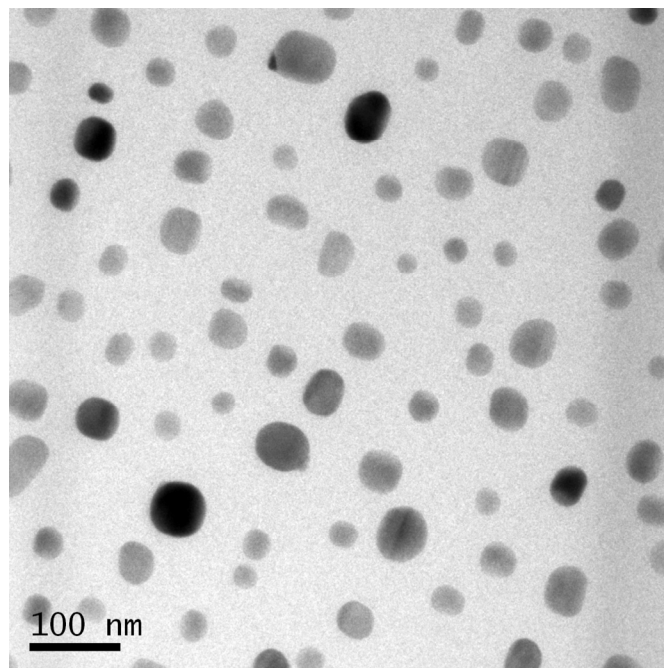


Figura 11.29. Imagem PV-TEM da amostra recozida a 900 °C / 1h, que mostra a distribuição e densidade das partículas β -FeSi₂.

A imagem revela uma menor densidade de partículas e uma maior dispersão em tamanho em relação à amostra como-recristalizada [Fig. 11.26], conforme previsto pelo modelo de crescimento de Ostwald. O tamanho médio estimado das partículas foi de ~ 40 nm.

A figura 11.30 é uma micrografia X-TEM da amostra recozida a $900\text{ }^{\circ}\text{C} / 7\text{h}$ obtida em condição de campo escuro (condição de difração) usando a reflexão (004) do Si. Este tipo de contraste de difração permite detectar a presença de defeitos cristalográficos na matriz. As partes esbranquiçadas na imagem destacam onde ocorrem campos de deformação elástica e defeitos estendidos. Estas deformações são observadas somente na região próxima a interface SiO_2/Si , ou seja, na região onde encontram-se as nanopartículas. Cabe lembrar que deformações foram aferidas previamente no sistema Silício/Siliceto pelas medidas μ -Raman. Também vimos que a temperatura de annealing possui papel importante na magnitude dos efeitos de tensão/deformação. Durante o processo de relaxação da matriz, certos tipos de defeitos vão sendo formados com os tratamentos térmicos, na tentativa de minimizar ou eliminar desordens atômicas locais remanescentes da recristalização epitaxial. O defeito estrutural final depende da temperatura de annealing.

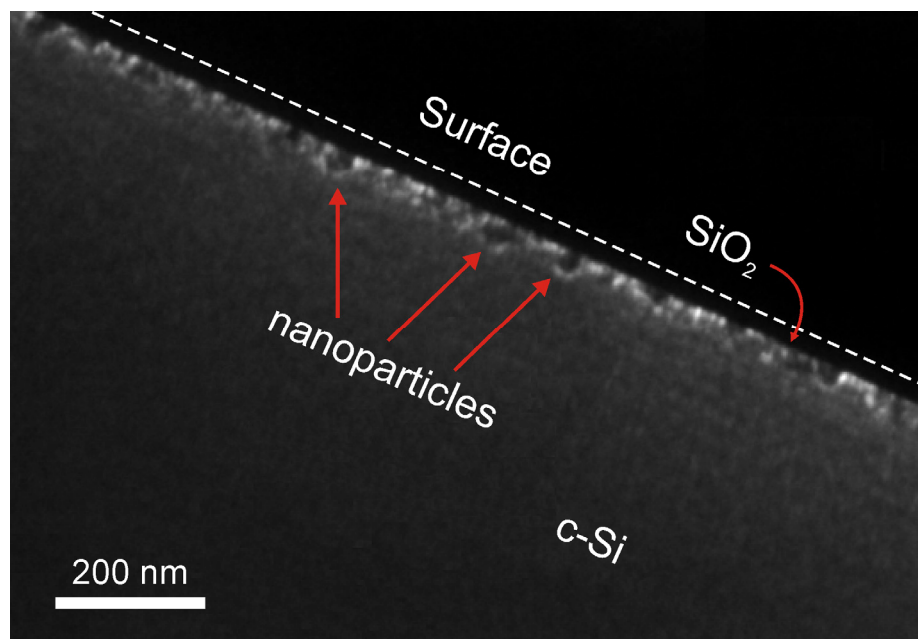


Figura 11.30. Micrografia X-TEM da amostra recozida a $900\text{ }^{\circ}\text{C} / 7\text{h}$ obtida em condição de campo escuro via contraste de difração. As regiões esbranquiçadas são campos de deformações que difratam e contrastam diferentemente da matriz não deformada.

11.4 Espectroscopia de absorção e de emissão - Fotoluminescência

A absorção óptica, próxima à borda do gap fundamental do β -FeSi₂, foi avaliada por elipsometria espectroscópica (SE). Devido à pequena quantidade de Siliceto presente nas amostras (baixa dose de implantação), foi impossível de se obter informações sobre a natureza do gap de energia (direta ou indireta) com confiabilidade através de métodos convencionais de medida, como transmitância/refletância óptica ^{#35}. Por outro lado, SE é uma técnica não destrutiva altamente sensível a efeitos de/na superfície e que, recentemente tem sido muito empregada na caracterização óptica de materiais semicondutores nanocristalinos [160].

Esta versátil técnica normalmente realiza análise do estado de polarização da luz refletida para sondar propriedades dielétricas, bem como determinar constantes ópticas. A figura 11.31 (a) mostra simplificada este tipo de análise. Os parâmetros, tangente de ψ e Δ são a razão de amplitude e deslocamento de fase (diferença) após a reflexão, entre os valores associados com as componentes p e s da luz polarizada (paralela e perpendicular ao plano de incidência ou perpendicular e paralela ao plano da superfície da amostra). A parte real (n - índice de refração) e imaginária (k - coeficiente de extinção) do índice de refração complexo ($N = n - ik$) é diretamente calculada do ângulo Psi e diferença de fase Delta medidos como uma função do comprimento de onda, pelo ajuste do espectro modelado ψ e Δ ao espectro experimental. Os valores de n e k são obtidos usando o software de análise-modelagem do elipsômetro - onde um modelo estrutural apropriado da amostra é utilizado - neste caso SiO₂(30 nm)/FeSi₂(25 nm)/Si(bulk). O software de análise-modelagem assume um meio isotrópico e comportamento homogêneo. Com este procedimento, o coeficiente de extinção obtido representa uma mistura dos coeficientes de extinção dos constituintes das regiões adjacentes. Deste modo, o coeficiente de absorção óptica α como função da energia do fóton $h\nu$, da amostra como um todo pode ser obtido pela seguinte expressão:

^{#35} Relacionado a isto está, a grande atenuação do sinal pelo substrato Si (500 μ m de espessura), e a superfície oposta à implantada, que é fosca (não polida) e espalha luz significativamente.

$$\alpha(h\nu) = 4\pi \frac{k(h\nu)}{\lambda} \quad (11.16)$$

Os dados de elipsometria foram adquiridos no Laboratório de Laser e Óptica do Instituto de Física da UFRGS, por um elipsômetro SOPRA GES - 5E de ângulo variável, equipado com uma lâmpada de descarga de Xe de alta pressão como fonte, um polarizador rotacional, um polarizador de análise (fixo) e um acessório *microspot* (abertura numérica de 3 graus) que focaliza o feixe de luz em uma pequena região da superfície da amostra ($365 \mu\text{m} \times 270 \mu\text{m}$). A figura 11.31 (b) mostra pictoricamente o arranjo experimental. As medidas de elipsometria no infravermelho próximo - NIR (faixa espectral: $1 \mu\text{m} - 1.64 \mu\text{m}$ com passo de $0.004 \mu\text{m}$) foram realizadas com um ângulo de incidência Φ de 75 graus (melhor sensibilidade de medida) em temperatura ambiente.

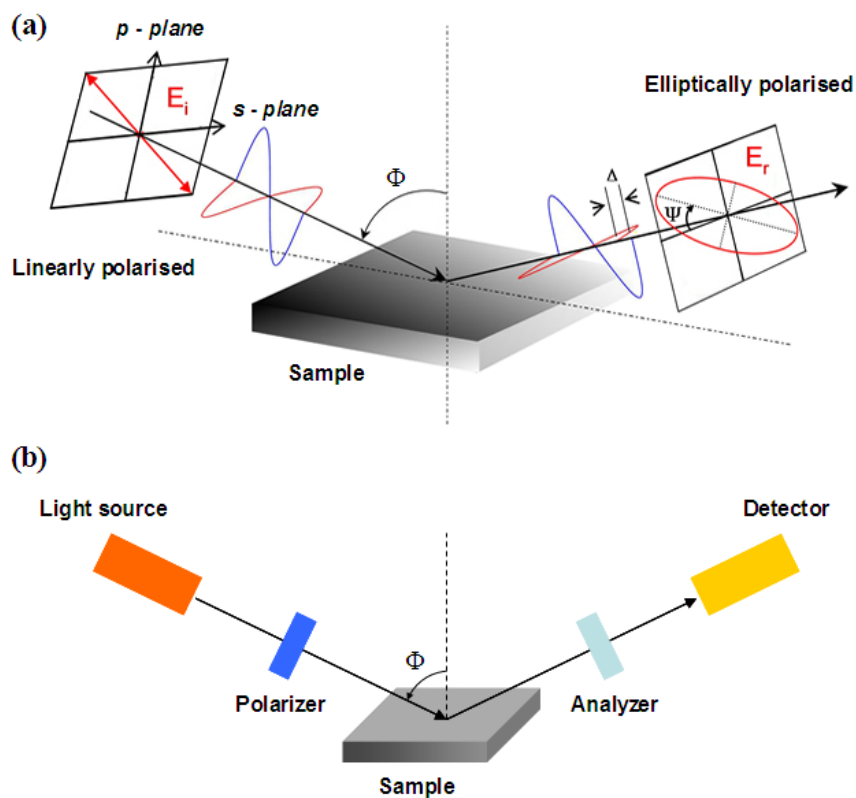


Figura 11.31. (a) Mudanças no estado de polarização podem ser expressas pelas quantidades elipsométricas Δ e ψ . (b) Esquema da montagem experimental utilizada nas medidas de elipsometria espectroscópica.

Assim como os experimentos de μ -Raman, as medidas de espectroscopia de Fotoluminescência foram realizadas no laboratório do Grupo de Propriedades Ópticas do IFGW-UNICAMP. A montagem experimental pode ser visualizada na figura 11.32.

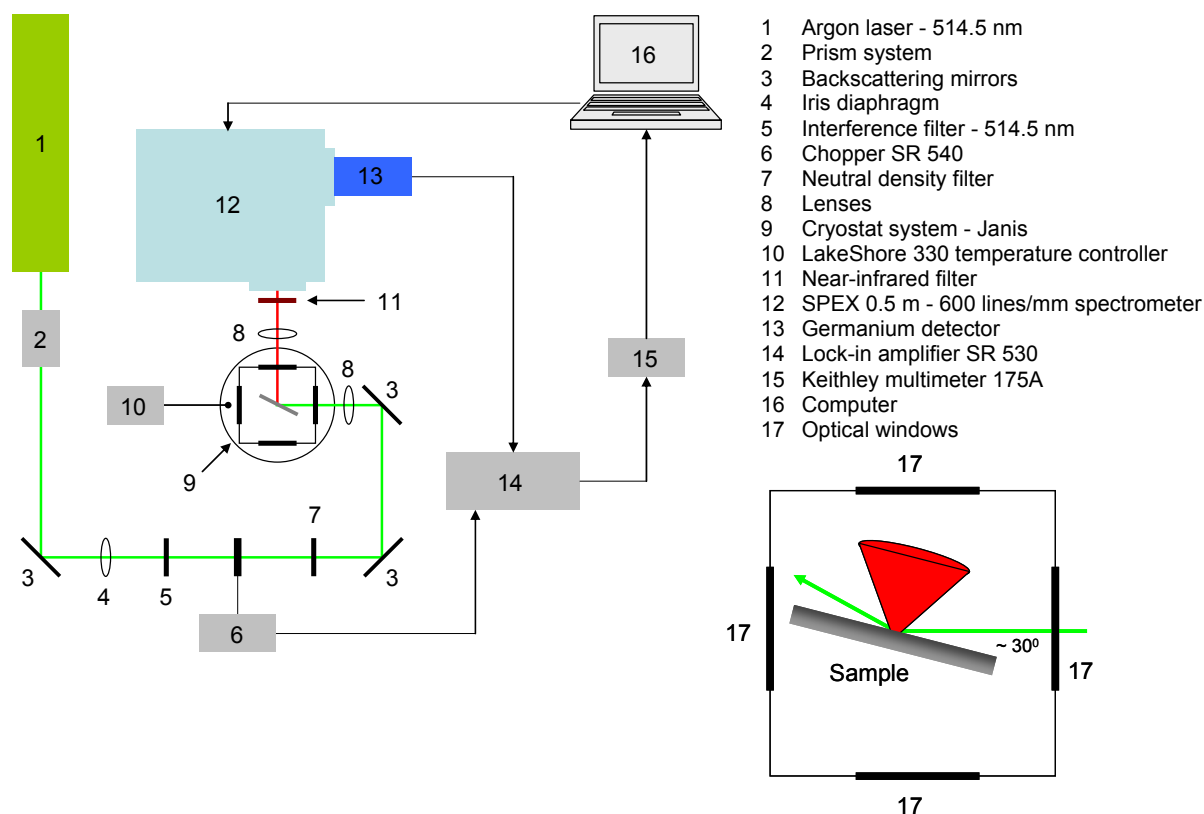


Figura 11.32. Esquema da montagem experimental utilizada nas medidas de fotoluminescência à baixa temperatura.

Os espectros de PL foram obtidos a baixas temperaturas com o auxílio de um criostato de imersão de He líquido provido de janelas ópticas. Através de um dispositivo controlador que opera na faixa entre 1.4 K e 300 K, monitoramos a temperatura dos experimentos. Como fonte de excitação, utilizamos um laser de íons de Argônio com comprimento de onda de 514.5 nm, o qual possui fótons com energia de ~ 2.4 eV, bem acima do gap de 0.8 eV previsto para o semicondutor β -FeSi₂. A potência de saída do laser-Ar⁺ foi mantida em 0.15 Watts, e filtrada pelos mesmos equipamentos utilizados nas experiências de μ -Raman. Através de um sistema de espelhos o feixe de laser foi direcionado, e focalizado com auxílio de uma lente convergente sobre a amostra que se encontra no interior do criostato. O ângulo de incidência foi cerca de 30 graus e o tamanho estimado do spot de luz sobre a amostra foi de ~ 1 mm em diâmetro. A radiação emitida pela amostra foi focalizada por uma lente convergente que passou por um filtro infravermelho (corta abaixo de 750 nm) antes de chegar ao monocromador, que seleciona os comprimentos de onda a serem medidos. O monocromador consiste de um espectrômetro (Spex) de 0.5 m com grade

de difração de 600 l/mm - blaze em 1 μm . A abertura das fendas (entrada e saída) ficaram entre 300 μm e 1.5 mm, cuja resolução é de $\sim 32 \text{ \AA/mm}$. Em seguida, o sinal óptico proveniente da amostra foi convertido em sinal elétrico por um detector fotodiodo de Germânio refrigerado a Nitrogênio líquido (eficiência: 880 nm - 1.7 μm) e amplificado pela técnica Lock-in. Os espectros de PL obtidos abrangeram a região 1.1 - 1.8 μm , e foram todos normalizados pela abertura da fenda (entrada = saída) e pela escala de tensão do Lock-in.

