



**Universidade Estadual de Campinas**  
**Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação**  
**Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica.**

**Propriedades Ópticas e Elétricas de Nanoestruturas de Si**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da UNICAMP como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica.

Autor: **Guilherme Osvaldo Dias**

Orientador: **Prof. Dr. Jacobus Willibrordus Swart**

Comissão Examinadora

**Prof. Dr. Edval José Pinheiro Santos**

**Prof. Dr. Eduardo Abramof**

**Prof. Dr. Segundo Nilo Mestanza Muñoz**

**Prof. Dr. Ioshiaki Doi**

**Campinas – SP – Janeiro 2009**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

D543p      Dias, Guilherme Osvaldo  
              Propriedades ópticas e elétricas de nanoestruturas de Si  
              / Guilherme Osvaldo Dias. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

              Orientador: Jacobus Willibrordus Swart.  
              Tese de Doutorado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de  
Computação.

              1. Silício. 2. Nanoestrutura. 3. Propriedades óticas. 4.  
Silício - Propriedades elétricas. 5. Materiais -  
Propriedades elétricas. I. Swart, Jacobus Willibrordus. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Título em Inglês: Optical and electrical properties of silicon nanostructures

Palavras-chave em Inglês: Silicon, Nanostructures, Optical properties, Electrical  
properties

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Doutor em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Edval José Pinheiro Santos, Eduardo Abramof, Segundo  
Nilo Mestanza Muñoz, Ioshiaki Doi

Data da defesa: 13/01/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Elétrica

## COMISSÃO JULGADORA - TESE DE DOUTORADO

**Candidato:** Guilherme Osvaldo Dias

**Data da Defesa:** 13 de janeiro de 2009

**Título da Tese:** "Propriedades Ópticas e Elétricas de Nanoestruturas de Si"

Prof. Dr. Jacobus Willibrordus Swart (Presidente):

Prof. Dr. Edval José Pinheiro Santos:

Prof. Dr. Eduardo Abramof:

Prof. Dr. Segundo Nilo Mestanza Muñoz:

Prof. Dr. Ioshiaki Doi:

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Jacobus, por todas as oportunidades proporcionadas e por todo o apoio.

A todo o pessoal da sala limpa do CCS, Godoy, Regina, Márcia, Mara, Eudócio, por todos os serviços realizados.

Ao Eudócio, por toda a amizade e por todas as discussões.

Ao Sr. Hugo pelo companheirismo.

À Mara por toda a alegria e otimismo.

Ao Robinson, pela amizade.

Ao pessoal do LAMFI/USP pelas medidas de RBS.

Ao Prof. Leandro Tessler e ao Danilo, por ceder o Laboratório na DFA/IFGW para as medidas de fotoluminescência.

Ao Prof. Diniz, pelas discussões e sugestões.

Ao Prof. Segundo Nilo, pelas orientações, discussões e sugestões.

Ao Prof. Newton, pelo apoio concedido em momentos difíceis.

A todo o pessoal da secretaria do CCS, Lúcia, Karen, Karla e Keruly, pelo apoio durante todo o tempo.

À Noêmia, ao Edson e à todo o pessoal da Secretaria de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia e Computação, por todo apoio e excelente trabalho prestado.

Aos meus pais e meus irmãos, por tudo.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

# Dedicatória

Aos meus pais  
Aos meus filhos

## Resumo

Analizamos amostras de óxido de silício rico em silício (SRSO) obtidas por um sistema de deposição química de vapor com ressonância ciclotrônica de elétrons (ECR-CVD). Propriedades estruturais, de composição, ópticas e elétricas foram estudadas por transformada de Fourier de absorção no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de retro-espalhamento Rutherford (RBS), fotoluminescência (PL), elipsometria e medidas de capacitância-tensão (C-V). Através do ajuste dos índices de refração em função do fluxo de  $O_2$  para uma longa faixa de razões de fluxo, pudemos notar que o sistema ECR-CVD permite obter filmes com alto controle desses índices de refração. Isto sugere indiretamente a possibilidade do controle das características ópticas e elétricas dos nossos filmes, pois essas características, assim como o índice de refração, são dependentes da concentração de silício nos filmes. Na região de concentração de interesse em nosso trabalho, a razão de concentração atômica O/Si obtida por RBS correlaciona-se linearmente com o índice de refração. As intensidades e posições dos picos de PL e as curvas de histereses observadas através de medidas C-V, após os tratamentos térmicos, dependem das razões de fluxo  $O_2/SiH_4$  utilizadas na deposição. Observamos que temperatura e tempo de tratamento térmico têm forte influência nas propriedades de PL das amostras selecionadas. No entanto, a influência destes parâmetros sobre as propriedades elétricas (C-V) não é tão significativa, principalmente para temperaturas de tratamentos acima de 1000 °C. As propriedades de PL e C-V puderam ser relacionadas com a presença de nanoestruturas de silício imersas nos filmes SRSO, sendo que defeitos do tipo NBOHC e ODC, típicos do óxido de Si, também têm influência sobre essas propriedades. Comparando os dados de PL e FTIR de nossas amostras, bem como dados da literatura, concluímos que a cristalinidade das nanoestruturas de Si tem forte influência sobre a intensidade de PL. Por outro lado, a cristalinidade influencia muito pouco na capacidade de armazenamento de carga, como verificado pelas curvas de histerese nas medidas C-V. Assim, as características ópticas e elétricas de nossas amostras estão associadas principalmente à presença de nanoestruturas de silício dentro da matriz de óxido de Si. Nossas amostras demonstram alta potencialidade para aplicação em dispositivos optoeletrônicos e nanoeletrônicos.

## Abstract

In this work we have analyzed samples of Silicon Rich Silicon Oxide (SRSO) obtained by an Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition system (ECR-CVD). Structural, compositional, electrical and optical properties were investigated by Fourier transform infrared (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), Rutherford backscattering spectroscopy (RBS), capacitance-voltage (C-V), photoluminescence (PL) and ellipsometry. By fitting a long range refractive indices curve as a function of O<sub>2</sub> flow, it can be seen that the ECR-CVD system is able to produce films with high control on the refractive indices, which, indirectly, suggest the possibility of control of the optical and electrical characteristics, since all these characteristics are dependent of Si concentration in the film, as refractive index. Into the region of interest for our work, the atomic concentration ratio O/Si obtained by RBS correlates linearly with the refractive indices. The PL intensities and peak positions and the hysteresis curves observed by C-V characterizations, after thermal treatments, show dependence on O<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> flow ratios used in the work. We observed that temperature and time of thermal treatments have strong influence on PL properties of the selected samples. Nevertheless, the influence of these same parameters on electrical properties (C-V) are less significant than for PL properties, mainly for temperatures above 1000 °C. The PL and CV characteristics of our samples can be related to the presence of silicon nanostructures embedded inside SRSO films. On the other hand, typical silicon oxide defects, like NBOHC and ODC, have some influence on such optical and electrical properties. Comparing our PL and FTIR data, as well as data from literature, we can suppose that crystallinity has strong influence on PL intensity. On the other hand, crystallinity has just a weak influence on the charge storage capacity of our samples, as we had seen by the hysteresis curves in C-V measurements for samples treated at 1100 °C and 1150 °C. Finally, we conclude that optical and electrical characteristics of our samples are associated principally to the presence of silicon nanostructures embedded in a silicon oxide matrix. Our samples showed high potentiality to applications as optoelectronic and nanoelectronic devices.