11.4.1 Considerações prévias

Nas últimas duas décadas, tem sido tema de debate a natureza do gap fundamental de energia do composto $\beta\text{-FeSi}_2$, assim como a origem da fotoluminescência, em termos da formação do complexo radiativo observado em $\sim 0.8 \text{ eV}$, que ainda são questionáveis em alguns casos, devido à concomitante presença de certos tipos de defeitos (especialmente quando envolve síntese por feixe de íons) em matrizes de Si. De fato, alguns picos de luminescência bem conhecidos, denominados “linhas de deslocamento D” (D1 - 0.812 eV, D2 - 0.875 eV, D3 - 0.934 eV e D4 - 1.000 eV) [161] que se originam da recombinação de portadores em defeitos estendidos do Si, aparecem na mesma região espectral, onde a emissão de recombinação do Siliceto é esperada, como mostra esquematicamente a figura 11.33.

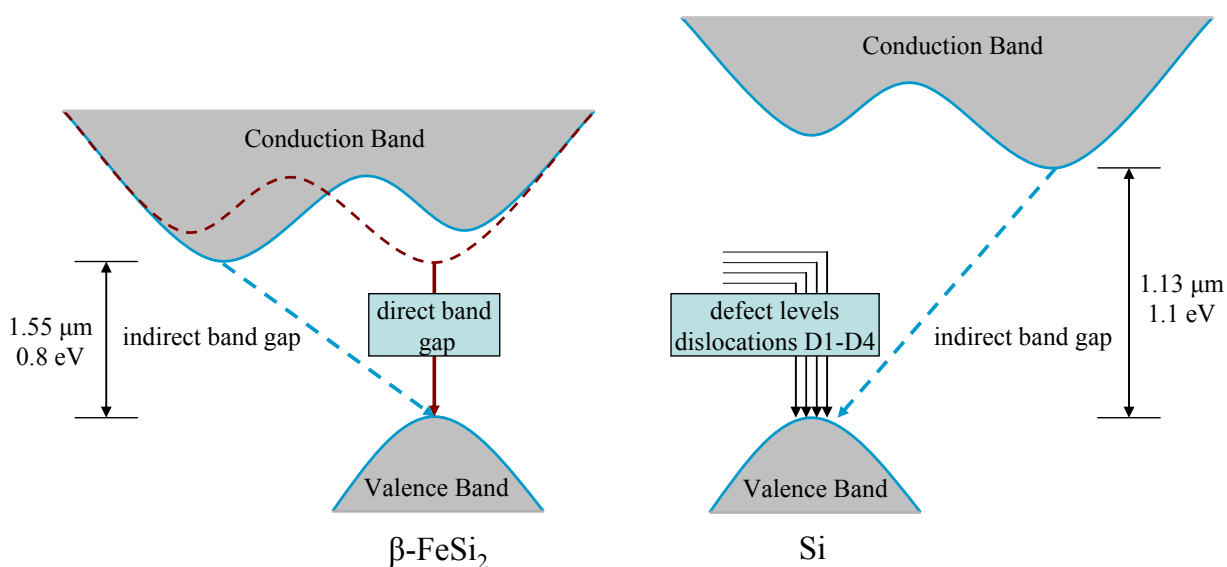


Figura 11.33. Diagrama esquemático da estrutura de banda do $\beta\text{-FeSi}_2$ e do Silício.

Sauer *et al.* [162] observaram essas linhas D em experimentos de tensão-deformação, e inferiram que as energias dos picos, larguras a meia altura (FWHM) e intensidades das bandas PL devido aos defeitos, são fortemente dependentes do ambiente de rede, tal como densidade de deslocamentos e tensões induzidas. As emissões das linhas obtidas por Sauer podem ser visualizadas na figura 11.34.

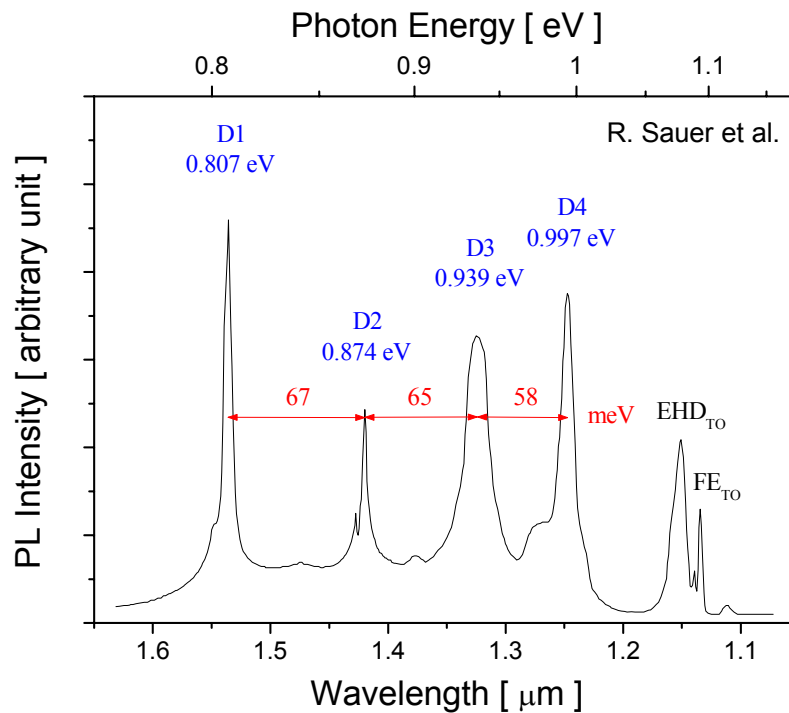


Figura 11.34. Espectro de PL de uma amostra de Silício deformada ao longo da direção [213] por compressão. A amostra foi excitada a 4.2 K por um laser de Kr com linha 647 nm. Dados extraídos da referência [162] e reportados na figura.

Cálculos de estrutura de banda têm indicado que β -FeSi₂ é um semicondutor de gap de energia quase-direto, com um gap indireto mínimo (~ 0.8 eV) somente algumas dezenas de meV abaixo do gap direto [15,88]. Valores experimentais dispersos entre 0.6 eV e 0.9 eV, sendo sua maioria em torno de 0.8 eV são reportados. Porém, tanto cálculos *ab initio* [15] quanto semi-empíricos [89,90] tem revelado uma alta sensibilidade das bandas eletrônicas a deformações de rede e um forte acoplamento elétron-fônon, que podem explicar as diferenças quantitativas existentes nas estimativas experimentais do tamanho do gap, dependendo das condições de crescimento. Adicionalmente, foi previsto que a presença de campos de deformações adequados possibilitaria transformá-lo de indireto para direto [91,92]. Neste sentido, utilizamos a interface SiO₂/Si, na tentativa de se produzir campos de deformação

apropriados que levem à formação de nanoestruturas semicondutoras com gap direto, devido à grande diferença entre os coeficientes de expansão térmica do SiO₂, Si e Siliceto.

Entretanto, Grimaldi *et al.* [163] e Martinelli *et al.* [164] mostraram experimentalmente que partículas esféricas deformadas elasticamente (sintetizadas por IBS), circundadas por uma matriz livre de defeitos, não possuem propriedade luminescente, enquanto que partículas em forma de disco relaxadas (sem deformação), em uma matriz com um grande número de defeitos, emitem em torno de 0.805 eV. Medidas de absorvância destas últimas sugeriram a existência de um gap fundamental direto, com algumas indicações qualitativas da presença de um gap indireto. No entanto, este resultado é incompatível com a estrutura PL observada destas partículas. Portanto a produção da luminescência depende crucialmente da microestrutura interfacial entre as partículas β -FeSi₂ e a matriz Si.

Tanto a morfologia como a estrutura cristalina de partículas sintetizadas por técnicas que utilizam feixe de íons depende, de um modo complexo, de diversos parâmetros. O efeito destes parâmetros na evolução de defeitos deve ser levado em conta a fim de otimizar o processo para aplicações de emissão de luz. Todavia as sínteses por estas técnicas de não equilíbrio exibem forte correlação entre defeitos e formação de partículas. A distribuição de defeitos pode afetar o tamanho e o perfil de concentração das partículas, que seguramente possuem influência direta na produção de luminescência. Por outro lado, os defeitos atuam como centros de nucleação para a precipitação, e as partículas em crescimento, como absorvedores de Silício intersticial.

No que segue, nas seções de absorção óptica e de fotoluminescência, analisaremos e discutiremos detalhadamente, a natureza do gap de energia das nanopartículas semicondutoras formadas pelo método original utilizado e a propriedade de emissão a cada estágio do processo de síntese. O objetivo é não somente demonstrar que determinadas transições são oriundas do semicondutor, mas explicar e quantificar a formação dos complexos que dão origem à emissão de fótons. Contudo, antes de darmos prosseguimento, devemos salientar a grande dificuldade em acessar experimentalmente a natureza do gap desse semicondutor. As principais razões são: *i*) a complexa estrutura ortorrômbica (com 48 átomos) que impede um fácil

casamento cristalográfico com o Si e, por sua vez, a formação de grandes áreas livres de domínios e defeitos, e *ii*) a presença dos gaps direto e indireto muito próximos em energia (décimos de meV, no intervalo de energia 0.79 - 0.87 eV), como previsto por vários cálculos e confirmados por medidas ópticas em amostras crescidas por diferentes técnicas [165-168].

11.4.2 Absorção óptica - natureza do gap de energia

A figura 11.35 mostra a dependência espectral do coeficiente de absorção óptica à temperatura ambiente (300 K) na região do NIR, das amostras como-recristalizada e recozidas a 700 °C / 1h e a 900 °C / 7h. Nitidamente observa-se distintos comportamentos de foto-absorção, principalmente no que se refere a forma espectral na região de mais baixa energia das amostras tratadas termicamente. A magnitude do coeficiente de absorção para estas amostras é da ordem de 10^4 cm^{-1} , um valor típico de α encontrado para $\beta\text{-FeSi}_2$ [169-170].

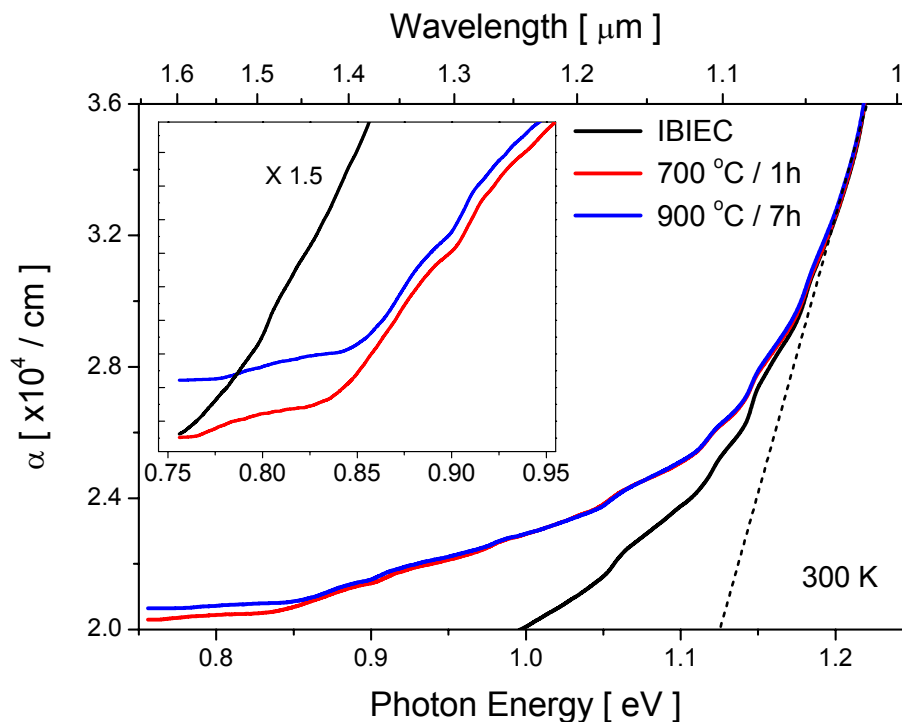


Figura 11.35. Coeficiente de absorção óptica α à temperatura ambiente como função da energia do fóton incidente $h\nu$, das amostras como-recristalizada e tratadas termicamente a 700 °C / 1h e a 900 °C / 7h. O inset mostra a região espectral da borda de absorção fundamental do $\beta\text{-FeSi}_2$. A linha tracejada indica o gap do Si a 300 K.

A região espectral 0.75 eV - 0.95 eV corresponde à borda de absorção do Siliceto, enquanto que em $h\nu > 1$ eV é conferido a absorção fundamental do Silício. A linha tracejada na figura indica o gap do Si a 300 K (1.125 eV). O inset mostra, para melhor visualização, os espectros de foto-absorção especificamente no intervalo de energia onde ocorre a absorção do β -FeSi₂. Como evidenciado, a amostra como-recristalizada (espectro multiplicado) é a que absorve menos luz. De maneira que, da comparação da intensidade espectral nesta região de energia tem-se:

$$\text{Abs}_{\text{IBIEC}} < \text{Abs}_{700\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{h}} < \text{Abs}_{900\text{ }^\circ\text{C} / 7\text{h}} \quad (11.17)$$

Isto se deve exclusivamente à fase cristalina e ao tamanho médio das nanopartículas presente nas amostras. A amostra como-recristalizada possui uma grande densidade de nanopartículas γ -FeSi₂ com diâmetro médio entre 7 - 10 nm [Fig. 11.26] dispersas na matriz, e devido ao caráter metálico da fase, é esperado uma mais baixa absorção. No que se refere às amostras recozidas, estas possuem nanopartículas semicondutoras β -FeSi₂ com tamanho médio entre 25 nm [700 °C / 1h - Fig. 11.27 (a)] e 40 nm [900 °C / 7h - Fig. 11.27 (b)], o que justifica uma maior absorção de luz destas amostras, principalmente da última.

Em teoria, um gap direto de energia numa estrutura parabólica [Fig. 9.1 (a)], onde todas as transições (de absorção ou emissão) que conservam momento são permitidas, pode ser determinado da dependência do coeficiente de absorção α com a energia do fóton incidente $h\nu$ pela extrapolação linear em $\alpha^2 = 0$ [171]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad ; \quad h\nu > E_g \quad (11.18)$$

onde A é uma constante de proporcionalidade que contém informações das massas efetivas de elétrons e lacunas, e E_g é energia do gap direto correspondente. Analogamente, um gap de energia indireto [Fig. 9.1 (b)] pode ser inferido, contudo, há de se considerar a contribuição de fônons ^{#36}. Neste caso o coeficiente de absorção α é dado [171]:

^{#36} Quando uma transição requer uma mudança em energia e momento (como as transições ópticas indiretas permitidas), um duplo processo é demandado porque o fóton não pode prover mudança no momento. O momento é conservado via interação de fônon(s).

Para uma transição com absorção de fônon

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A^* (h\nu - E_g + E_{ph})^2}{\exp\left(\frac{E_{ph}}{k_B T}\right) - 1} \quad ; \quad h\nu > E_g - E_{ph} \quad (11.19)$$

e para uma transição com emissão de fônon

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{B^* (h\nu - E_g - E_{ph})^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_{ph}}{k_B T}\right)} \quad ; \quad h\nu > E_g + E_{ph} \quad (11.20)$$

Se ambas, absorção e emissão de fônons são possíveis quando $h\nu > E_g + E_{ph}$, então o coeficiente de absorção é dado por $\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu)$:

$$\alpha(h\nu) = \frac{A^* (h\nu - E_g + E_{ph})^2}{\exp\left(\frac{E_{ph}}{k_B T}\right) - 1} + \frac{B^* (h\nu - E_g - E_{ph})^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_{ph}}{k_B T}\right)} \quad ; \quad h\nu > E_g + E_{ph} \quad (11.21)$$

onde E_{ph} é a energia do fônon envolvido, e E_g é a energia do gap. A^* e B^* são parâmetros contendo a densidade de estados da massa efetiva dos elétrons e lacunas, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Na figura 11.36, estão ilustradas pictoricamente, a dependência de α_a e α_e com a temperatura, onde α aparece em raiz quadrada para produzir uma dependência linear em $h\nu$.

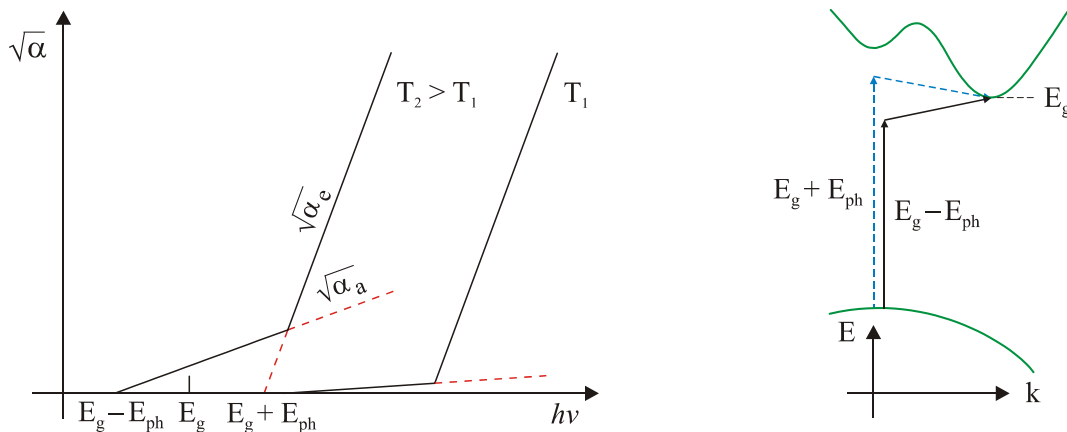


Figura 11.36. Mecanismo de absorção de fótons num gap de energia indireto onde duas possíveis transições assistidas por fônon (absorção e emissão) são ilustradas.

A baixas temperaturas (T_1) a densidade de fônons é muito pequena (grande denominador na Eq. 11.19), portanto α_a também é pequeno. Em tal gráfico, da

extrapolação linear das partes em $\alpha^{1/2} = 0$, os valores de $E_g - E_{ph}$ e $E_g + E_{ph}$ são obtidos. Note que E_g aparece deslocado com o aumento da temperatura, o que reflete a dependência da energia do gap com a mesma.

Baseado nestas considerações, os espectros na região de mais baixa energia (ver inset da Fig. 11.35) sugere um comportamento degrau (com fônons), característico de material de gap fundamental indireto [171-172].

A figura 11.37 mostra, para fim de análise, a relação $\alpha^{1/2}$ como função da energia do fóton $h\nu$ para a amostra mais significativa: a tratada termicamente a 900 °C / 7h. Na figura, os pontos correspondentes a E_{ph}^a (absorção: 0.7802 eV) e E_{ph}^e (emissão: 0.8418 eV) referem-se aos limiares do degrau da transição indireta assistida por fônon. A diferença de energia entre eles representa exatamente dois fônons de 0.0308 eV de energia, que também foi identificado como sendo ativo nos experimentos de μ -Raman (pico mais intenso, $248.9 \text{ cm}^{-1} \approx 0.0309 \text{ eV}$ - Fig. 11.12). Este valor de energia do fônon é muito próximo de outros determinados experimentalmente: 31 meV [172] e 30 meV [173]. Teoricamente, este valor foi estimado como sendo 35 meV [88].

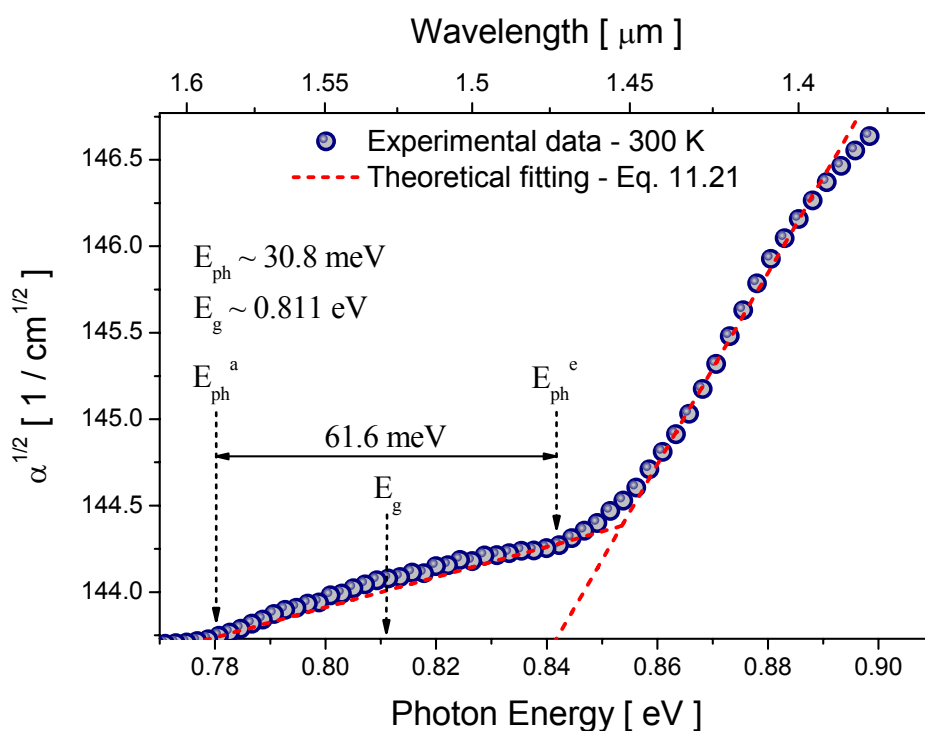


Figura 11.37. Coeficiente de absorção óptica α à temperatura ambiente vs. energia do fóton $h\nu$ da amostra recozida a 900 °C / 7h. As linhas tracejadas representam o ajuste teórico feito através da equação 11.21, assumindo a energia de um fônon de $E_{ph} = 30.8 \text{ meV}$.

A fim de calcular o valor do gap, ajustamos aos dados experimentais curvas teóricas através da expressão aproximada para a foto-absorção [Eq. 11.21]. Considerando-se a energia do fônon de $E_{\text{ph}} = 30.8 \text{ meV}$ na Eq. 11.21, o valor de 0.811 eV foi deduzido (da extrapolação linear das duas partes) para a energia do gap indireto do melhor resultado do ajuste (representado pela curvas tracejadas na Fig. 11.37). De modo que inferimos que a transição fundamental do gap de energia das nanopartículas $\beta\text{-FeSi}_2$ é indireta e cujo valor a 300 K é de 0.811 eV .

11.4.3 PL a baixa temperatura

As medidas de PL resultantes do conjunto de amostras podem ser visualizadas na figura 11.38. Os espectros foram obtidos a 2 K com densidade de potência estimada de 45 mW/mm^2 . Como pode ser notado, a evolução do espectro de emissão PL é acompanhado pelo processo de formação e crescimento da fase $\beta\text{-FeSi}_2$, de acordo com as caracterizações $\mu\text{-Raman}$, onde também verifica-se uma intensificação das linhas à medida que a temperatura dos tratamentos térmicos aumenta.

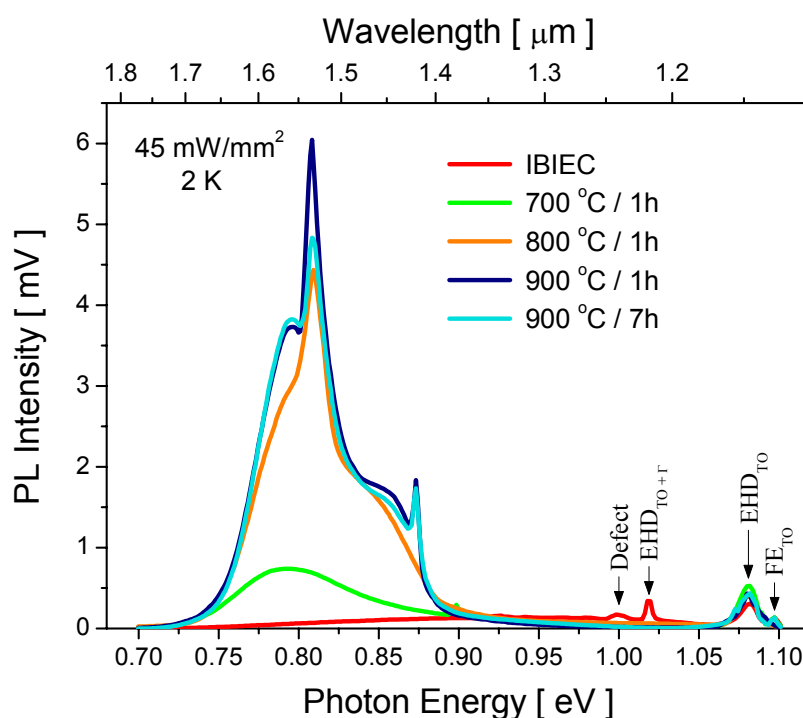


Figura 11.38. Evolução da PL das amostras que foram recristalizadas por IBIEC e posteriormente submetidas a tratamentos térmicos em fluxo de gás. A PL foi excitada com a linha 514.5 nm de um laser de Ar^+ ($\sim 45 \text{ mW/mm}^2$) e medida a 2 K .

Nenhum sinal PL detectável foi encontrado para a amostra como-implantada. Uma razão provável para a ausência de luminescência nesta amostra é a alta densidade de centros de recombinação não-radiativos produzidos pela geração de defeitos pontuais no curso da implantação (amorfização). A amostra como-recristalizada também não apresentou emissão PL significativa como esperado, devido ao caráter metálico inerente da fase γ -FeSi₂. Porém, no espectro aparecem algumas linhas características como as emissões relativas a complexos excitônicos do substrato de Si, indicados por *droplet* elétron-lacuna EHD_{TO+ Γ} (1.019 eV), EHD_{TO} (1.081 eV) e éxciton livre FE_{TO} (1.097 eV) [162], e um fraco pico em 1.0 eV coincidente com a energia da linha D4 relacionada a defeitos do Si (ver Fig. 11.34). O sub-índice TO refere-se às emissões intrínsecas do Si associadas com as transições via emissão de fônons transversais ópticos, e Γ corresponde aos processos que envolvem múltiplas emissões de fônons do centro da zona de Brillouin. É importante comentar dois aspectos sobre esta amostra: *i*) o surgimento dessas emissões intrínsecas do substrato de Si é uma indicação adicional de uma efetiva recuperação da matriz pelo processo IBIEC; *ii*) os defeitos remanescentes após a recristalização, não contribuem para recombinações radiativas, o que significa que somente tipos específicos de defeitos atuam como centros de recombinação que ocasionam emissões extrínsecas na região espectral de interesse (em torno de 0.8 eV).

Por outro lado, sob tratamento térmico a 700 °C / 1h, uma banda larga aparece centrada em ~ 0.79 eV. Porém uma mudança drástica na intensidade e na morfologia da fotoluminescência é observada com recozimento a 800 °C / 1h, sendo detectada uma emissão intensa em ~ 0.81 eV superposta por um ombro em ~ 0.85 eV. Além disso, também se observa ainda a evolução da banda em ~ 0.79 eV, que contribui enormemente para o espectro. Após recozimento a mais alta temperatura, 900 °C / 1h, o pico (~ 0.81 eV) atinge um máximo de intensidade, e uma nova linha estreita em ~ 0.87 eV é definida. Já o espectro PL da amostra recozida a 900 °C / 7h é similar ao da tratada na mesma temperatura por 1 hora. Devemos enfatizar aqui, que todas estas formas de linha das emissões PL observadas em torno de 0.8 eV são comumente reportadas na literatura.

Para uma distinção mais significativa, procurando definir e interpretar as emissões intrínsecas das nanopartículas $\beta\text{-FeSi}_2$, deconvoluímos cada espectro PL, onde ajustes gaussianos, como mostrados na figura 11.39, tem determinado contribuições bem definidas. Em todos os espectros há a sobreposição de pelo menos três bandas. Para a amostra recozida a $700\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{h}$ não foi possível obter ajuste satisfatório dos dados experimentais utilizando-se apenas as bandas 1, 3 e 4. A tabela 11.3 contempla tanto valores da posição do pico quanto da respectiva largura a meia altura (FWHM), de cada banda (curva gaussiana) ajustada nos processos de deconvolução.

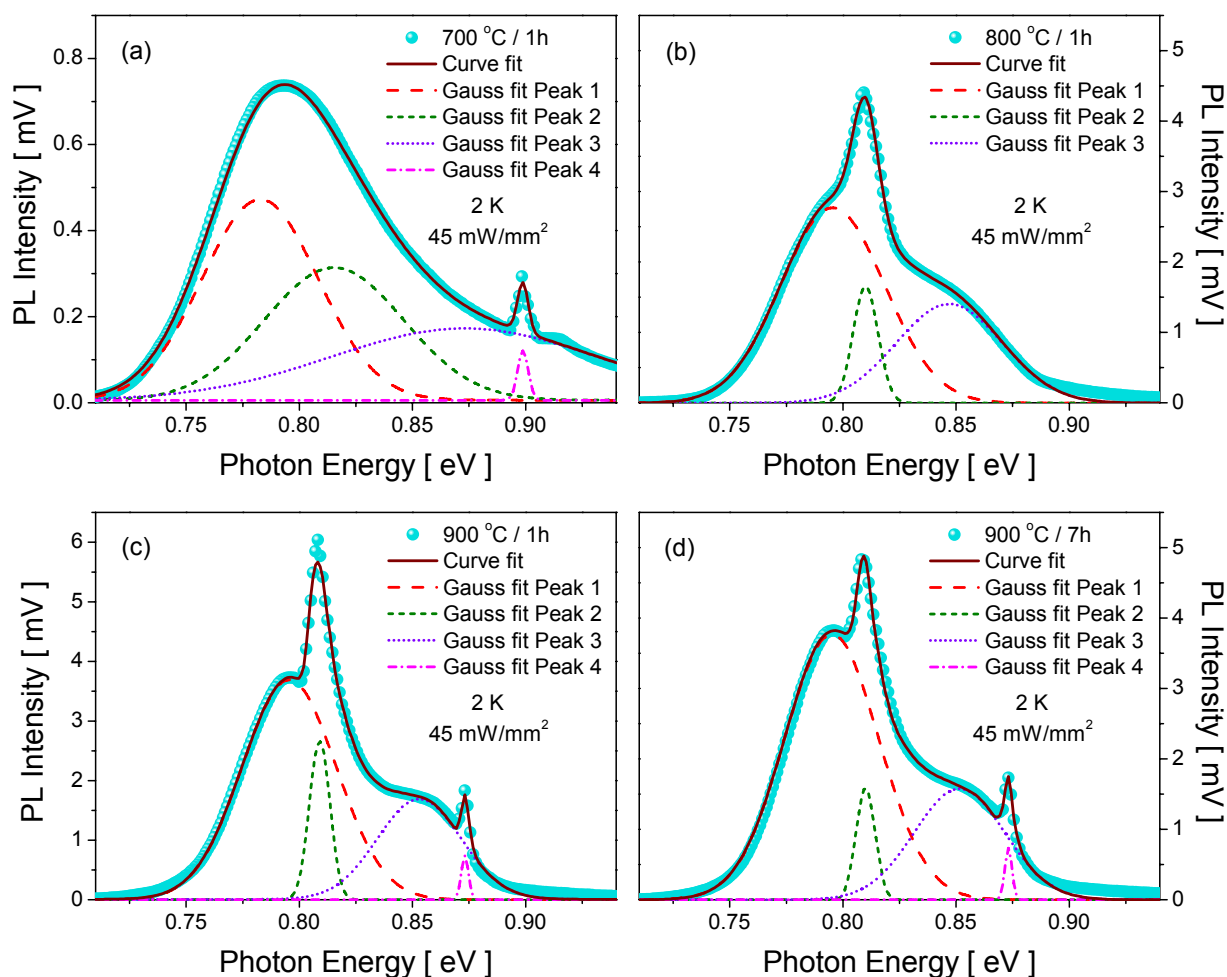


Figura 11.39. Deconvolução dos espectros de PL das amostras tratadas termicamente pós-IBIEC. As linhas sólidas e descontinuas são os resultados dos ajustes gaussianos.

A simples observação da largura de linha das respectivas emissões é uma indicação que as origens dos processos de recombinação dessas transições são distintas.

Tabela 11.3. Valores da posição do pico e largura a meia altura das curvas gaussianas ajustadas no processo de deconvolução de cada espectro das diferentes amostras.