# Sumário

Agradecimentos .....	iv
Dedicatória .....	v
Resumo .....	vi
Abstract .....	vii
Lista de símbolos e abreviaturas.....	xii
Capítulo 1 Introdução.....	1
Capítulo 2 – Silício: opto e nanoeletrônica.....	5
2.1 Introdução .....	5
2.2 O Silício nanoestruturado .....	9
2.2.1 Formação das nanoestruturas de Si .....	10
2.2.1.1 O processo de nucleação .....	10
2.2.1.2 O processo de crescimento .....	12
2.2.2 Emissão de luz a partir de filmes de SRSO .....	14
2.2.2.1 Introdução .....	14
2.2.2.2 Efeitos de confinamento quântico .....	16
2.2.2.3 Centros luminescentes .....	18
2.3 Aplicação óptica .....	22
2.4 Aplicação elétrica .....	25
Capítulo 3 – Procedimentos experimentais .....	29
3.1 – Introdução .....	29
3.2 – O sistema ECR-CVD .....	29

3.3 – Etapas para obtenção das amostras .....	32
3.3.1 – Introdução .....	32
3.3.2 – Limpeza das amostras .....	33
3.3.3 – Deposição dos filmes .....	34
3.3.4 – Tratamentos térmicos .....	35
3.4 – Fabricação dos capacitores MOS .....	37
3.4.1 – Introdução .....	37
3.4.2 – Etapas para obtenção dos capacitores .....	37
Capítulo 4 – Resultados e discussões .....	41
4.1 – Primeira série de deposição .....	41
4.1.1 – Elipsometria .....	42
4.1.2 – Espectroscopia FTIR .....	43
4.1.3 – Fotoluminescência .....	47
4.2 – Segunda série de deposição .....	49
4.2.1 – Elipsometria .....	50
4.2.2 – Espectroscopia FTIR .....	51
4.2.3 – Fotoluminescência .....	53
4.3 – Terceira série de deposição .....	55
4.3.1 – Elipsometria .....	56
4.3.2 – Espectroscopia FTIR .....	58
4.3.3 – Fotoluminescência .....	60
4.3.4 – RBS .....	63
4.3.5 – Microscopia eletrônica de transmissão .....	66
4.3.6 – Medidas C-V .....	72
4.4 – Quarto experimento de deposição .....	75
4.4.1 – Fotoluminescência .....	76

4.4.2 – Medidas C-V .....	81
Capítulo 5 – Conclusões e perspectivas .....	87
Referências .....	89
Apêndices	
A – Características C-V de capacitores MOS .....	95
A.1 – Introdução .....	95
A.2 – O capacitor MOS .....	95
A.3 – Regimes de operação .....	96
A.4 – Cargas no óxido de silício .....	102
A.5 – Variações nas características C-V .....	104
A.6 – Referências .....	106
B – Propriedades ópticas e estruturais de ns-Si obtidas por implantação iônica	107
B.1 – Introdução .....	107
B.2 – Procedimento experimental .....	107
B.3 – Caracterizações .....	110
B.3.1 – FTIR .....	110
B.3.2 – Fotoluminescência / TEM .....	111
B.4 – Conclusões .....	117
B.5 – Referências .....	117
C – Propriedades ópticas e estruturais de nc-Si obtidos por LPCVD .....	119
C.1 – Introdução .....	119
C.2 – Parte experimental .....	119

C.3 – Resultados .....	121
C.3.1 – Fotoluminescência .....	121
C.3.2 – Espectroscopia Raman .....	124
C.3.3 – Espectroscopia UV/Vis .....	128
C.4 – Discussão .....	131
C.4.1 – Influência do substrato .....	131
C.4.2 – Influência de concentração de Si .....	132
C.4.3 – Influência do tempo e temperatura de tratamento térmico ....	133
C.5 Conclusões .....	134
C.6 Referências .....	134
Publicações .....	137

## Lista de símbolos e abreviaturas

$\Phi_{\text{Ox}}$  = fluxo de oxigênio

$\Phi_{\text{SiH}_4}$  = fluxo de silana

$\Phi_{\text{Ar}}$  = fluxo de argônio

$\Delta V_{\text{FB}}$  – deslocamento de tensão de banda plana (de *flat band shift*)

a-Si – silício amorfo

CCW – sentido anti-horário (de *counter clock wise*)

CMOS – MOS complementar (de *complementary metal oxide semiconductor*)

CQ – confinamento quântico

c-Si – silício cristalino

C-V – capacitância-tensão (de *capacitance-voltage*)

CVD – deposição química de vapor (de *chemical vapor deposition*)

CW – sentido horário (de *clock wise*)

DBR – refletores de *Bragg* distribuídos (de *distributed Bragg reflectors*)

ECR-CVD – deposição química de vapor em sistema de ressonância ciclotrônica de elétrons (de *electron cyclotron resonance chemical vapor deposition*)

EELS – espectroscopia de perda de energia do elétron (de *Electron Energy Loss Spectroscopy*)

EEPROM – memória programável apenas de leitura, apagável eletricamente (de *Electrically-Erasable Programmable Read-Only Memory*)

e-h – par elétron-lacuna (de *electron-hole*)

EPROM – memória apagável-programável, apenas para leitura (de *Erasable-Programmable Read-Only Memory*).

FCM – célula de memória flash (de *Flash Cell Memory*)

FTIR – transformada de Fourier do infravermelho (de *Fourier transform infrared*)

FWHM – largura total medida à meia altura (de *Full Width at Half Maximum*)

GHz – giga-hertz

LED – diodo emissor de luz (de *light emitting diode*)

MOS – metal-óxido-semicondutor (de *metal oxide semiconductor*)

MOSFET – transistor MOS de efeito de campo (de *MOS field effect transistor*)

nc-Si – nanocristais de silício

NBOHC – centros de oxigênio não ligado (de *non-bridging oxygen hole center*)

NIR – infravermelho próximo (de *near infrared*)

ns-Si – nanoestruturas de silício

ODC – centros deficientes de oxigênio (de *oxygen deficient centers*)

$p_b$  = pressão de base

PECVD – Deposição química de fase vapor melhorada por plasma (de *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*)

PL – fotoluminescência (de *photoluminescence*)

$P_M$  = potência da microonda

RBS – espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (de *Rutherford backscattering spectroscopy*)

scm – centímetro cúbico padrão por minuto (de *standard cubic centimeter per minute*)

SILC – corrente de fuga induzida por stress (de *Stress Induced Leakage Current*)

SP – silício poroso

SRH - *Shockley-Read-Hall*

SRSO – óxido de silício rico em silício (de *silicon rich silicon oxide*)

$t$  = tempo

TEM – microscopia eletrônica de transmissão (de *transmission electron microscopy*)

WGM – modos ressonantes whispering gallery (de *whispering gallery mode*)

# Capítulo 1

## Introdução

Depois da demonstração da emissão fotoluminescente a partir de silício (Si) poroso [1] e do alto ganho óptico obtido com amostras contendo nanoestruturas de Si (ns-Si) imersos em matrizes de SiO<sub>2</sub> [2], tem sido proposto que dispositivos emissores de luz podem ser produzidos a partir do Si, a despeito da baixa probabilidade de transições radiativas do Si *bulk*, devido à sua estrutura de bandas que favorece transições indiretas, intermediadas por fônons. Dispositivos fotônicos integrados à tecnologia do Si têm sido considerados como uma abordagem para o desenvolvimento de uma optoeletrônica efetiva e de baixo custo, o que poderia superar os problemas relacionados às interconexões metálicas, devido à improbabilidade de se transferir dados a uma velocidade crescente em circuitos microeletrônicos convencionais [3].

Até o presente momento os modelos teóricos que explicam a alta intensidade de fotoluminescência (PL) à temperatura ambiente de amostras contendo ns-Si, tanto amorfas quanto cristalinas (nanocristais de Si – nc-Si) têm sido tema de debate. Picos de emissão localizados na faixa do amarelo ao violeta (~2,15 a 3,0 eV, ~570 a 410 nm) têm sido associados a diferentes defeitos dentro da matriz de óxido de Si que contém as ns-Si, como os centros deficientes de oxigênio (ODC – do inglês *oxygen deficient center*) [4] e os chamados centros de oxigênio não ligado (NBOHC – do inglês *non-bridging-oxygen-hole-centers*) [5]. Emissões na faixa entre o vermelho e o infravermelho próximo (NIR) (1,45 a 2,0eV – 855 a 620 nm) têm sido aceitas atualmente como devidas a recombinações de éxcitons confinados dentro das ns-Si através de níveis contidos nas interfaces ns-Si/matriz de óxido [6,7,8].

Além disso, a histerese observada nos capacitores MOS em que o dielétrico é um óxido de Si rico em Si (SRSO) tem sido também associada à presença de ns-Si imersos nesta matriz de óxido de Si e que agem como armadilhas de carga [9]. O controle dos tamanhos e distribuição espacial dos ns-Si são dois pontos importantes para se fabricar dispositivos que possam ser utilizados, por exemplo, como memórias *flash* de porta flutuante discreta [10,11], dispositivos de um único elétron [12] e como dispositivos emissores de luz, uma vez que o comprimento de onda da emissão é dependente do tamanho das ns-Si [13].

Dos vários meios utilizados para se obter as ns-Si, os mais interessantes são aqueles que partem de camadas de SRSO, seguido de tratamentos térmicos adequados. Isto porque neste caso as ns-Si crescem dentro de uma matriz dielétrica passivante de óxido de Si, o que confere às amostras boa resistência mecânica e elimina os problemas relacionados com as alterações da PL observado em Si poroso (*ageing effect*) [14].

Diversos métodos podem ser utilizados para a obtenção das ns-Si (implantação iônica, evaporação térmica, pulverização, deposições químicas a partir de fase vapor – CVD) e dentre eles as técnicas de deposição são especialmente promissoras, uma vez que permitem alcançar um mais alto controle nos tamanhos e densidade (e, indiretamente, controle na distribuição espacial) das ns-Si dentro de matrizes de óxido de Si através do controle da espessura e da concentração de excesso de Si dentro das camadas de SRSO [13,15].

A principal motivação de nosso trabalho foi desenvolver amostras de SRSO com propriedades ópticas (emissão fotoluminescente) e elétricas apropriadas para futura aplicação como dispositivos optoeletrônicos e nanoeletrônicos. Sendo assim, neste trabalho iremos apresentar caracterizações ópticas, elétricas e estruturais de filmes de SRSO obtidos através de um sistema ECR-CVD. Este sistema é interessante para se produzir este tipo de amostras, pois permite alto controle da composição química, alta homogeneidade de deposição em área e as deposições são realizadas em temperatura ambiente, o que nos permite controlar as propriedades ópticas e elétricas dos filmes através de tratamentos térmicos realizados *ex situ*.

Nossas amostras apresentam alta intensidade de PL e alta histerese, dependentes das razões de fluxo de gases reagentes usados para produzir os filmes ( $O_2/SiH_4$ ). As propriedades de PL demonstram que nossas amostras de SRSO têm grande potencial para serem utilizadas como meios ativos no desenvolvimento de dispositivos ópticos. As propriedades de histerese observadas nas medidas de capacitância-tensão (C-V) demonstram também alto potencial para aplicação em dispositivos eletrônicos do tipo memórias não-voláteis. Logo, este trabalho representa um primeiro passo de nosso grupo na direção de se produzir dispositivos baseados em ns-Si com propriedades ópticas e elétricas específicas para aplicação em optoeletrônica e nanoeletrônica, utilizando a tecnologia CMOS.

A apresentação deste trabalho segue a seguinte ordem:

Capítulo 2 – Silício: Opto e nanoeletrônica

Neste capítulo apresentamos o modelo básico utilizado para explicar o mecanismo de formação das ns-Si bem como os modelos mais aceitos para explicação das causas da PL em filmes de SRSO contendo Si nanoestruturado. É também apresentada uma revisão do atual estado da arte na área de optoeletrônica e nanoeletrônica de Si e as perspectivas com relação a aplicações.

### Capítulo 3 – Procedimentos experimentais

São apresentados todos os processos utilizados partindo das lâminas de Si puras, deposição dos filmes de SRSO, tratamentos térmicos para obtenção dos ns-Si, bem como os procedimentos para obtenção dos capacitores MOS estudados.