Espectro deconvoluído	Centro da banda [eV] / FWHM da banda [meV]			
	1	2	3	4
Figura - amostra				
(a) - 700 °C / 1h	0.783 / 60.4	0.815 / 72.4	0.873 / 138.5	0.899 / 5.6
(b) - 800 °C / 1h	0.796 / 53.9	0.810 / 12.9	0.847 / 55.3	-
(c) - 900 °C / 1h	0.796 / 48.9	0.809 / 10.7	0.853 / 43.6	0.873 / 3.8
(d) - 900 °C / 7h	0.795 / 49.0	0.809 / 10.1	0.851 / 47.1	0.873 / 3.8

Da análise da posição em energia dos picos, devemos mencionar que a posição do pico 4 - 0.899 eV (amostra 700 °C / 1h) corresponde a uma transição de um centro produzido por dano de radiação envolvendo carbono [174]. É possível que esta impureza tenha sido introduzida não intencionalmente no processo de síntese. Já as posições em energia dos picos 2 (0.809 / 0.810 / 0.815 eV - de todas amostras) e 4 (0.873 eV - amostras 900 °C / 1h e 900 °C / 7h) coincidem exatamente com as energias das linhas PL D1 e D2, respectivamente, relacionadas a deslocamentos do Si [Fig. 11.34]. Cabe reiterar, que existe um relativo consenso entre autores que, em configurações específicas, emissões observadas em torno de 0.8 eV são transições ópticas radiativas oriundas do semicondutor β -FeSi₂. Entretanto, fundamentar as transições intrínsecas e discerni-las das emissões dos defeitos, embora alguns passos nesta direção tenham sido tomados, tem papel importantíssimo na determinação e melhora da propriedade de emissão de luz do material.

Neste contexto, mencionamos um trabalho de Yamaguchi *et al.* [175], onde semelhantes formas de linha PL podem endereçar a elucidação das emissões das nossas amostras. Diferentemente de nanopartículas, filmes de β -FeSi₂ (100 nm de espessura) foram produzidos pelo método de crescimento IBSD (*Ion Beam Sputter Deposition*). Os filmes foram recozidos a 880 °C por 20 horas em fluxo de gás Argônio e apresentaram PL a 100 K como mostra a figura 11.40.

Em processo similar de deconvolução, obtiveram bandas centradas em aproximadamente 0.817 eV (pico 1), 0.86 eV (pico 2) e 0.77 eV (pico 3). Entretanto, não argumentaram sobre a origem destas contribuições radiativas (assim como a maioria dos trabalhos reportados sobre o β -FeSi₂) mas atribuíram aos picos 1 e 3 como

transição banda-banda e transição banda-impureza no Siliceto, respectivamente, e ao pico 2 como emissão de defeitos do substrato de Si.

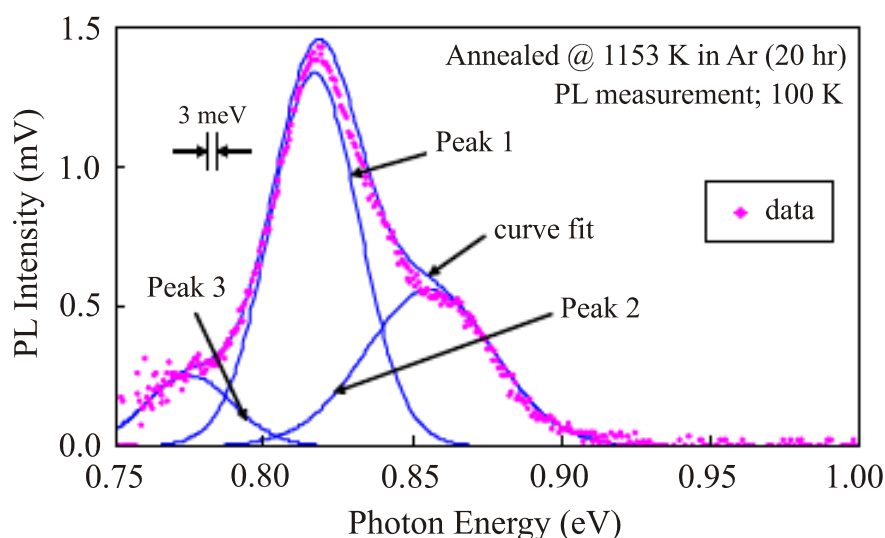


Figura 11.40. Espectro de PL de uma amostra produzida pelo método IBSD e recozida a 880 °C / 20 h em fluxo de gás Argônio. A amostra foi excitada a 100 K por uma linha 532 nm de um laser de Estado Sólido. Figura extraída da referência [175].

No que diz respeito aos espectros de emissão de nossas amostras, acreditamos que os picos 1 e 2 são provenientes do β -FeSi₂ e que seguramente, os picos 3 e 4 estão relacionados a defeitos do Si, sendo, portanto, não mais discutidos daqui em diante. Todavia, convém lembrar que tanto na literatura quanto em nossos dados em ~ 0.81 eV - pico 2, existe a contribuição da linha de deslocamento D1 do Si.

No que segue, iremos ratificar que a emissão em torno de 0.81 eV surge da recombinação de portadores em β -FeSi₂, apesar de existir a emissão do defeito supracitado misturado à mesma, e demonstrar que a transição em ~ 0.795 eV é também uma emissão intrínseca proveniente do mesmo material.

11.4.4 PL - amostras de Fe⁺ versus amostras de Ni⁺

A fim de distinguir a luminescência intrínseca da contribuição de defeitos, e ainda provar que a transição em 0.795 eV - pico 1 decorre da recombinação em β -FeSi₂, foram realizados experimentos de PL comparativos utilizando-se Disiliceto de Níquel. Um conjunto de amostras foi sintetizado nas mesmas condições (implantação / IBIEC / annealing) onde os íons Fe⁺ foram trocados por íons Ni⁺. Como as espécies Fe

e Ni possuem massa e raio atômico bastante próximo, os danos produzidos pela implantação, e os defeitos residuais após a recristalização e subseqüentes tratamentos térmicos, são esperados serem similares.

A figura 11.41 mostra os espectros PL (obtidos a 2 K) das amostras de Fe e Ni que foram tratadas termicamente a 700 °C por 1 hora. É importante observar que os espectros PL destas duas amostras são significativamente diferentes. Primeiramente, a luminescência detectada da amostra de Ni, é fundamentalmente originada da recombinação radiativa de portadores em defeitos na matriz (a banda larga em ~ 0.85 eV e o pico estreito em ~ 0.9 eV), pois a introdução de Ni em substrato de Si não resulta em fase semicondutora. Em contraste, a amostra implantada com Fe apresenta uma proeminente banda em ~ 0.79 eV, além das contribuições dos complexos excitônicos do Si também observados na amostra de Ni.

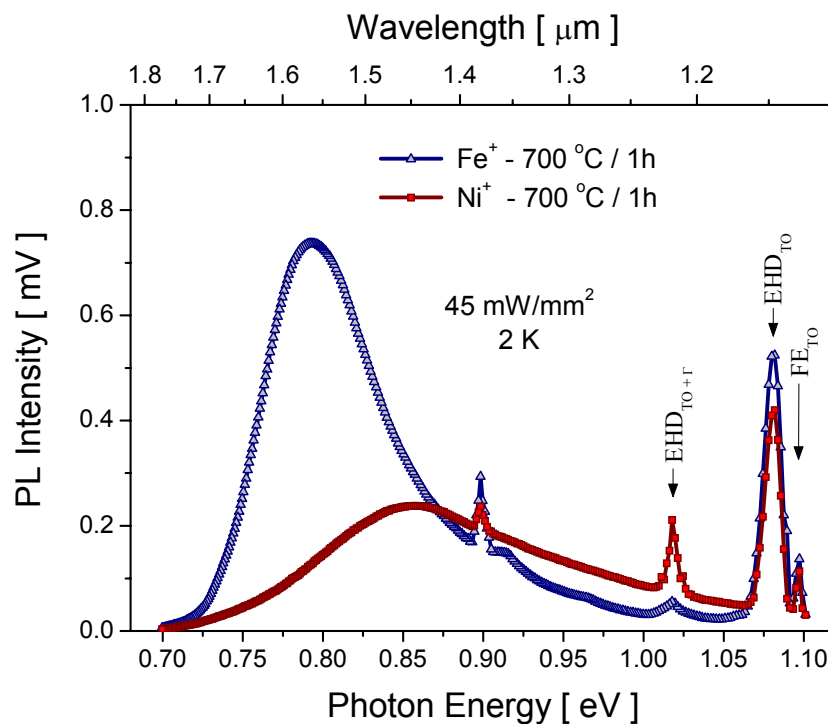


Figura 11.41. Espectros de PL comparativos das amostras de Fe e Ni que foram sintetizadas nas mesmas condições (implantação / IBIEC / 700 °C / 1h).

Espectros de emissão de amostras de Fe e Ni, que foram submetidas a mais alta temperatura e tempo de annealing (900 °C / 7h) podem ser visualizados na figura 11.42. O inset desta figura exhibe a deconvolução do espectro da amostra de Ni, e os respectivos valores deduzidos do processo deconvolutivo encontram-se na tabela 11.4.

Comparando-se os espectros, nota-se que a banda em ~ 0.79 eV da amostra de Fe não é observada no espectro da amostra implantada com Ni, restando em ambas amostras apenas emissões associadas à defeitos típicos do Si. Na amostra de Fe, incluí-se ainda, a emissão da linha de deslocamento D1 em torno de 0.8 eV, que aparece “por baixo” da transição 0.809 eV. A intensidade da emissão, no caso da amostra de Ni, é menor do que a intensidade da linha 0.809 eV da amostra de Fe, e ainda a largura de linha é o dobro (~ 20.4 meV) daquela observada para o Fe (~ 10.1 meV). Isto demonstra que a contribuição intrínseca em 0.809 eV é dominante em relação a emissão do defeito D1 na amostra de Fe. De modo que, também fica claro que a emissão em ~ 0.79 eV surge somente nas amostras contendo Fe [Figs. 11.41 e 11.42], não restando dúvida de que esta transição é oriunda do semiconductor.

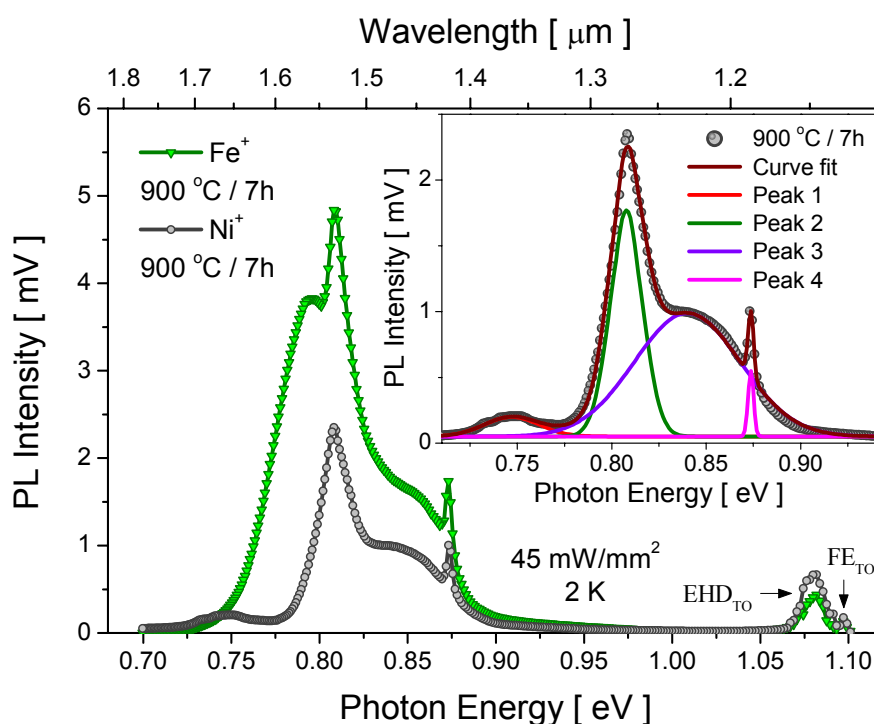


Figura 11.42. Espectros de PL comparativos das amostras de Fe e Ni sintetizadas em condição equivalente (implantação / IBIEC / 900 °C / 7h). O inset exibe a deconvolução do espectro da amostra de Ni.

Tabela 11.4. Valores da posição do pico e largura a meia altura das curvas gaussianas ajustadas no processo de deconvolução do espectro da amostra de Ni apresentado na Fig. 11.42.

Espectro deconvoluído	Centro da banda [eV] / FWHM da banda [meV]			
Amostra	1	2	3	4
Ni ⁺ - 900 °C / 7h	0.747 / 34.2	0.808 / 20.4	0.840 / 65.9	0.874 / 3.5

Devemos enfatizar, no entanto, que os defeitos residuais do recrescimento não atuam como centros de recombinação radiativa, como observado no espectro PL da amostra como-recristalizada [Fig. 11.38]. Do contrário, defeitos opticamente ativos são produzidos através dos annealings pós-IBIEC e sua densidade pode ser qualitativamente avaliada pela intensificação do sinal PL. De maneira que tem-se a contribuição PL da linha D1 em 0.809 eV no espectro de emissão das amostras de Fe tratadas termicamente.

11.4.5 PL em função da temperatura

Com o intuito de complementar nosso estudo, realizamos experimentos de PL em função da temperatura, com os quais podemos observar o comportamento da dinâmica dos portadores fotoexcitados no sistema quando estes ganham energia térmica. O efeito dominante da temperatura é variar exponencialmente a população de estados como evidenciado pela equação:

$$n_i^2 = N_c N_v \exp\left[\frac{-E_g}{k_B T}\right] \quad (11.22)$$

onde n_i^2 é concentração intrínseca de portadores, N_c e N_v são as densidades de estados das bandas de condução e valência e E_g é a energia do gap. A população de elétrons da banda de condução e a de lacunas da banda de valência, também pode ser alterada por excitação óptica. No caso de um nível de impureza, a temperatura irá afetar o potencial atribuído a ela via borda de banda com a qual está associada, mantendo a energia de ionização constante. Por outro lado, éxcitons são termicamente dissociados quando a energia térmica excede a energia de ligação do éxciton ($k_B T > E_{ex}$). Também existe a interação elétron-fônon que depende fortemente da temperatura.

A figura 11.43 mostra os espectros de PL em função da temperatura da amostra tratada termicamente a 900 °C / 7h. As medidas foram efetuadas com densidade de potência de excitação constante de 45 mW/mm² e iniciaram-se à temperatura de 10 K, a qual foi sendo gradativamente aumentada, com auxílio de um controlador de temperatura, até aproximadamente 130 K. A priori, constatamos dois fenômenos que ocorreram com o aumento da temperatura. Primeiro, uma redução drástica da

intensidade da luminescência, em particular em torno de 100 K; e segundo, deslocamentos do pico de PL para regiões de menor energia (*redshift*), o que significa uma variação do gap com a temperatura. O inset da figura, mostra em separado, para melhor visualização, as intensidades de PL para as temperaturas entre 100 e 130 K.

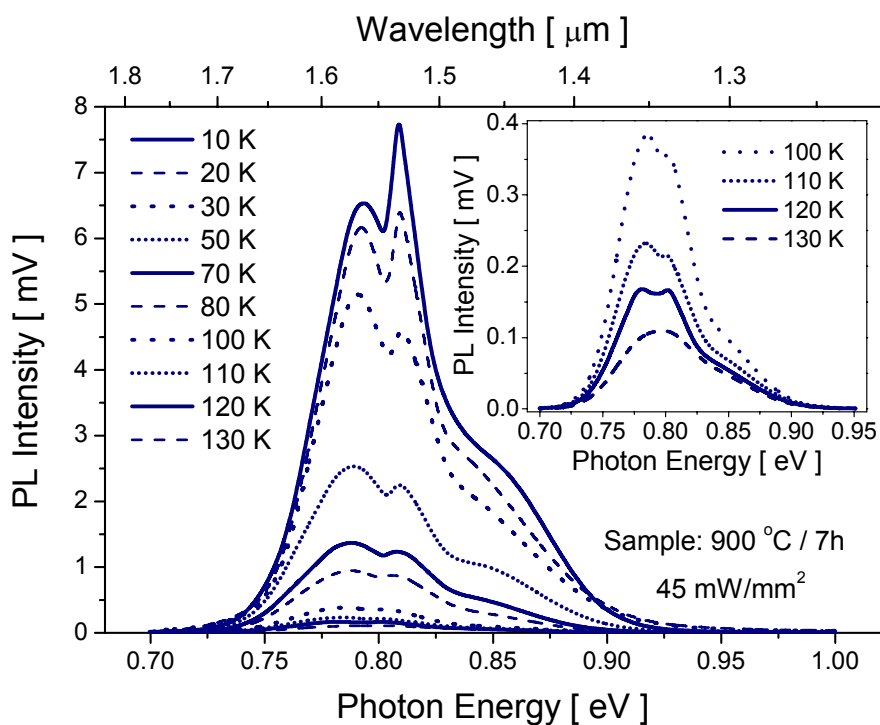


Figura 11.43. Dependência da intensidade PL com a temperatura da amostra recozida a 900 °C / 7h. Os espectros foram adquiridos no intervalo $T = 10 - 130$ K, com densidade de potência de excitação constante de 45 mW/mm². O inset mostra o comportamento de *quenching* térmico acima de 100 K.