### Capítulo 4 – Resultados e discussões

Todas as caracterizações realizadas em nosso estudo são apresentadas neste capítulo. Foram feitas análises por transformada de Fourier de absorção no infravermelho (FTIR), elipsometria, fotoluminescência (PL), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS) e medidas de capacitância-tensão (C-V).

Neste capítulo é feita também uma análise de todas as caracterizações realizadas em nossas amostras e dispositivos (capacitores MOS).

### Capítulo 5 – Conclusões e perspectivas

São apresentadas as conclusões de nosso trabalho bem como perspectivas para continuidade dos trabalhos.

No apêndice A tratamos das características C-V de capacitores MOS convencionais.

Nos apêndices B e C expomos alguns trabalhos relacionados feitos em paralelo e em colaboração com outros grupos.

## Capítulo 2

### Silício: opto e nanoeletrônica

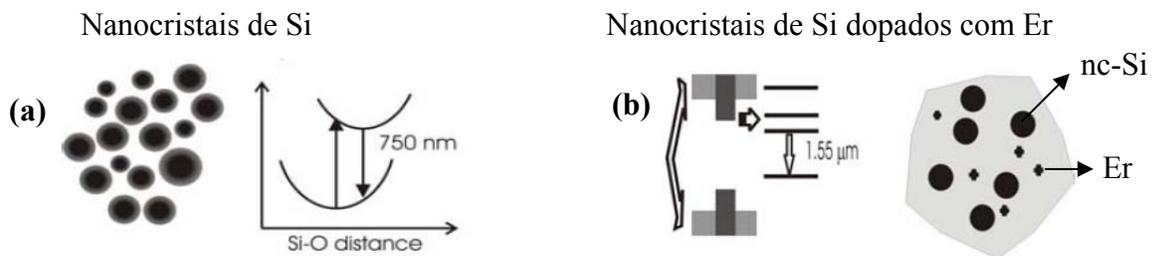
#### 2.1 Introdução

Silício (Si) é o material eletrônico por excelência. Integração e economia de escala são dois ingredientes chave para o sucesso da tecnologia do Si. O Si apresenta um *band gap* de 1,12 eV, ideal para operação em temperatura ambiente e um óxido (SiO<sub>2</sub>) que permite flexibilidade de processamento para se colocar hoje mais que 10<sup>9</sup> dispositivos em um único chip. Os avanços na tecnologia do Si têm permitido o crescimento de monocristais de 200 e 300 mm de diâmetro a baixo custo e o alto nível de integração alcançado pela indústria de microeletrônica têm resultado em dispositivos com performances de alta velocidade e um nível de interconexões nunca visto antes [16]. Este alto nível de interconexões é suficiente para causar retardo na propagação de informação através das interconexões, sobreaquecimento e latência de informação entre dispositivos. A superação deste gargalo das interconexões é hoje a principal oportunidade e motivação para se desenvolver uma completa microfotônica de Si, onde a combinação de componentes fotônicos e eletrônicos em um único chip ou *wafer* de Si é fortemente buscada. Assim, uma fotônica de Si combinaria o poder da microeletrônica do Si com as vantagens que a fotônica pode proporcionar (substituição das interconexões metálicas por interconexões ópticas, as quais não apresentam os problemas citados acima com transferência de dados, que ocorrem com as interconexões metálicas). Tendo-se então fotônica dentro dos chips as performances crescentes previstas pela Lei Moore poderiam ser buscadas.

A microfotônica de Si tem se expandido muito nos anos recentes [17-20]. Quase todos os vários dispositivos fotônicos já têm sido demonstrados: guias de onda baseadas no Si com perdas extremamente baixas e pequenos raios de curvatura [18]; filtros ópticos ajustáveis; chaveadores rápidos (ns) [21]; moduladores ópticos rápidos (GHz) [22]; fotodetectores CMOS [23]; fotodetectores de germânio (Ge) integrados para radiação de 1.55 μm [20,24]. Sistemas micromecânicos ou cristais fotônicos já têm sido demonstrados e sistemas de chaveamento já são

comerciais. No entanto, a principal limitação atual para a fotônica de Si é a falta de uma fonte de luz eficiente baseada no Si: tanto diodos emissores de luz (LED) eficientes quanto um microlaser de Si.

Como o Si é um material com *band gap* indireto, a emissão de luz é um processo mediado por fônons com baixa probabilidade, os tempos de vida de recombinações estão na faixa de milissegundos (ms). No Si *bulk* padrão, os processos de recombinação não-radiativa ocorrem a uma taxa bem mais alta que os processos radiativos e a maioria dos pares elétron-lacuna (e-h) recombinam-se não radiativamente. Isto leva à baixa eficiência para a luminescência do Si *bulk*. Além disso, processos como Auger e absorção de portadores livres impedem severamente a inversão de população para as transições ópticas do Si a altas taxas de bombeamento, necessárias para se alcançar amplificação óptica. Apesar de todas essas desvantagens a partir dos anos 90 diversas estratégias foram empregadas na intenção de superar essas limitações [19]. As abordagens mais promissoras são aquelas dedicadas a explorar o Si em baixas dimensões (figura 2.1), em que o Si é nanoestruturado e tem suas propriedades eletrônicas de portadores livres modificadas por efeitos de confinamento quântico. Algumas melhorias na performance de LEDs de Si de baixas dimensões têm sido alcançadas e estes estão atualmente a apenas um fator de dez abaixo dos severos requisitos do mercado [25,26]. Estes resultados têm mostrado que este campo de pesquisa está muito ativo e é ainda muito promissor.

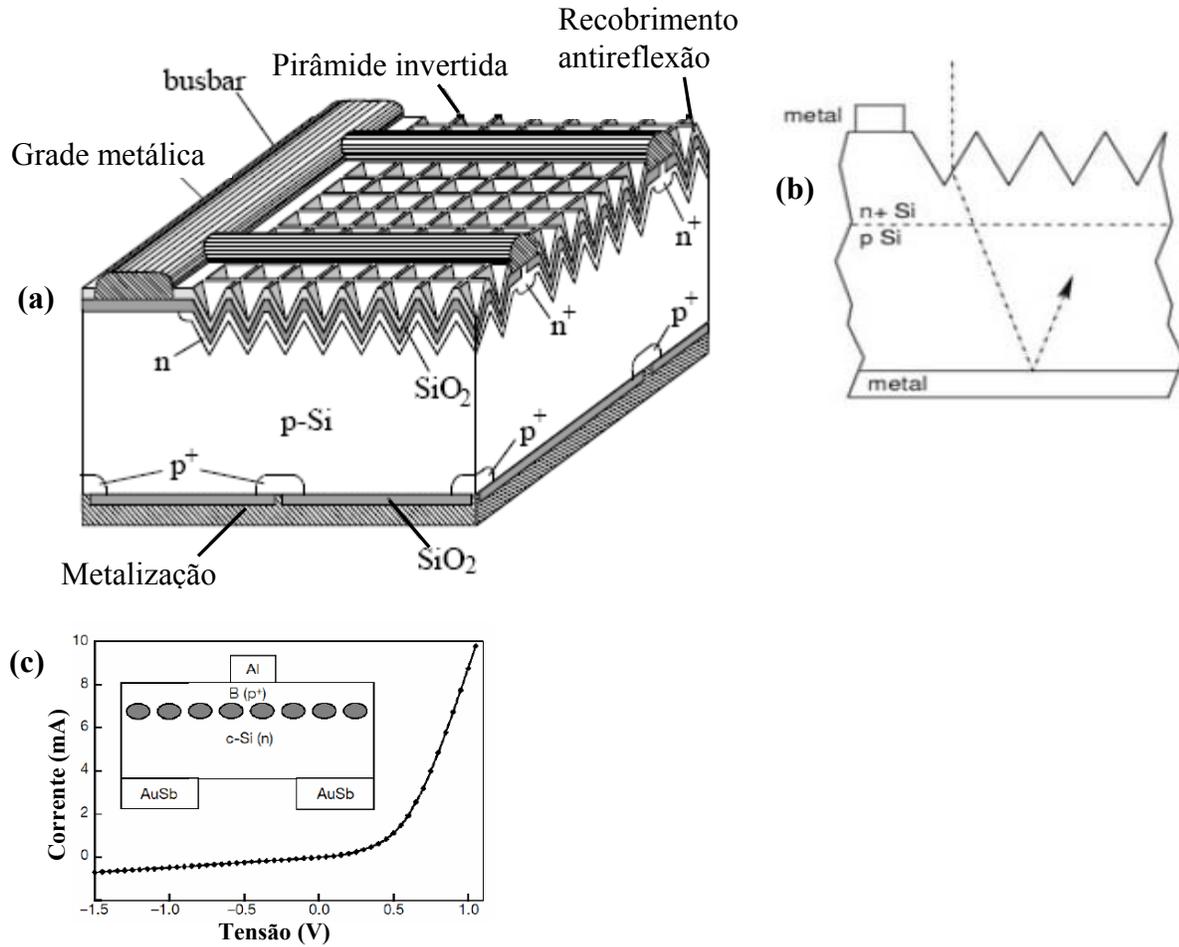


**Figura 2.1:** Algumas abordagens para dispositivos emissores baseados em Si. Nanocristais de Si sem (a) e com (b) Er. Para este último caso o Er deve estar localizado na matriz de óxido, nas vizinhas dos nanocristais.

Algumas propostas para se obter dispositivos emissores eficientes têm sido exploradas também utilizando o Si *bulk*, sendo um exemplo o chamado Si texturizado [26]. Esta abordagem se baseia nos resultados encontrados para células solares de alta eficiência e em argumentos termodinâmicos que consideram que os processos de absorção e emissão são recíprocos. Para este caso, usa-se um substrato de alta pureza obtido preferencialmente pelo processo de *floating zone*, passivação das superfícies através de oxidação térmica, para a redução das recombinações de superfície, áreas metálicas mais reduzidas e as regiões de alta dopagem limitadas apenas às áreas de contato o que reduz as recombinações do tipo SRH (*Shockley-Read-Hall*) próximo das junções (figura 2.2 (a) e (b)). Estas estratégias reduzem a absorção parasita de fótons e a texturização da superfície aumenta a eficiência de extração de luz. LEDs foram obtidos por esse método, apresentando eficiência de 1%. No entanto, a obtenção do Si texturizado não é compatível com o processo CMOS. Além disso, pode-se prever uma forte absorção de portadores livres, típica do Si *bulk*, o que impede a sua aplicação como dispositivo emissor de luz, uma vez que a absorção de portadores livres é um processo mais rápido que as transições radiativas [27]. Existe ainda o problema da integração de Si *bulk* ativo dentro de uma cavidade óptica.

Outra abordagem (também utilizando o Si *bulk*) explora a redução de canais não-radiativos através da tensão superficial gerada por anéis de discordância [28], os quais formam pacotes de potencial próximos da junção e bloqueiam os portadores, aumentando o decaimento radiativo através da localização dos portadores em regiões livres de defeitos (figura 2.2 (c)). Esses anéis de discordância têm tamanhos aproximados de 100 nm, o que não gera efeitos de confinamento quântico, as distâncias entre eles são da ordem de 20 nm. Através desta abordagem também foram obtidos LEDs com rendimento de 1%. Esta abordagem, no entanto, não elimina os problemas com absorção de portadores livres e recombinação Auger [28,29], o que prejudica a aplicação como dispositivo emissor de luz por serem processos com tempos de vida muito curtos.

Um outro sério problema com estas abordagens utilizando Si *bulk*, para o desenvolvimento de dispositivos ópticos, está relacionado com o comprimento de onda da emissão, que é ressonante com o *band gap* do Si. A luz gerada poderá se propagar pelo substrato e ser absorvida em locais indesejados.



**Figura 2.2:** Abordagens para obtenção de dispositivos emissores de luz baseados em Si bulk: LED de silício, **(a)**, baseado nos resultados para células solares, **(b)** (adaptado de [26]). **(c)** LED baseado no uso de anéis de discordância (adaptado de [28]).

Além dessas aplicações ópticas existe ainda a possibilidade muito interessante de usar as ns-Si como forma de reter informação, usando-as em dispositivos do tipo memórias não-voláteis.

Logo, quanto às propriedades e aplicações elétricas, muitos têm sido os trabalhos realizados atualmente no sentido de se obter dispositivos do tipo memórias não-voláteis de porta flutuante discreta, utilizando o Si nanoestruturado como meio de armazenar carga (e informação) [10,30].

A idéia de usar *clusters* de materiais semicondutores e metálicos como nós para armazenamento de carga localizados na porta de transistores MOSFET foi primeiramente proposta no início da década de 1970 [31,32]. No início, o principal benefício identificado com o uso de uma estrutura de *clusters* ao invés de uma porta flutuante contínua era a possibilidade de se isolar os caminhos de fuga gerados por defeitos do tipo *pin hole* (que consistem em pequenos

buracos) que ocorrem no óxido túnel, sobre o canal do transistor. Esses tipos de defeitos formam canais de baixa resistividade que podem realmente levar à perda completa da carga armazenada na porta-flutuante de uma memória quando ela é feita de metal ou poli-Si, devido à natureza condutiva desses materiais. Logo, como a carga armazenada na porta flutuante representa a informação guardada no transistor, esses defeitos comprometem seriamente o funcionamento do dispositivo. Assim, a adoção de multi-nós (os *clusters*) para armazenar carga pode levar a uma estrutura de desempenho superior, pois os nós ficam eletricamente isolados. Uma vez que para este caso a carga é armazenada independentemente em cada nó, mesmo que um defeito *pin hole* leve à perda rápida da carga em um nó, os outros manterão sua carga, preservando a não-volatilidade do dispositivo.