O decréscimo da intensidade PL pode ser explicado em parte, pelo fato de que um considerável número de portadores recombina-se não-radiativamente com o aumento da temperatura devido a diversos tipos de espalhamento.

Para melhor compreensão, a figura 11.44 mostra esquematicamente possíveis rotas de recombinação no sistema SiO₂/Si + nanopartículas β-FeSi₂. Desordem estrutural (gerada por tensão/deformação) como desajustes, deslocamentos de rede, ligações distorcidas, e ligações pendentes (produzidas por vacâncias de Si ou Fe na rede do Siliceto), todos confinados à interface β-FeSi₂/Si, atuam como centro de recombinação não-radiativa. Além disso, defeitos pontuais no Si circundante às nanopartículas e defeitos de interface e de superfície do SiO₂, são eficientes centros não-radiativos.

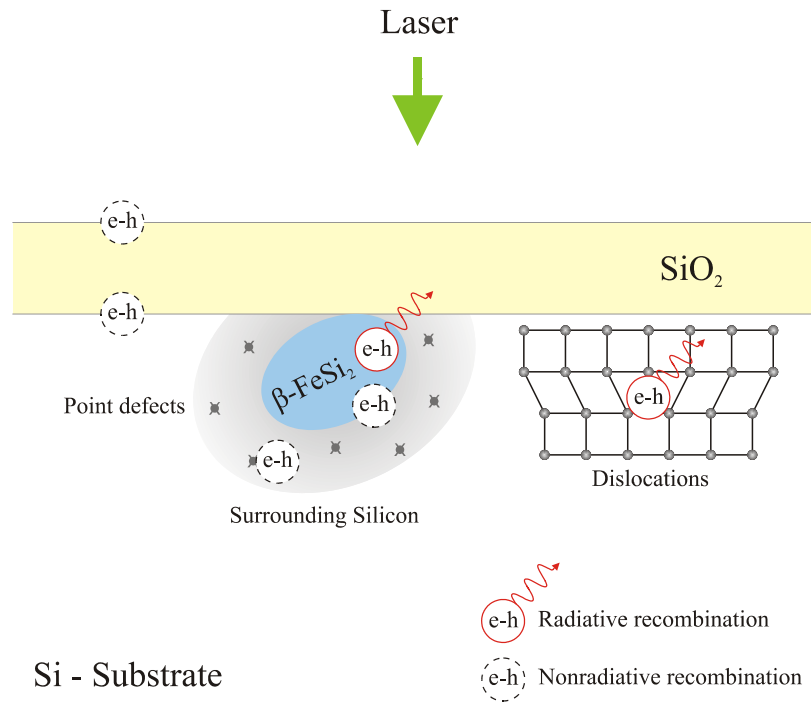


Figura 11.44. Esquema mostrando esquematicamente os centros que envolvem recombinação radiativa e não-radiativa no sistema SiO_2/Si + nanopartículas $\beta\text{-FeSi}_2$.

A baixas temperaturas, o tempo de permanência dos portadores nestas regiões defeituosas é pequeno. Mesmo que de forma lenta, porém dominante, a maioria dos portadores recombina radiativamente nas nanopartículas originando a emissão de luz. A altas temperaturas, o tempo de permanência dos portadores nestas regiões é maior, aumentando consideravelmente a probabilidade de recombinação nos centros não-radiativos, e conseqüentemente diminuindo o número de portadores que chegam às nanopartículas. Logo, quanto maior for a densidade de defeitos, mais portadores serão capturados e consumidos nos processos não-radiativos. Em suma, quando a temperatura aumenta, a intensidade PL diminui devido à difusão de portadores fotoexcitados para os defeitos.

A emissão 0.873 eV observada a 2 K [Fig. 11.38] referente à linha de deslocamento D2, que atuava como centro de recombinação radiativa, não é detectada a 10 K, porque a esta temperatura, o complexo envolvido é completamente ionizado. Normalmente, a baixas temperaturas, emissões associadas à impureza, complexo excitônico ou defeito localizado, predominam em relação à transição banda-banda. Outro aspecto importante a ser notado na Fig. 11.43, é que a magnitude do *quenching*

do pico 2 é consideravelmente maior do que dos outros picos entre 10 K e 70 K, o que indica ionização de estados localizados, tal como dos complexos excitônicos.

A este ponto, temos esclarecidos os seguintes fatos: *i*) a transição em 0.795 eV é procedente do β -FeSi₂, e acreditamos que demos uma prova sólida. Conforme mencionamos anteriormente, na referência [175] há apenas uma suposição exploratória sem nenhuma demonstração consistente; *ii*) confirmamos que a transição em 0.809 eV, sem nenhuma dúvida é oriunda do semicondutor, apesar da linha de deslocamento D1 do Si contribuir para a intensidade da emissão.

Estaríamos agora em condições de construir nosso modelo para a origem e formação dos complexos que resultam estas emissões. No entanto, antes de continuarmos analisando o efeito de temperatura diretamente sobre o pico 2, vamos tecer algumas considerações a respeito do *quenching* térmico que envolve as duas transições em questão. Isto porque, o modelo de *quenching* que iremos apresentar vai permitir termos uma idéia a respeito das energias de ativação/dissociação térmica. A energia de ativação térmica é a energia necessária para dissociar termicamente um estado ligado dos portadores. Ao aumentarmos a temperatura do sistema, os portadores de carga são dissociados do semicondutor e excitados para a região material circundante. Como mencionado anteriormente, ao se difundirem pela matriz hospedeira são capturados por defeitos onde se recombinam não-radiativamente. Com isso, a propriedade de *quenching* térmico foi analisada com base no modelo de recombinação não-radiativa [176], no qual a dependência da amplitude do sinal PL com a temperatura $I_{PL}(T)$ é dada pela seguinte expressão:

$$I_{PL}(T) = I_0 / \left[1 + \sum_i C_i \exp(-E_i / k_B T) \right] \quad (11.23)$$

onde; C_i é o coeficiente peso para os termos individuais, e está relacionado aos tempos de recombinação e a taxa de excitação térmica dos portadores, E_i é a energia de ativação do i -ésimo canal de recombinação não radiativa, I_0 é a intensidade PL numa temperatura próxima do zero absoluto, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Empregamos dois processos de *quenching* (uma energia de ativação E_1 para o processo mais fraco abaixo de $T < 20$ K e outra E_2 para o processo dominante acima de $T > 70$ K), uma vez que não foi possível de se obter um ajuste

satisfatório dos dados utilizando-se uma única energia de “*quench*”. A figura 11.45 mostra o processo de *quenching* térmico da intensidade integrada de PL normalizada (para cada pico após deconvolução dos espectros da Fig. 11.43) em função do inverso de $k_B T$. As linhas contínuas são os resultados do ajuste teórico para os dados experimentais (símbolos) de acordo com a Eq. 11.23.

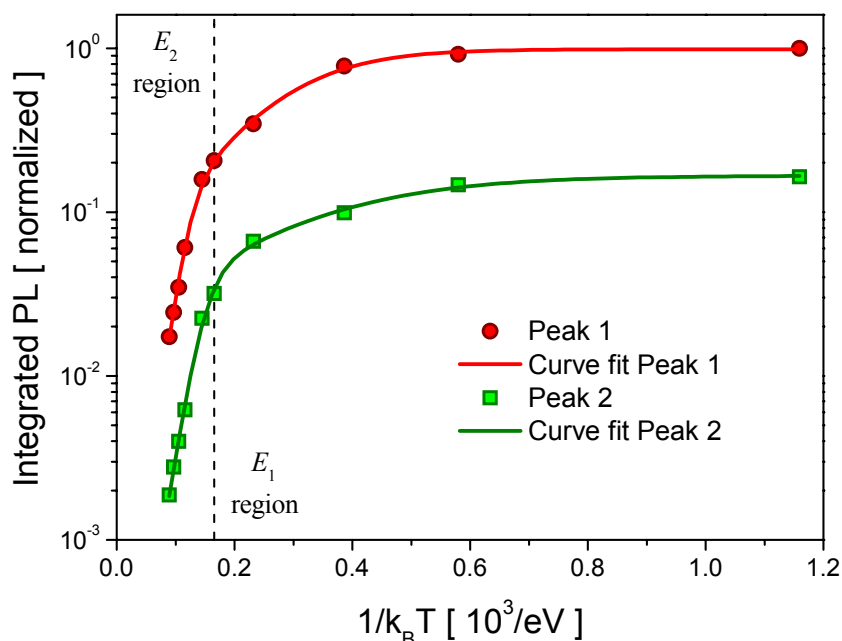


Figura 11.45. Intensidade integrada de PL em função do inverso de $k_B T$. Os símbolos representam os dados experimentais, enquanto que as linhas contínuas representam os ajustes teóricos para a recombinação não-radiativa de acordo com a Eq. 11.23.

Os parâmetros do melhor ajuste para os picos 1 e 2 estão listados na tabela 11.5.

Tabela 11.5. Parâmetros PL obtidos da dependência das intensidades de luminescência com a temperatura.

Pico PL	I_0	C_1	E_1 [meV]	C_2	E_2 [meV]
1	0.985	20.9	10.8	13689.7	63.1
2	0.167	6.8	6.3	9629.1	52.9

Estes valores de energia de ativação/dissociação obtidos serão considerados como referência quando da análise final da origem e formação dos complexos que envolvem as emissões em 0.795 eV e 0.809 eV. Como comparação, os valores de energia de ativação do *quenching* térmico obtidos do pico 1 se diferenciam muito pouco dos valores $E_1 = 10 - 11$ meV e $E_2 = 61 - 65$ meV reportados por Terai *et al.* [177] e

Maeda *et al.* [178], respectivamente, para precipitados β -FeSi₂ sintetizados pela técnica IBS. Mais recentemente, Li *et al.* [179], numa investigação da dependência da intensidade EL (eletroluminescência) com temperatura para diodos (partículas β -FeSi₂ como região ativa) crescido por MBE, obtiveram valor similar para o ajuste dos dados de alta temperatura de aproximadamente 64 meV. Por outro lado, os valores do pico 2 são muito próximos das energias de *quenching* $E_1 = 7.41$ meV e $E_2 = 54.7$ meV reportados por Katsumata *et al.* [168] para uma emissão observada em ~ 0.807 eV. Os autores atribuem esta emissão à recombinação que envolve aprisionamento de portadores no Siliceto (precipitados β -FeSi₂ sintetizados por IBS), especialmente porque a energia de ativação térmica de 54.7 meV concorda muito bem com um nível aceitador raso de 55 meV observado em um cristal único β -FeSi₂ tipo-*p* dopado não-intencionalmente [180].

Examinaremos a seguir o comportamento da posição dos picos de emissão 1 e 2 em função da temperatura. Os deslocamentos observados dos picos em questão para regiões de menor energia com o aumento da temperatura [Fig. 11.43] estão relacionados à expansão da rede cristalina do Silício/Siliceto como um todo, devido ao aumento das oscilações atômicas em torno de suas posições de equilíbrio. A dilatação térmica influencia diretamente na energia do gap através de deslocamentos das bordas de banda. A dependência do gap de energia relacionada à variação dos parâmetros de rede com a temperatura, para muitos semicondutores tem sido ajustada pela relação semi-empírica de Varshni [181]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (11.24)$$

onde $E_g(T)$ é a energia do gap em uma dada temperatura T ; $E_g(0)$ é a energia do gap próximo ao zero absoluto ou a mais baixa temperatura nas medidas; α é um deslocamento de energia por temperatura, e β é uma constante do material que é associada à temperatura de Debye.

Os comportamentos das posições em energia dos dois picos em função da temperatura podem ser visualizados na figura 11.46 com os ajustes de mínimos quadrados (linhas contínuas) de acordo com a Eq. 11.24.

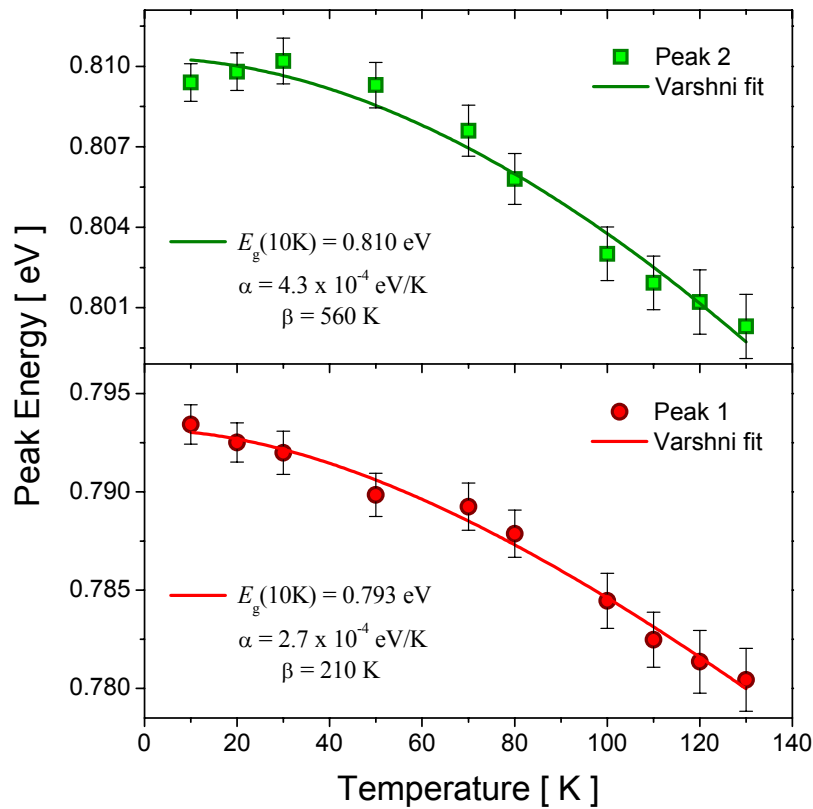


Figura 11.46. Posição dos picos de PL em função da temperatura. As linhas contínuas são os ajustes segundo a lei de Varshni - Eq. 11.24.

Os seguintes valores para os parâmetros de Varshni α [eV/K] e β [K] foram obtidos: 2.7×10^{-4} ; 210 para o pico 1, 4.3×10^{-4} ; 560 para o pico 2, respectivamente.

O valor de α está relacionado à força de acoplamento S elétron-fônon através da seguinte relação com a temperatura [165,182]:

$$\frac{dE_g}{dT} = -2k_B S \quad (11.25)$$

Se os defeitos localizados que contribuem para o espectro PL interagem fortemente com a rede, o parâmetro α assume valores típicos do Si, como os citados na tabela 11.6. Para os picos 1 e 2, os valores de α e β estão em boa concordância com os reportados para o β -FeSi₂ em medidas de PL e de EL em função da temperatura. Porém devemos ressaltar a contribuição parcial da linha de deslocamento D1 do Si na emissão do pico 2 - 0.809 eV, visto que a tendência dos valores de α e β deste pico, em direção aos valores do Si, reforça esta ocorrência. A figura 11.47 mostra nossos ajustes pela equação de Varshni, e a reprodução de ajustes encontrados na literatura para o β -FeSi₂, indicados pelas curvas de 1 a 7. Na mesma figura encontra-se uma curva

referência - Si implantado em Si(100), a qual fornece o comportamento de um pico de luminescência (relacionado somente a defeitos) em torno de 0.805 eV com a temperatura. De acordo com o autor [183] após recozimento a 800 °C por 2 horas a amostra apresentou uma alta densidade de discordâncias e falhas de empilhamento. A tabela 11.6 exibe os valores dos parâmetros de Varshni destas curvas.

Tabela 11.6. Valores dos parâmetros de Varshni obtidos dos ajustes dos dados experimentais encontrados na literatura para o Silício e para o β -FeSi₂.