Posteriormente, a idéia de se usar nanoestruturas como os nós para armazenar carga foi abandonada, devido ao sucesso de dispositivos não-voláteis fabricados com porta flutuante contínua (EPROM, EEPROM, Flash). No entanto, atualmente, o interesse com relação a memórias utilizando nanoestruturas na porta (tanto semicondutoras quanto metálicas), tem aumentado muito novamente devido às questões de escalamento que têm ameaçado a tecnologia *flash*. Questões como redução da espessura do óxido túnel e do comprimento de canal, redução de potência e acoplamentos parasitas da porta flutuante, são problemas que podem levar a sérias restrições quanto aos limites para escalamento na tecnologia *flash* [33,34]. Assim, considera-se atualmente que a substituição das portas flutuantes contínuas pelas discretas possa transpor essas limitações.

## **2.2 O silício nanoestruturado**

Antes de passar à revisão do atual estado da arte com relação às aplicações ópticas e elétricas de amostras contendo ns-Si, descreveremos os modelos utilizados para explicar os mecanismos de formação destas nanoestruturas, bem como os modelos mais aceitos para explicar a PL em filmes de SRSO contendo ns-Si. Assim, nas seções 2.2.1 e 2.2.2 descreveremos respectivamente os mecanismos de formação das ns-Si e as causas e mecanismos da PL em filmes de SRSO. Isto ajudará também o leitor a melhor interpretar os resultados que são apresentados no capítulo 4.

## 2.2.1 Formação das nanoestruturas de Si.

Os filmes de SRSO constituem-se em soluções sólidas supersaturadas em que as nanoestruturas se formam através dos processos de nucleação e crescimento competitivo (também chamado *Ostwald Ripening*) do soluto dissolvido na matriz de óxido (neste caso silício). Este é um processo dependente da temperatura e tempo de tratamento térmico. Conhecer esse processo é de fundamental importância para o desenvolvimento de materiais com aplicabilidade tecnológica.

### 2.2.1.1 O processo de nucleação [35]

Existem duas aproximações para a explicação do processo de nucleação em soluções sólidas supersaturadas, uma é chamada *clássica* e a outra *não-clássica*. A teoria clássica aborda as flutuações do soluto, tal como a formação de uma fase  $\beta$  dispersa numa matriz  $\alpha$ . Este modelo considera bem definida as interfaces partícula/matriz. No caso da teoria de nucleação não-clássica, os precipitados são tratados como uma concentração de soluto com interfaces difusas. Assim, este modelo leva em conta não somente os tamanhos dos núcleos formados como 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, ocorre devido a redução da energia livre de Gibbs por unidade de volume ( $\Delta G_V < 0$ ). Contudo, para que ocorra a nucleação das partículas, os átomos devem se deslocar através da matriz para formar um pequeno volume, e isso resultará na formação de uma nova interface partícula/matriz, levando a um acréscimo na energia livre do sistema. Além disso, as diferenças entre a estrutura cristalina do precipitado e da matriz podem também levar a um aumento na energia livre do sistema, através da formação de campos elásticos [36]. Logo, a variação da energia livre do sistema durante o processo de nucleação possui três contribuições:

1) Redução da energia livre devido à formação de um núcleo, constituído de uma segunda fase  $\beta$  com volume  $V$ ; é dado por  $V\Delta G_V^\beta$ .

2) Aumento na energia devido à formação de uma interface partícula/matriz; é dado por  $A\gamma$ , sendo  $A$  a área da superfície da partícula e  $\gamma$  a energia livre por unidade de área da interface).

3) Aumento na energia livre devido à criação de campo de tensão elástico, causado por desajuste entre as estruturas das duas fases formadas; dado por  $\Delta G_V^{el}$ .

Logo, a variação na energia livre total é resultado da soma de todas essas contribuições, sendo:

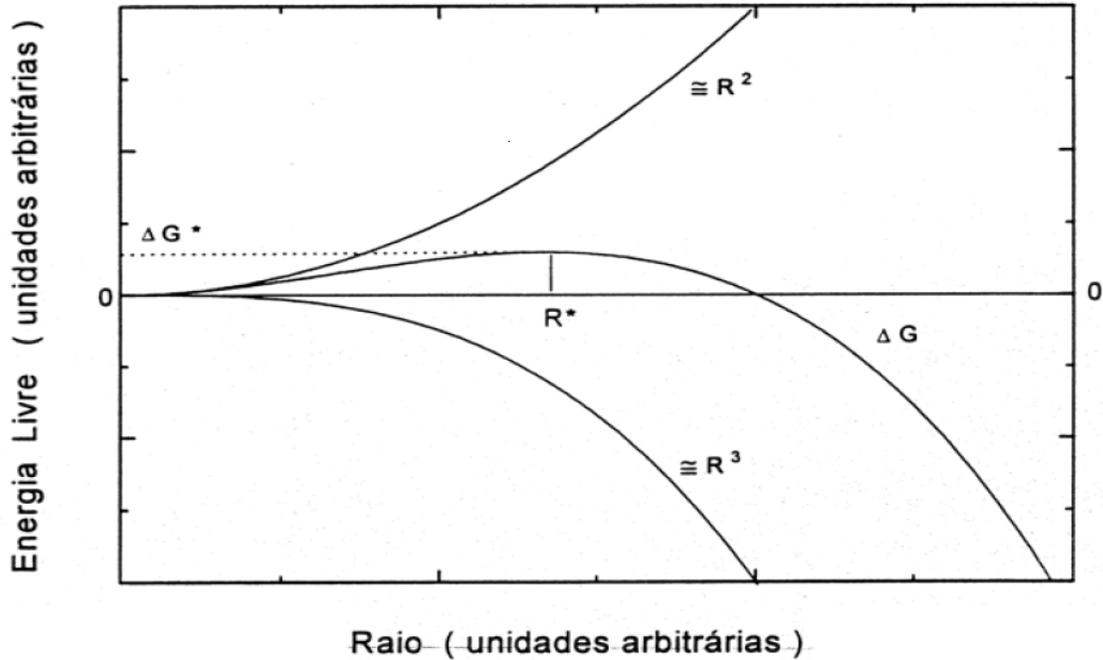
$$\Delta G = -V\Delta G_V^\beta + A\gamma + V\Delta G_V^{el} \quad (2.1)$$

O termo  $A\gamma$  é, na verdade, a simplificação de um caso mais geral, o qual considera que diferentes planos atômicos fornecem diferentes energias de interface, de forma que a energia total é dada pela somatória  $\sum A_i \gamma_i$ . Fazendo essa aproximação e considerando os núcleos formados como esféricos de raio  $R$ , a equação (2.1) pode ser reescrita como:

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

Na figura 2.3 estão representadas as contribuições individuais de cada termo da equação acima. Podemos ver pelo gráfico 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 de volume favorece a criação do núcleo e o termo de área favorece sua dissolução, sendo que a contribuição positiva da energia de superfície domina para pequenos valores de  $R$  e a energia de volume domina para valores grandes de  $R$ . O valor de  $R$  onde a soma das contribuições atinge um máximo é chamado de raio crítico de nucleação ( $R^*$ ). Se um núcleo formado possui  $R < R^*$ , a tendência é que ele reduza sua energia através da redução de seu raio, terminando por se dissolver na matriz. No caso do núcleo apresentar  $R > R^*$ , a redução da energia ocorre pela absorção de soluto da matriz, levando ao aumento de seu raio, ou seja, ao seu crescimento. O ponto máximo da curva nos fornece o raio crítico  $R^*$  e o valor da barreira para a nucleação ( $\Delta G^*$ ):

$$R^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_V^\beta - \Delta G_V^{el})} \quad (2.3); \quad \Delta G^* = \frac{16\pi(\gamma)^3}{3(\Delta G_V^\beta - \Delta G_V^{el})^2} \quad (2.4)$$



**Figura 2.3:** Variação da energia livre de Gibbs de um núcleo em função de seu raio R, obtido pela equação 2.2 [37].

### 2.2.1.2 O processo de crescimento

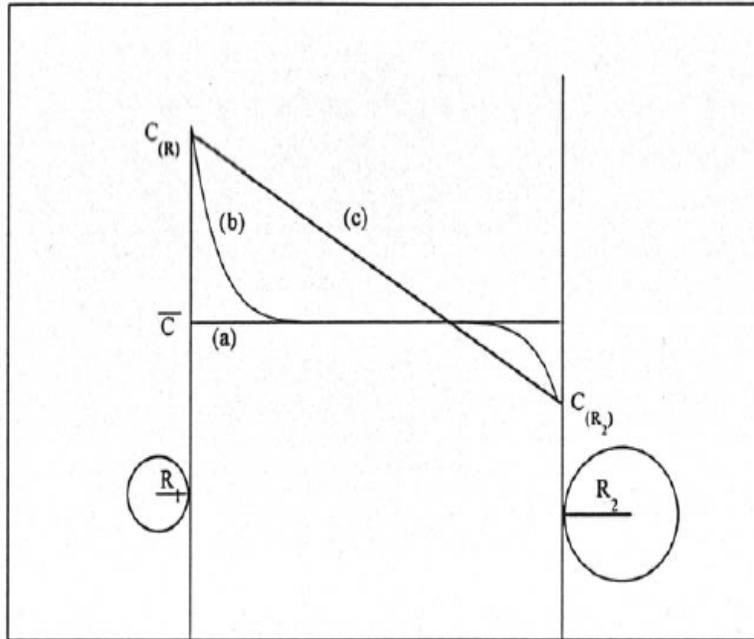
No estágio inicial de nucleação, o volume total dos núcleos é tão pequeno que a formação e crescimento destes não têm grande influência sobre a supersaturação da matriz. Logo,  $R^*$ , que depende do grau de supersaturação, pode ser considerado constante. Neste estágio, cada núcleo se forma individualmente, a partir do soluto dissolvido na matriz. No entanto, com o processo de criação e crescimento ocorre a absorção do soluto dissolvido na matriz e a supersaturação decresce. Esta redução 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 esse campo se reduz ainda mais as partículas iniciam uma competição pelo soluto, através de um processo chamado *Ostwald ripening*, que ocorre devido a interações difusivas entre as partículas, e estas dependem fundamentalmente das características do campo de soluto dissolvido na matriz.

De maneira simplificada, vamos considerar duas partículas, de raios  $R_1$  e  $R_2$ , imersas dentro de uma matriz. O sistema tenta evoluir para um estado de menor energia livre através da redução da energia de superfície, o que significa reduzir sua área total de interface. Assim, a evolução será no sentido do crescimento da partícula maior à custa da dissolução da partícula 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/matriz, o processo é controlado por difusão. Por outro lado, se o contrário ocorrer, teremos um processo controlado por reação na interface.

A figura 2.4 ilustra o perfil de distribuição de soluto para os processos controlados por difusão e por 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 (curva (a) na figura 2.4). No caso de um processo controlado por difusão, onde a taxa de troca na interface 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 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. A concentração de soluto em regiões afastadas da partícula pode ser descrita por uma função de campo homogêneo [38,39].

Por fim, se o sistema apresenta uma alta densidade de partículas, não devemos esperar a formação de um campo homogêneo, mas apenas um gradiente de concentração dependente de características locais (curva (c)), tais como 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.

O crescimento competitivo de precipitados é um assunto bastante extenso e vários trabalhos têm adicionado novos ingredientes à teoria clássica (também designada pelas iniciais de seus criadores, LSW - de Lifshitz, Slyozov e Wagner) para explicação dos dados experimentais [38-42].



**Figura 2.4:** Perfis de concentração para processos controlados por (a) difusão e (b) reação. (c) refere-se a um processo controlado por difusão num sistema com alta concentração de partículas [37].