Índice	$E_g(0)$ [eV]	α ($\times 10^{-4}$) [eV/K]	β [K]	Referência
Si virgem	1.17	4.73	636	184-185
Si implantado em Si(100)	0.805	4.9	360	183
1	0.826	3.34	110	186
2	0.805	1.4	300	183
3	0.808	2.3	230	187
4	0.807	2.5	230	188
5	0.805	4.2	600	164
6	0.803	2.8	300	178
7	0.807	6.4	300	178

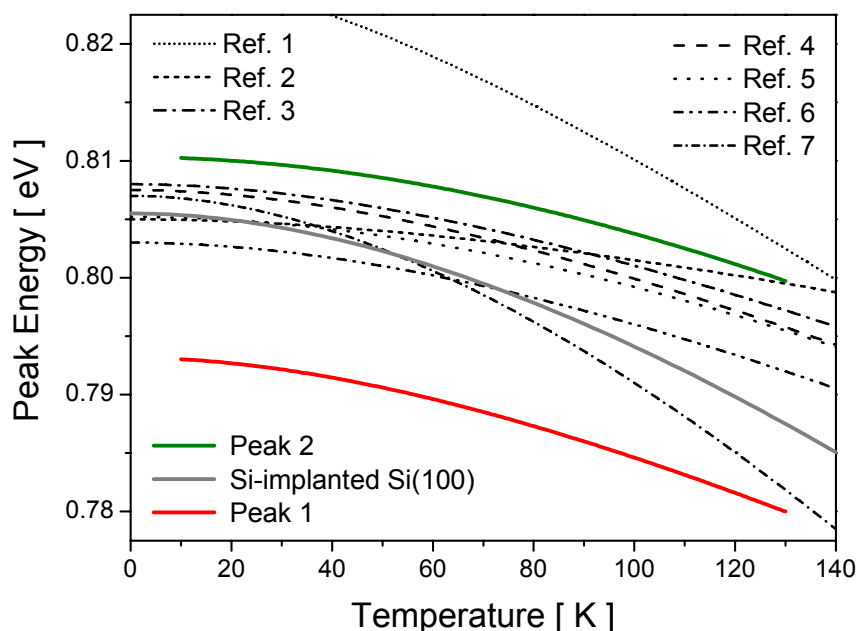


Figura 11.47. Nossos ajustes pela equação de Varshni para os picos 1 e 2, e a reprodução dos ajustes encontrados na literatura para o Silício e para o β -FeSi₂ [Tab. 11.6].

Comparando nossos resultados do ajuste, com os citados para o β -FeSi₂ na Tab. 11.6 e Fig. 11.47, vemos claramente uma concordância em termos dos parâmetros de

Varshni. Isto reforça mais uma vez que as transições em 0.795 eV e 0.809 eV são provenientes do semiconductor. Outro fato importante visto na Fig. 11.46 é que a variação da posição do pico em energia em função da temperatura para as duas transições é praticamente a mesma. O deslocamento em energia (*redshift*) no intervalo de temperatura 10 - 130 K foi de 13 meV e 9 meV para os picos 1 e 2, respectivamente. Como a lei de Varshni, relaciona a variação do gap de energia do material com a temperatura, acreditamos que as duas transições em questão devem possuir alguma dependência semelhante à do gap de energia. Ou seja, queremos dizer, que as emissões começam ou acabam em pontos relacionados à banda de condução ou à banda de valência.

11.4.6 Um modelo para as transições

Finalmente, iremos nesta seção da tese propor um modelo para a origem e formação dos complexos relacionados às emissões das transições 0.795 eV e 0.809 eV. Para isto, vamos reanalisar a Fig. 11.39 (d). Nesta figura, extraímos a largura a meia altura (FWHM) das linhas centradas em 0.795 eV e 0.809 eV, as quais são respectivamente: 49 meV e 10.1 meV. De pronto, estes valores mostram que os processos de formação dos complexos envolvidos são diferentes. A linha em 0.795 eV possui uma distribuição alargada, demonstrando um processo delocalizado em energia e, conseqüentemente um tempo de vida curto - possivelmente na faixa de nanosegundos. Enquanto, em relação à linha 0.809 eV, ocorre exatamente o contrário, maior localização em energia e, conseqüentemente maior tempo de vida - possivelmente microsegundos.

Para uma análise mais específica dos processos de recombinação, utilizaremos os espectros de PL da amostra recozida a 900 °C / 7h mostrados na Fig. 11.43, onde temos a variação da PL com a temperatura, no intervalo de 10 a 130 K. Podemos observar nestes espectros, que com o aumento da temperatura, a PL associada ao processo 0.809 eV diminui em intensidade em relação à transição 0.795 eV. Esta tendência sugere que a altas temperaturas (melhor visualizado no inset da Fig. 11.43), o complexo envolvido em 0.809 eV se ionizará e que o espectro mostrará apenas uma

PL em torno de 0.795 eV a partir de 100 K. A temperatura ambiente, esta última transição estaria em 0.747 eV, de acordo com a expressão de Varshni. Como mencionado anteriormente, a transição em 0.809 eV possui uma largura de linha de 10.1 meV a 2 K, e podemos visualizar na Fig. 11.43 que praticamente desaparece a 130 K ($k_B T = 11.2$ meV), devido à ionização do complexo envolvido com o aumento da temperatura.

Até agora constatamos os seguintes fatos em relação à transição 0.795 eV: *i*) esta transição é delocalizada em energia, possui um tempo de vida curto e permanece no espectro pelo menos até 130 K (limite superior de temperatura utilizada em nossos experimentos) e os índices apontam que irá permanecer a temperaturas maiores; *ii*) O ajuste através da relação de Varshni mostra que a transição 0.795 eV tem alguma correlação com as bandas de energia. Quanto à transição 0.809 eV, temos o seguinte: *i*) a transição é bem mais localizada em energia, e conseqüentemente, possui um tempo de vida longo; *ii*) desaparece do espectro a 130 K, equivalente a uma energia de ionização de 11.2 meV (a energia de ligação do éxciton livre em β -FeSi₂ é da ordem de 9 meV [189]); *iii*) Do ajuste de Varshni esta transição também possui alguma correlação com as bandas de energia. De modo que, em vista destas constatações, acreditamos que a transição em 0.795 eV envolve processos relacionados às bandas de energia do gap e banda de impureza, pois a mesma a baixa temperatura (2 K) aparece com outra transição - 0.809 eV. Como sabemos, os processos que envolvem complexos excitônicos e impurezas são favorecidos em baixas temperaturas.

O que propomos para a transição em 0.795 eV é que a sua emissão é oriunda de uma transição da banda de condução para um nível de impureza aceitador (supostamente um defeito intrabanda). Devemos destacar que níveis aceitadores em β -FeSi₂ são reportados por alguns autores [190-191]. Por outro lado, acreditamos que a transição 0.809 eV, envolve processos excitônicos. O que propomos é que esta transição é originada da recombinação de éxcitons ligados ao nível aceitador para a banda de valência. Como inferido pelas medidas de absorção óptica, o gap fundamental de energia das nanopartículas semicondutoras é indireto, portanto, no balanço de energia, vamos considerar nossa banda de éxcitons livres indireta. O passo

seguinte é apresentar quantitativamente o nosso modelo, isto é, o balanço de energia dentro do gap de energia.

Inicialmente encontramos a correção de temperatura do gap indireto obtido a 300 K para a temperatura de 2 K, utilizando a relação semi-empírica de Varshni:

$$\Delta E(T) = E_g(2 \text{ K}) - E_g(300 \text{ K}) = \frac{\alpha T^2}{\beta + T} = \frac{4.3 \times 10^{-4} \text{ eV/K} \cdot (300 \text{ K})^2}{560 \text{ K} + 300 \text{ K}} = 45 \text{ meV} \quad (11.26)$$

Com isso, podemos obter a energia do gap indireto para a temperatura de 2 K.

$$E_g^{\text{ajustado}}(2 \text{ K}) = E_g^{\text{absorção}}(300 \text{ K}) + \Delta E(T) = 0.811 \text{ eV} + 0.045 \text{ eV} = 0.856 \text{ eV} \quad (11.27)$$

A energia de ligação do “éxciton ligado” (*bound exciton*) E_{BE} ao aceitador neutro pode ser calculada através da seguinte expressão:

$$E_{BE(\text{ligação})} = E_g - E_{FE} - E_{BE(\text{transição})} - E_{ph} \quad (11.28)$$

Nesta expressão, E_g é a energia do gap fundamental indireto: 0.856 eV, E_{FE} é a energia de ligação do éxciton livre (*free exciton*): 9 meV, de acordo com a referência [191], $E_{BE(\text{transição})}$ é a transição associada a este modelo: 0.809 eV, e E_{ph} é a energia do fônon associada à transição indireta. De modo que temos:

$$E_{BE(\text{ligação})} = 0.856 \text{ eV} - 0.009 \text{ eV} - 0.809 \text{ eV} - 0.0308 \text{ eV} = 7.2 \text{ meV} \quad (11.29)$$

De acordo com Haynes [127], a energia de ligação do éxciton ligado a um nível aceitador neutro é dada por:

$$E_{BE(\text{ligação})} = 0.1 E_A \quad (11.30)$$

onde E_A é a energia de ligação do nível aceitador em relação à banda de valência.

Logo, a energia de ligação do nível aceitador neutro é de:

$$E_A = \frac{7.2 \text{ meV}}{0.1} = 72 \text{ meV} \quad (11.31)$$

Valor este comparável com os reportados para a energia de ligação de um nível aceitador em $\beta\text{-FeSi}_2$ [180,192]. Convém lembrar que, através da análise da dependência da PL com a temperatura foi encontrado um valor desta ordem: 63.1 meV [Tab. 11.5]. Levando-se em consideração as observações anteriormente citadas sobre a linha 0.795 eV, e que admitimos a existência do nível aceitador, cuja energia de ligação é da ordem de 72 meV relativa ao topo da banda de valência, propomos que a transição em 0.795 eV é originada da recombinação direta de elétrons da banda de condução com lacunas no nível aceitador neutro mencionado. Nesta interpretação,

levamos em conta tanto o fato de que o balanço de energia para esta transição é menor do que o gap fundamental de energia indireto, quanto às características de envolvimento das bandas de condução e da impureza aceitadora. Dessa maneira, atribuímos a transição 0.795 eV como sendo a do gap direto. Quantitativamente temos:

$$E_g^{\text{direto}} = 0.795 \text{ eV} + 0.072 \text{ eV} = 0.867 \text{ eV} \quad (11.32)$$

A presença deste gap direto de 0.867 eV, assim como a pequena diferença de 11 meV estimada entre os gaps, está em boa concordância com outros resultados experimentais e teóricos da literatura, onde é reportado uma diferença de apenas dezena(s) de meV entre os gaps [15,165]. A figura 11.48 exhibe um diagrama esquemático de bandas do modelo proposto, onde é mostrado os gaps fundamentais direto e indireto e os possíveis processos de transição envolvidos nas nanopartículas $\beta\text{-FeSi}_2$.

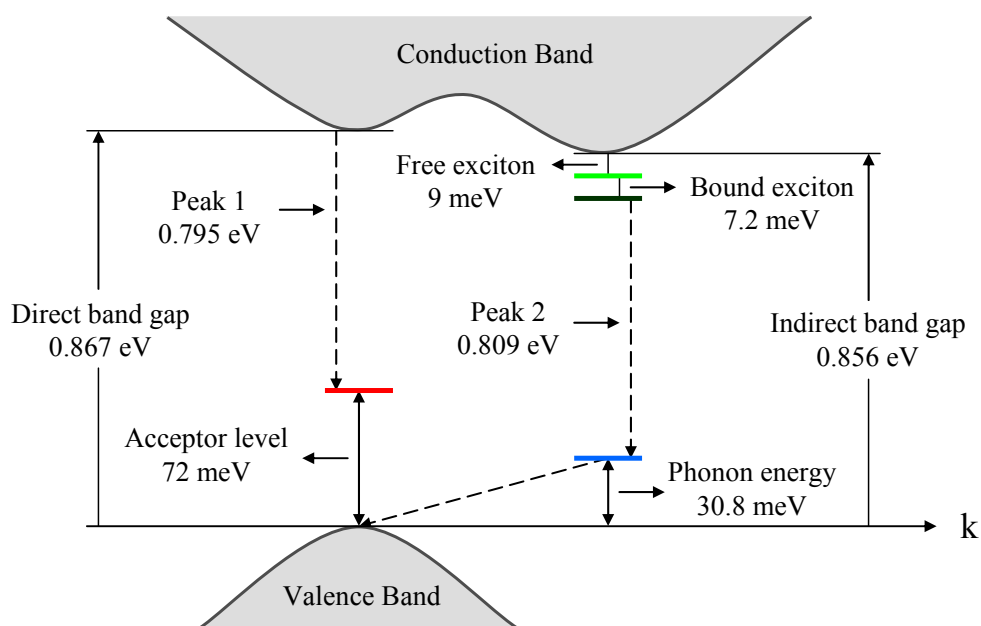


Figura 11.48. Diagrama esquemático de bandas do modelo proposto.

Com base no que foi apresentado, tanto das previsões teóricas, onde é demonstrado que uma deformação adequada de rede possibilitaria alterar a natureza do gap, quanto das evidências experimentais obtidas por micro-Raman e TEM, temos que a presença de campos de deformação elástica gerados no processo de síntese na região próxima a interface SiO_2/Si [193], onde encontram-se as nanopartículas, induziu uma expressiva aproximação em energia entre os gaps indireto e direto, caracterizando assim nanopartículas semicondutoras $\beta\text{-FeSi}_2$ de gap quase-direto [194].

Capítulo 12

Conclusões gerais

No presente trabalho estudamos o crescimento de estruturas de baixa dimensionalidade em matriz SiO₂/Si por um método alternativo. Nanopartículas FeSi₂ foram sintetizadas por implantação de íons, seguido de cristalização epitaxial induzida por feixe de íons (IBIEC) e tratamentos térmicos em atmosfera 95 % N₂ - 5 % H₂. A interface SiO₂/Si foi particularmente utilizada na tentativa de se produzir campos de deformação apropriados que levassem à formação de nanoestruturas com gap direto. A principal vantagem dos métodos empregados é que todos os procedimentos e técnicas utilizadas são amplamente empregados na indústria de fabricação microeletrônica.

Parte importante desta tese englobou a síntese e a caracterização estrutural do material formado. Através das técnicas de espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS), RBS em direção canalizada (RBS/C), espectroscopia de espalhamento micro-Raman (μ RSS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em geometria planar e seção-transversal, realizamos um estudo completo das modificações estruturais do sistema SiO₂/Si implantado, irradiado e tratado termicamente.

Obtivemos resultados relevantes sobre as propriedades vibracionais da fase metálica γ -FeSi₂ e sua metaestabilidade, quando formada a baixa concentração de Fe. Isto foi possível devido ao aprisionamento da fase pela técnica de recristalização IBIEC. As nanopartículas γ -FeSi₂ formadas por este processo exibiram um tamanho médio entre 7 - 10 nm, como observado por TEM.

Através dos tratamentos térmicos em atmosfera gasosa, acompanhamos uma transição específica de fase γ -FeSi₂ (metal) \rightarrow β -FeSi₂ (semicondutor), onde os resultados obtidos foram discutidos em termos do modelo de crescimento de Ostwald ripening. Com recozimento em mais alta temperatura (900 °C), as nanopartículas β -FeSi₂ apresentaram um diâmetro médio de 40 nm.

Um estudo sistemático por espectroscopia de absorção e de emissão - fotoluminescência (PL) foi realizado em todas as etapas do processo de síntese visando compreender os mecanismos físicos envolvidos no processo de emissão de luz do semicondutor. Espectros de absorção óptica a 300 K revelaram uma estrutura degrau típica de fônons, próxima à borda de absorção fundamental do β -FeSi₂ (~ 0.8 eV), característica de material de gap de energia indireto. O valor do gap indireto de 0.811 eV foi obtido da extrapolação de curvas teóricas ajustadas aos dados experimentais. Porém o comportamento espectral da foto-absorção sugeriu a presença de um gap fundamental direto muito próximo ao indireto.

Além disso, foi observado que as propriedades microestruturais do sistema SiO₂/Si + nanopartículas variam de acordo com a temperatura de recozimento. Concomitantemente à formação e crescimento das partículas semicondutoras, uma rede de defeitos na matriz de Si circundante a essas partículas foi produzida. Estes defeitos demonstraram ser opticamente ativos.

Espectros de PL a 2 K mostraram diferentes bandas de fotoluminescência na região espectral do infravermelho próximo (0.7 eV - 0.9 eV) com intensidades e morfologias totalmente dependentes da temperatura de tratamento térmico. Através de processos deconvolutivos dos espectros de PL, quatro contribuições bem definidas foram determinadas, e centradas em: 0.795 eV (banda 1), 0.809 eV (banda 2), 0.851 eV (banda 3) e 0.873 eV (banda 4). As bandas fotoluminescentes 1 e 2 foram relacionadas a emissões intrínsecas do semicondutor, enquanto que as bandas 3 e 4 foram atribuídas a defeitos opticamente ativos formados posteriormente aos recozimentos. No que se refere à banda de PL 2 do Siliceto foi verificado por experimentos de PL comparativos utilizando-se NiSi₂, uma contribuição parcial de um defeito ativo, denominado linha de deslocamento D1 do Silício que também emite em torno de 0.8 eV.

Finalmente, foi proposto um modelo para a origem e formação dos complexos relacionados às emissões 0.795 eV e 0.809 eV, oriundas do semicondutor. Com base nas larguras de linha das respectivas emissões e análises da propriedade de *quenching* observada em experimentos de PL em função da temperatura, a emissão em 0.795 eV surge da recombinação direta de elétrons da banda de condução com lacunas em um

nível de impureza aceitador, e a emissão em 0.809 eV deriva da recombinação de éxcitons indiretos ligados a este nível aceitador que possui energia de ligação de 72 meV relativo ao topo da banda de valência. Através do balanço de energia de tais transições, encontramos o gap de energia indireto de 0.856 eV e um gap fundamental direto de 0.867 eV a temperatura de 2 K. A diferença entre o gap direto e indireto é de 11 meV para a média das nanopartículas β -FeSi₂ localizadas na interface SiO₂/Si. Os resultados de micro-Raman indicaram considerável nível de deformação das partículas, o que teoricamente aproximou em energia os gaps, tornando-o quase-direto. Este resultado obtido está em boa concordância com resultados teóricos da literatura, onde é reportado uma diferença de apenas dezena(s) de meV entre os gaps direto e indireto.

Os resultados deste estudo mostraram distintos aspectos da formação de nanopartículas FeSi₂ via o método original utilizado. Em particular, o estudo detalhado sobre a formação e evolução térmica de nanopartículas metálicas γ -FeSi₂ para semicondutoras β -FeSi₂ e de centros de defeitos opticamente ativados por temperatura, permitiu avançar na caracterização e na discussão dos mecanismos físicos envolvidos que determinam o fenômeno da emissão de luz intrínseca do semicondutor.

- [1] MOORE, G. *Electronics* v.38, 1965.
- [2] THEIS, T. N.; *IBMM J. Res. Dev.* v. 44, p. 379, 2000.
- [3] MILLER, D. A. *Proc. IEEE* v. 88, p. 728, 2000.
- [4] NEUFELD, E.; STICHT, A.; BRUNNER, K.; ABSTREITER, G.; BAY, H.; BUCHAL, C.; HOLZBRECHER, H. *Thin Solid Films* v. 321, p. 219, 1998.
- [5] FRANZO, G.; PRIOLO, F.; COFFA, S.; POLMAN, A.; CARNERA, A. *Appl. Phys. Lett.* v. 64, p. 2235, 1994.
- [6] LEONG, D.; HARRY, M.; REESON, K. J.; HOMEWOOD, K. P. *Appl. Phys. Lett.* v. 68, p. 1649, 1996.
- [7] BORISENKO, V. E. *Semiconducting Silicides*, Berlin: Springer, 2000.
- [8] LEONG, D.; HARRY, M.; REESON, K. J.; HOMEWOOD, K. P. *Nature* v. 387, p. 686, 1997.
- [9] BOST, M. C.; MAHAN, J. E. *J. Appl. Phys.* v. 58, p. 2696, 1985.
- [10] MAEDA, Y.; MIYAKE, K.; OHASHI, K.; *Proceeding of Japan-UK Joint Workshop on Kankyo-Semiconductors*, 3-4 August 2000.
- [11] DIMITRIADIS, C. A.; WERNER, J. H.; LOGOTHETIDIS, S.; STUTZMANN, M.; WEBER, J.; NESPER, R. *J. Appl. Phys.* v. 68, p. 1726, 1990.
- [12] LEFKI, K.; MURET, P. *J. Appl. Phys.* v. 74, p. 1138, 1993.
- [13] POWALLA, M.; HERZ, K. *Appl. Surf. Sci.* v. 65-66, p. 482, 1993.
- [14] MAKITA, Y. *Future Generation Photovoltaic Technologies: 1st NREL Conference*, Edited by McConnell - The American IOP, 1997.
- [15] CHRISTENSEN, N. E. *Phys. Rev. B* v. 42, p. 7148, 1990.
- [16] CLARK, S. J.; AL-ALLAK, H. M.; BRAND, S.; ABRAM, R. A. *Phys. Rev. B* v. 58, p. 10389, 1998.
- [17] MIGLIO, L.; MEREGALLI, V.; JEPSEN, O. *Appl. Phys. Lett.* v. 75, p. 385, 1999.
- [18] JAEGER, C. R. *Introduction to microelectronics fabrication*. Reading: Addison-Wesley, 1993. (Modular series on solid state devices, v.5).
- [19] ZIEGLER, J. F. *Handbook of ion implantation technology*. Amsterdam: North-Holland, 1992.
- [20] SOUZA, J. P.; SADANA, D. K. Ion implantation of silicon and gallium arsenide. In: MAHAJAN, S. (Ed.) *Materials, properties and preparation*. Amsterdam: North Holland, p. 2033-2126, 1994. (Handbook on Semiconductors, v. 3b).
- [21] KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 7 ed. New York: John Wiley, 1996.
- [22] PINES, D. *Elementary excitations in solids*. New York: W. A. Benjamin, 1963.

- [23] ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon, 1985.
- [24] ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P. *Stopping and range of ions in matter: SRIM-2006*. Disponível em: <http://www.srim.org/>.
- [25] GOLDSTEIN, H. *Classical Mechanics*. 3ed. Reading: Addison-Wesley, 2002.
- [26] BOHR, N. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* v. 8, p. 1, 1948.
- [27] LINDHARD, J. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* v. 34, p. 1, 1965.
- [28] DEARNALEY, G.; FREEMAN, J. H.; NELSON, R. S.; STEPHEN, J. Ion implantation. *Defects in crystalline solids*, v. 8, Amsterdam: Noth-Holland, 1973.
- [29] BRANDT, W. *Scientific American* v. 218, p. 90, 1968.
- [30] DONAVAN, E. P.; SPAEPEN, F.; TURNBULL, D.; POATE, J. M.; JACOBSON, D. *C. J. Appl. Phys.* v. 57, p. 1795, 1985.
- [31] ROORDA, S.; DOORN, S.; SINKE, W. C.; SCHOLTE, P. M. L. O.; Van LOENEN, E. *Phys. Rev. Lett.* v. 62, p. 1880, 1989.
- [32] DONAVAN, E. P.; SPAEPEN, F.; POATE, J. M.; JACOBSON, D. *C. J. Appl. Phys. Lett.* v. 55, p. 1516, 1989.
- [33] WILLIAMS, J. S. In: *Surface Modification and Alloying*, eds. POATE, J. M.; FOTI, G.; JACOBSON, D. C. New York: Plenum Press, p. 133, 1983.
- [34] OLSON, G. L.; ROTH, J. A. *Mater. Sci. Rep.* v. 3, p. 1, 1988.
- [35] PRIOLO, F.; RIMINI, E. *Mater. Sci. Rep.* v. 5, p. 319, 1990.
- [36] CSEPREGI, L.; MAYER, J.W.; SIGMON, T.W. *Phys. Lett. A* v. 54, p. 157, 1975.
- [37] PRIOLO, F.; La FERLA, A.; SPINELLA, C.; RIMINI, E.; FERLA, G.; BAROETTO, F.; LICCIARDELLO, A. *Appl. Phys. Lett.* v. 53, p. 2605, 1988.
- [38] PRIOLO, F.; La FERLA, A.; RIMINI, E. *J. Mater. Res.* v. 3, p. 1212, 1988.
- [39] PRIOLO, F.; SPINELLA, C.; La FERLA, A.; RIMINI, E.; FERLA, G. *Appl. Surf. Sci.* v. 43, p. 178, 1989.
- [40] PARK, W. W.; BECKER, M. F.; WALSER, R. M. *J. Mater. Res.* v. 3, p. 298, 1988.
- [41] LINNROS, J.; SVENSSON, B.; HOLMÉM, G. *Phys. Rev. B* v. 30, p. 3629, 1984.
- [42] WILLIAM, J. S.; ELLIMAN, R. G.; BROWN, W. L.; SEIDEL, T. E. *Phys. Rev. Lett.* v. 55, p. 1482, 1985.
- [43] ELLIMAN, R. G.; WILLIAM, J. S.; MAHER, D. M.; BROWN, W. L. *Mater. Soc. Symp. Proc.* v. 51, p. 319, 1986.
- [44] HOLMÉM, G.; LINNROS, J.; SVENSSON, B. *Appl. Phys. Lett.* v. 46, p. 1116, 1984.

- [45] MIYAO, M.; POLMAN, A.; SINKE, W.; SARIS, F. W.; van KEMP, R. *Appl. Phys. Lett.* v. 48, p. 1132, 1986.
- [46] LINNROS, J.; HOLMÉM, G.; SVENSSON, B. *Phys. Rev. B* v. 32, p. 2770, 1985.
- [47] LULLI, G.; MERLI, P. G.; ANTISARI, M. V. *Phys. Rev. B* v. 38, p. 8038, 1987.
- [48] ELLIMAN, R. G.; WILLIAMS, J. S.; BROWN, W. L.; LEIBERICH, A.; MAHER, D. M.; KNOELL, R. V. *Nucl. Instr. Methods B* v. 19-20, p. 435, 1987.
- [49] LINNROS, J.; ELLIMAN, R. G.; BROWN, W. L. *J. Mater. Res.* v. 3, p. 1208, 1988.
- [50] VOOK, F. L.; STEIN, H. J. *Radiation Effects* v. 2, p. 23, 1969.
- [51] Van VECHTEN, J. A. *Phys. Rev. B* v. 10, p. 1482, 1974.
- [52] JACKSON, K. A. *J. Mater. Res.* v. 3, p. 1218, 1988.
- [53] SOUZA, J. P.; AMARAL, L.; FICHTNER, P. F. P. *J. Appl. Phys.* v. 71, p. 5423, 1992.
- [54] ATWATER, H. A.; THOMPSON, C. V.; SMITH, H. I. *Phys. Rev. Lett.* v. 60, p. 112, 1988.
- [55] PRIOLO, F.; SPINELLA, C.; RIMINI, E. *Phys. Rev. B* v. 41, p. 5235, 1990.
- [56] FELDMAN, L. C. Introduction. In: CHABAL, Y. J. (Ed.) *Fundamental aspects of silicon oxidation*. Berlin: Springer-Verlag, p. 1-11, 2001. (Springer series in materials science, v. 46).
- [57] GHANDHI, S. K. *VLSI Fabrication Principles*. New York: Wiley-Interscience, 1982.
- [58] DEAL, B. E.; GROVE, A. S. *J. Appl. Phys.* v. 36, p. 3770, 1965.
- [59] GROVE, A. S. *Physics and Technology of Semiconductor Devices*. New York: J. Wiley & Sons Inc., 1967.
- [60] DEAL, B. E. *J. Electrochem. Soc.* v. 125, p. 576, 1978.
- [61] HAN, C. J.; HELMS, C. R. *J. Electrochem. Soc.* v. 134, p. 1297, 1987.
- [62] SIA. *International technology roadmap for semiconductor*. Disponível em: <http://www.itrs.net/ntrs/publntrs.nsf>, <http://www.sematech.org>.
- [63] ISTRATOV, A. A.; HIESLMAIR, H.; WEBER, E. R. *Appl. Phys A* v. 69, p. 13, 1999.
- [64] ISTRATOV, A. A.; HIESLMAIR, H.; WEBER, E. R. *Appl. Phys A* v. 70, p. 489, 2000.
- [65] KUBASCHEWSKI, O. *Iron-Binary Phase Diagrams*, Berlin: Springer, p. 138, 1982.
- [66] ONDA, N.; HENZ, J.; MÜLLER, E.; von KÄNEL, H.; SCHWARZ, C.; PIXLEY, R. E.; *Helv. Phys. Acta* v. 64, p. 4197, 1991.
- [67] WEBER, E. R. *Appl. Phys A* v. 30, p. 1, 1983.
- [68] WEBER, E. R. In: *Properties of Silicon*, INSPEC, 1988, p. 409.

- [69] WEBER, E. R.; RIOTTE, H. G. *J. Appl. Phys.* v. 51, p. 1484, 1980.
- [70] BROTHERTON, S. D.; BRADLEY, P.; GILL, A. *J. Appl. Phys.* v. 57, p. 1941, 1985.
- [71] NAKASHIMA, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* v. 24, p. 785, 1985.
- [72] WÜNSTEL, K.; WAGNER, P. *Appl. Phys A.* v. 27, p. 207, 1982.
- [73] GEHLHOFF, W.; EMANUELSSON, P.; OMLING, P.; GRIMMEISS, H. G. *Phys. Rev. B* v. 41, p. 8560, 1990.
- [74] CHANTRE, A.; KIMMERLING, L. C. *Mater. Sci. Forum* v. 10-12, p. 387, 1986.
- [75] BROTHERTON, S. D.; BRADLEY, P.; GILL, A.; WEBER, E. R. *J. Appl. Phys.* v. 55, p. 952, 1984.
- [76] LEMKE, H. *Phys. Status Solid A.* v. 72, p. 177, 1982.
- [77] CZAPUTA, R. *Appl. Phys A.* v. 49, p. 431, 1989.
- [78] LUDWIG, G. W. *Phys. Rev.* v. 137, p. A1520, 1965.
- [79] WILL, N. F.; HOFMANN, K.; SCHULZ, M. *Appl. Phys A.* v. 41, p. 107, 1986.
- [80] ARONSSON, B.; LUNDSTRÖM, T.; RUNDQVIST, S. *Borides, Silicides and Phosphides*, New York: John Wiley, 1965.
- [81] ALVARES, J.; HINAREJOS, J. J.; MICHEL, E. G.; CASTRO, G. R.; MIRANDA, R. *Phys. Rev. B* v. 45, p. 14042, 1992.
- [82] HIRANO, T.; KAISE, M. *J. Appl. Phys.* v. 68, p. 627, 1990.
- [83] DUSAUSOY, Y.; PROTAS, J.; WANDJI, R.; ROQUES, B. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* v. 27, p. 1209, 1971.
- [84] EPPENGA, R. *J. Appl. Phys.* v. 68, p. 3027, 1990.
- [85] LANGE, H. *Phys. Status Solid B.* v. 201, p. 3, 1997.
- [86] SPINELLA, C.; COFFA, S.; BONGIORNO, C.; PANNITTERI, S.; GRIMALDI, M. *G. Appl. Phys. Lett.* v. 76, p. 173, 2000.
- [87] MCKINTY, C.N.; KIRKBY, K.J.; HOMEWOOD, K.P.; EDWARDS, S.P.; SHAO, G.; VALIZADEH, R.; COLLIGON, J.S. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* v. 188, p. 179, 2002.
- [88] FILONOV, A. B.; MIGAS, D. B.; SHAPOSHNIKOV, V. L.; DOROZHKIN, N. N.; PETROV, G. V.; BORISENKO, V. E.; HENRION, W.; LANGE, H. *J. Appl. Phys.* v. 79, p. 7708, 1996.
- [89] MIGLIO, L.; MALEGORI, G. *Phys. Rev. B* v. 52, p. 1448, 1995.
- [90] SANGUINETTI, S.; CALEGARI, C.; VELASCO, V. R.; BENEDEK, G.; TAVAZZA, F.; MIGLIO, L. *Phys. Rev. B* v. 54, p. 9196, 1996.

- [91] CLARK, S. J.; AL-ALLAK, H. M.; BRAND, S.; ABRAM, R. A. *Phys. Rev. B* v. 58, p. 10389, 1998.
- [92] MIGLIO, L.; MEREGALLI, V.; JEPSEN, O. *Appl. Phys. Lett.* v. 75, p. 385, 1999.
- [93] MIGLIO, L.; MEREGALLI, V. *J. Vac. Sci. Technol. B* v. 16, p. 1604, 1998.
- [94] SCHULLER, B.; CARIUS, R.; MANTL, S. *J. Appl. Phys.* v. 94, p. 207, 2003.
- [95] SCHULLER, B.; CARIUS, R.; MANTL, S. *Microelectron. Eng.* v. 55, p. 219, 2001.
- [96] von KÄNEL, H.; STALDER, R.; SIRRINGHAUS, H.; ONDA, N.; HENZ, J. *Appl. Surf. Sci.* v. 53, p. 196, 1991.
- [97] Le THANH, V.; CHEVRIER, J.; DERRIEN, J. *Phys. Rev. B* v. 46, p. 15946, 1992.
- [98] SCHÄFER, H. C.; RÖSEN, B.; MORITZ, H.; RIZZI, A.; LENGELER, B.; LÜTH, H.; GERTHSEN, D. *Appl. Phys. Lett.* v. 62, p. 2271, 1993.
- [99] ONDA, N.; HENZ, J.; MÜLLER, E.; MADER, K. A.; von KÄNEL, H. *Appl. Surf. Sci.* v. 56-58, p. 421, 1992.
- [100] SIRRINGHAUS, H.; ONDA, N.; MÜLLER, E.; STALDER, R.; von KÄNEL, H. *Phys. Rev. B* v. 46, p. 567, 1993.
- [101] FICHTNER, P. F. P.; JÄGER, W.; RADERMACHER, K.; MANTL, S. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* v. 59-60, p. 632, 1991.
- [102] PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. *Phase transformations in metals and alloys*. 2 ed., London: Chapman and Hall, 1992.
- [103] HAMANN, D. R. *Phys. Rev. Lett.* v. 60, p. 313, 1988.
- [104] FORTUNA, F.; NÉDELLEC, P.; RUAULT, M. O.; BERNAS, H.; LIN, X. W.; BOUCAUD, P. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* v. 106, p. 206, 1995.
- [105] OSTWALD, W. *Z. Phys. Chem.* v. 34, p. 495, 1900.
- [106] VOORHEES, P. W. *J. Stat. Phys.* v. 38, p. 231, 1985.
- [107] YAO, J. H.; ELDER, K. R.; GUO, H.; GRANT, M. *Phys. Rev. B* v. 47, p. 14110, 1993.
- [108] LIFSHITZ, I. M.; SLYOZOV, V. V. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 19, p. 35, 1961.
- [109] FISCHMEISTER, H.; GRIMVALL, G. *Ostwald ripening: a survey*. London: Plenum, p. 119, 1973.
- [110] MARDER, M. *Phys. Rev. A* v. 36, p. 858, 1987.
- [111] GRAFF, K. *Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication*. Berlin: Springer, 1995.
- [112] HENLEY, W.; RAMAPPA, D. A. *J. Appl. Phys.* v. 82, p. 589, 1997.
- [113] WHITE, A. E.; SHORT, K. T.; DYNES, R. C.; GARNO, J. P.; GIBSON, J. M. *Appl. Phys. Lett.* v. 50, p. 95, 1987.

- [114] TRINKAUS, H.; MANTL, S. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* v. 80, p. 862, 1993.
- [115] MANTL, S. *Mater. Sci. Rep.* v. 8, p 1, 1992.
- [116] KNOLL, G. F. *Radiation detection and measurements*. 2 ed., New York: John Wiley, 1989.
- [117] CHU, W-K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. *Backscattering spectroscopy*. New York: Academic Press, 1978.
- [118] TESMER, J. R.; NASTASI, M. (Eds.) *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Pittsburg: Materials Research Society, 1995.
- [119] MORGAN, D. V. (Ed.) *Channeling: theory, observation and application*. London: John Wiley, 1973.
- [120] FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W.; PICRAUX, S. T. *Materials analysis by ion channeling: submicron crystallography*. New York: Academic Press, 1982.
- [121] BARRET, J. H. *Phys. Rev. B* v. 3, p. 1527, 1971.
- [122] LOUISSEL, W. H. *Quantum Statistical Properties of Radiation*. John Wiley and Sons, Inc., p. 296, 1990.
- [123] SINGH, J. *Physics of semiconductors and their heterostructures*. McGraw-Hill, Inc., p. 309, 1993.
- [124] YU, P. Y.; CARDONA, M. *Fundamentals of Semiconductors-Physics and Materials Properties*. 3 ed., Springer, 2001.
- [125] LAMPERT, M. A. *Phys. Rev. Lett.* v. 1, p. 450, 1958.
- [126] REYNOLDS, D. C.; COLLINS, T.C. *Exciton-Their Properties and Uses*, New York: Academic Press, 1981.
- [127] HAYNES, J. R. *Phys. Rev. Lett.* v. 4, p. 361, 1960.
- [128] VOUK, M. A.; LIGHTTOWLERS, E. C. *J. Phys. C* v. 10, p. 3689, 1977.
- [129] MITCHARD, G. S.; MCGILL, T. C. *Phys. Rev. B* v. 25, p. 5351, 1982.
- [130] KERN, W.; POUTINEN, D. A. *RCA Review* v. 31, p. 187, 1970.
- [131] WONG-LEUNG, J.; EAGLESHAM, D. J.; SAPJETA, J.; JACOBSON, D. C.; POATE J. M.; WILLIAMS, J. S. *J. Appl. Phys.* v. 83, p. 580, 1998.
- [132] GALEENER, F. L.; GEISSBERGER, A. E. *Phys Rev. B* v. 27, p. 6199, 1983.
- [133] IVANDA, M.; CLASEN, R.; HORNFECK, M.; KIEFER, W. *J. Non-Crystalline Solids* v. 322, p.46, 2003.
- [134] LANNIN, J. S. *Phys. Rev. B* v. 16, p. 1510, 1977.
- [135] MALEGORI, G.; MIGLIO, L. *Phys. Rev. B* v. 48, p. 9223, 1993.

- [136] ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. *J. Raman Spectrosc.* v. 10, p. 253, 1981.
- [137] ZHANG, X. W.; WONG, S. P.; CHEUNG, W. Y. *J. Appl. Phys.* v. 92, p. 3778, 2002.
- [138] ZHAO, F. F.; CHEN, S. Y.; SHEN, Z. X.; GAO, X. S.; ZHENG, J. Z.; SEE, A. K.; CHAN, L. H. *J. Vac. Sci. Technol. B* v. 21, p. 862, 2003.
- [139] ZHAO, F. F.; ZHENG, J. Z.; SHEN, Z. X.; OSIPOWICZ, T.; GAO, W. Z.; CHAN, L. H. *Microelectronic Engineering* v. 71, p. 104, 2004.
- [140] LI, F.; LUSTIG, N.; KLOSOWSKI, P.; LANNIN, J. S. *Phys. Rev. B* v. 41, p. 10210, 1990.
- [141] *International Tables for X-ray Crystallography*, England: Kynoch Press, 1969.
- [142] LEFKI, K.; MURET, P.; BUSTARRET, E.; BOUTAREK, N.; MADAR, R.; CHEVRIER, J.; DERRIEN, J.; BRUNEL, M. *Solid State Commun.* v. 80, p. 791, 1991.
- [143] MAEDA, Y.; UDONO, H.; TERAJ, Y. *Thin Solid Films* v. 461, p. 165, 2004.
- [144] GUIZZETTI, G.; MARABELLI, F.; PATRINI, M.; PELLEGRINO, P.; PIVAC, B.; MEREGALLI, V.; LANGE, H.; HERION, W.; TOMM, V. *Phys. Rev. B* v. 55, p. 14290, 1997.
- [145] WANG, J. F.; SAITOU, S.; JI, S. Y.; KATAHIRA, Y.; ISSHIKI, M. *J. Crystal Growth*, v. 304, p. 53, 2007.
- [146] LANGE, H. *Phys. Stat. Solid (b)* v. 201, p. 3, 1997.
- [147] OŽVOLD, M.; GAŠPARÍK, V.; DUBNIČKA, M. *Thin Solid Films* v. 295, p. 147, 1997.
- [148] LIU, Z.; OSAMURA, M.; OOTSUKA, T.; KURODA, R.; MAKITA, Y.; TANOUE, H.; FUKUZAWA, Y.; OTOGAWA, N.; NAKAYAMA, Y. *Thin Solid Films* v. 515, p. 1532, 2006.
- [149] TAKAHASHI, J.-I.; MAKINO, T. *J. Appl. Phys.* v. 63, p. 87, 1988.
- [150] De WOLF, I. *Semicond. Sci. Technol.* v. 11, p.139,1996.
- [151] GUIZZETTI, G.; MARABELLI, F. in *Properties of Metal Silicides*, edited by MAEX, K.; Van ROSSUM, M. London: INSPEC, p. 261, 1995.
- [152] BURNS, G.; DACOL, F. H.; WIE, C. R.; BURSTEIN, E.; CARDONA, M. *Solid State Commun.* v. 62, p. 449, 1987.
- [153] MYERS, D. R.; GOURLEY, P. L.; PEERCY, P. S. *J. Appl. Phys.* v. 54, p. 5032, 1983.
- [154] OLEGO, D. J.; BAUMGART, H.; CELLER, C. K. *Appl. Phys. Lett.* v. 52, p. 483, 1988.

- [155] REIMER, L. *Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1993.
- [156] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy*. New York: Plenum Press, 4v, 1996.
- [157] HIRSCH, P.; HOWIE, A.; NICHOLSON, R. B.; PASHLEY, D. W.; WHELAN, M. J. *Electron microscopy of thin crystals*. New York: Robert E. Krieger, 1997.
- [158] JENKINS, M. L.; KIRK, M. A. *Characterization of radiation damage by transmission electron microscopy*. London: Institute of Physics Publishing, 2001.
- [159] *Powder Diffraction File Database Sets 1-45*, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania: ICCD, 1995.
- [160] BARBA, D.; DAHMOUNE, C.; MARTIN, F.; ROSS, G. G. *J. Appl. Phys.* v. 105, p. 013521, 2009.
- [161] DROZDOV, N. A.; PATRIN, A. A.; TKACHEV, V. D. *Sov. Phys. JEPT Lett.* v. 23, p. 597, 1976.
- [162] SAUER, R.; WEBER, J.; STOLZ, J.; WEBER, E. R.; KÜSTERS, K. H.; ALEXANDER, H. *Appl. Phys. A* v. 36, p. 1, 1985.
- [163] GRIMALDI, M. G.; BONGIORNO, C.; SPINELLA, C.; GRILLI, E.; MARTINELLI, L.; GEMELLI, M.; MIGAS, D. B.; MIGLIO, L.; FANCIULLI, M. *Phys. Rev. B* v. 66, p. 085319, 2002.
- [164] MARTINELLI, L.; GRILLI, E.; MIGAS, D. B.; MIGLIO, L.; MARABELLI, F.; SOCI, C.; GEDDO, M.; GRIMALDI, M. G.; SPINELLA, C. *Phys. Rev. B* v. 66, p. 085320, 2002.
- [165] GIANNINI, C.; LAGOMARSINO, S.; SCARINCI, F.; CASTRUCCI, P. *Phys. Rev. B* v. 45, p. 8822, 1992.
- [166] LANGE, H.; HENRION, W.; SELLE, B.; REINSPERGER, G.-U.; OERTEL, G.; Von KÄNEL, H. *Appl. Surf. Sci.* v. 102, p. 169, 1996.
- [167] WANG, L.; ÖSTLING, M.; YANG, K.; QIN, L.; LIN, C.; CHEN, X.; ZOU, S.; ZHENG, Y.; QIAN, Y. *Phys. Rev. B* v. 54, p. R11126, 1996.
- [168] KATSUMATA, H.; MAKITA, Y.; KOBAYASHI, N.; SHIBATA, H.; HASEGAWA, M.; AKSENOV, I.; KIMURA, S.; OBARA, A.; UEKUSA, S.; *J. Appl. Phys.* v. 80, p. 5955, 1996.
- [169] YANG, Z.; HOMEWOOD, K. P.; FINNEY, M. S.; HARRY, M. A.; REESON, K. J. *J. Appl. Phys.* v. 78, p. 1958, 1995.

- [170] DARAKCHIEVA, V.; BALEVA, M.; SURTCHEV, M.; GORANOVA, E. *Phys. Rev. B* v. 62, p. 13057, 2000.
- [171] PANKOVE, J. I. *Optical Process in Semiconductors* New York: Dover Publications, Inc., 1971.
- [172] UDONO, H.; KIKUMA, I.; OKUNO, T.; MASUMOTO, Y.; TAJIMA, H. *Appl. Phys. Lett.* v. 85, p. 1937, 2004.
- [173] TAKAKURA, K.; HIROI, N.; SUEMASU, T.; CHICHIBU, S. F.; HASEGAWA, F. *Appl. Phys. Lett.* v. 80, p. 556, 2002.
- [174] DAVIES, G. *Phys. Rep.* v. 176, p. 83, 1989.
- [175] YAMAGUCHI, K.; SHIMURA, K.; UDONO, H.; SASASE, M.; YAMAMOTO, H.; SHAMOTO, S.; HOJOU, K. *Thin Solid Films* v. 508, p. 367, 2006.
- [176] BIMBERG, D.; SONDERGELD, M.; GROBE, E. *Phys. Rev. B* v.4, p. 3451, 1971.
- [177] TERAJ, Y.; MAEDA, Y. *Appl. Phys. Lett.* v. 84, p. 903, 2004.
- [178] MAEDA, Y.; TERAJ, Y.; ITAKURA, M.; KUWANO, N. *Thin Solid Films* v. 461, p. 160, 2004.
- [179] LI, C.; LAI, H.; CHEN, S.; SUEMASU, T.; HASEGAWA, F. *J. Crystal Growth* v. 290, p. 176, 2006.
- [180] KLOC, C.; ARUSHANOV, E.; WENDEL, M.; HOHL, H.; MALANG, U.; BUCHER, E. *J. Alloys and Comp.* v. 219, p. 93, 1995.
- [181] VARSHNI, Y. P. *Physica* v. 34, p. 149, 1967.
- [182] O'DONNELL, K. P.; CHEN, X. *Appl. Phys. Lett.* v. 58, p. 2924, 1991.
- [183] MAEDA, Y. *Appl. Surf. Sci.* v. 254, p. 6242, 2008.
- [184] MacFARLANE, G. G.; McLEAN, T. P.; QUARRINGTON, J. E.; ROBERTS, V. *Phys. Rev.* v. 111, p. 1245, 1958.
- [185] THURMOND, C. D. *J. Electrochem. Soc.* v. 122, p. 1133, 1975.
- [186] LI, C.; SUEMASU, T.; HASEGAWA, F. *J. Luminescence* v. 118, p. 330, 2006.
- [187] LI, C.; SUEMASU, T.; HASEGAWA, F. *J. Appl. Phys.* v. 97, p. 043529, 2005.
- [188] SUEMASU, T.; UGAJIN, Y.; MURASE, S.; SUNOHARA, T.; SUZUNO, M. *J. Appl. Phys.* v. 101, p. 124506, 2007.
- [189] BIRDWELL, A. G.; SHAFFNER, T. J.; CHANDLER-HOROWITZ, D.; BUH, G. H.; REBIEN, M.; HENRION, W.; STAUB, P.; BEHR, G.; MALIKOVA, L.; POLLAK, F. H.; LITTLER, C. L.; GLOSSER, R.; COLLINS, S. *J. Appl. Phys.* v. 95, p. 2441, 2004.
- [190] ARUSHANOV, E.; KLOC, C.; BUCHER, E. *Phys. Rev. B* v. 50, p. 2653, 1994.

- [191] BIRDWELL, A. G.; COLLINS, S.; GLOSSER, R.; LEONG, D. N.; HOMEWOOD, K. P. *J. Appl. Phys.* v. 91, p. 1219, 2002.
- [192] TAKAKURA, K.; SUEMASU, T.; HASEGAWA, F. *Jpn. J. Appl. Phys.* v. 40, p. L249, 2001.
- [193] DOS SANTOS, A. O.; LANG, R.; DE MENEZES, A. S.; MENESES, E. A.; AMARAL, L.; REBOH, S.; CARDOSO, L. P. *J. Phys. D: Appl. Phys.* v. 42, p. 195401, 2009.
- [194] LANG, R.; AMARAL, L.; MENESES, E. A. *Artigo aceito para publicação: J. Appl. Phys.* 2009.