## 2.2.2 Emissão de luz a partir de filmes de SRSO

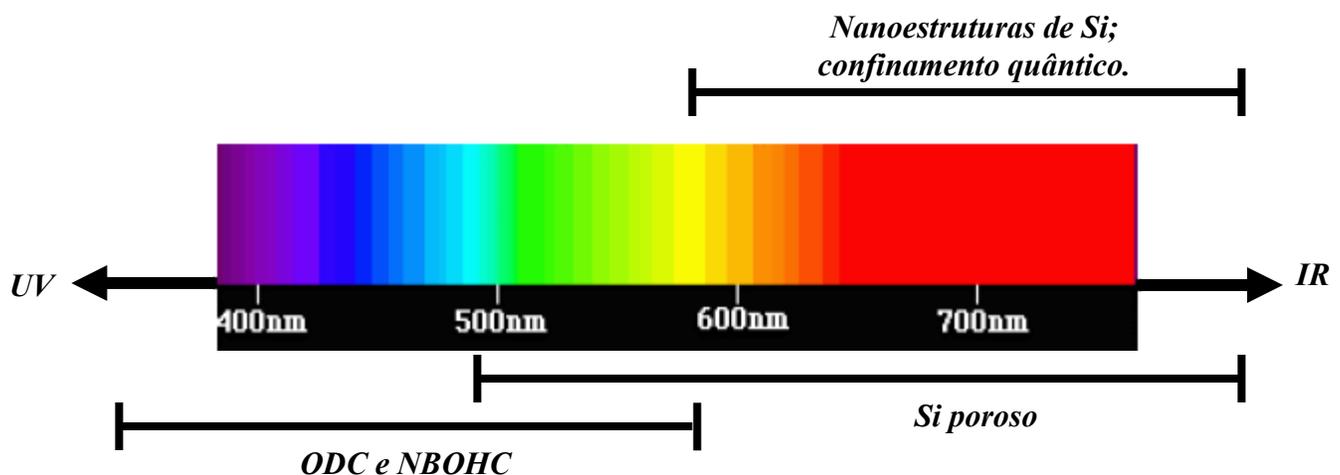
### 2.2.2.1 Introdução

Desde que foi descoberta a emissão de luz pelo silício poroso [1] um vasto número de trabalhos tem sido dedicado à pesquisa desse material na intenção de se obter dispositivos emissores de luz eficientes baseados em Si. Diversos trabalhos mostraram que o silício poroso, produzido por diferentes técnicas, pode emitir luz em várias regiões do espectro eletromagnético [43]. No entanto, além do principal método para produção do silício poroso ser incompatível com os processos básicos da tecnologia CMOS (em geral usa-se ataque eletroquímico em solução de ácido fluorídrico para se obter o silício poroso), este material apresenta ainda desvantagens referentes às propriedades mecânicas, que se deterioram devido à formação dos poros, e à baixa estabilidade de suas propriedades luminescentes, que se degradam durante a operação em dispositivos eletroluminescentes [44].

Posteriormente diversas outras técnicas foram empregadas para a obtenção de ns-Si, destacando-se atualmente as diversas técnicas de deposição de filmes (deposição a partir da fase vapor – CVD, pulverização, evaporação térmica) e a implantação iônica [4, 45, 46]. Por esses métodos são obtidos os filmes de SRSO, que se constituem em camadas de óxido de Si supersaturadas que, após tratamento térmico, dão origem às ns-Si através dos processos de nucleação e crescimento competitivo, como exposto na seção precedente (2.2.1). As vantagens desses métodos estão relacionadas à sua compatibilidade com o processo CMOS e com as excelentes propriedades físico-químicas do material. As matrizes de SiO<sub>2</sub> contendo ns-Si produzidas por esses métodos possuem boa resistência mecânica e interfaces ns-Si/SiO<sub>2</sub> estáveis, passivadas pelo óxido de Si da matriz.

Na tentativa de explicar a origem da PL observada nos filmes de SRSO, vários modelos têm sido propostos. Em geral, a PL observada na região de ~ 620 a 410 nm (2,0 a 3,0 eV) têm sido associada a defeitos do tipo ODC e NBOHC [5, 47] na matriz de SiO<sub>2</sub>, enquanto que a PL observada na região ~ 620 a 855 nm (1,45 a 2,0 eV) é explicada através de modelos que consideram o confinamento quântico de portadores de carga no interior dos ns-Si [6, 8, 48]. A figura 2.5 a seguir ilustra as regiões espectrais de emissão de cada tipo de centro emissor (ns-Si ou defeitos na matriz).

Nas seções a seguir fazemos uma breve exposição desses modelos para um melhor entendimento dos resultados apresentados neste trabalho.



**Figura 2.5:** Regiões do espectro eletromagnético onde estruturas de Si e centros emissores apresentam luminescência (adaptado de [35]).

### 2.2.2.2 Efeitos de confinamento quântico

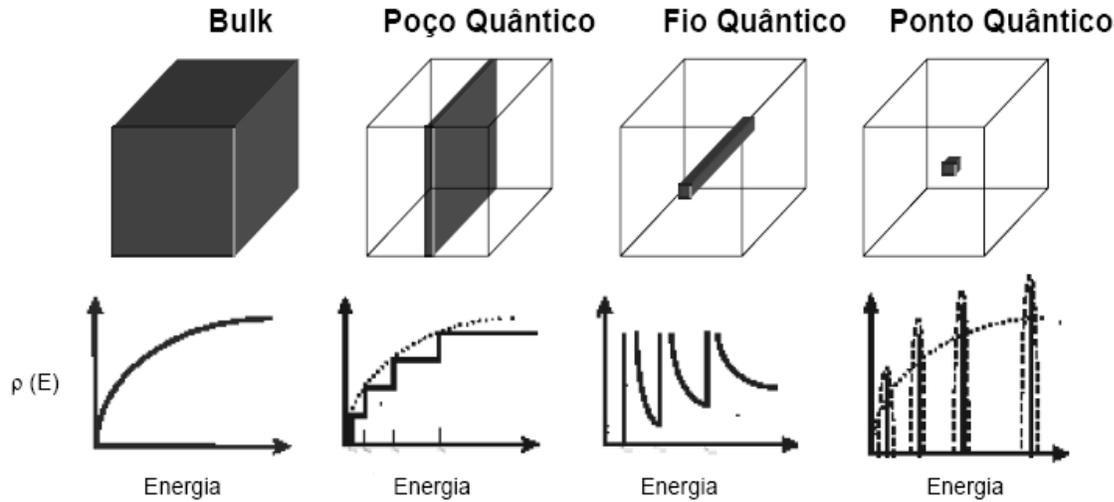
Os sistemas SRSO constituem-se em soluções sólidas supersaturadas contendo o Si como soluto. Tratamentos térmicos a partir de determinada temperatura (em geral, acima de 900°C) levam a uma separação de fases e à formação de nanopartículas de Si no interior de uma matriz de óxido de Si. Inicialmente pequenos núcleos de Si são formados no interior da matriz de óxido, devido à minimização da energia livre, e o processo evolui levando a um aumento no tamanho médio das nanopartículas através do crescimento competitivo das mesmas (processo conhecido como *Ostwald ripening*), como exposto na seção 2.2.1. Esse novo sistema, constituído de nanopartículas de Si imersas numa matriz de óxido de Si, pode levar ao surgimento de novas propriedades ópticas para o Si, devido a efeitos de confinamento quântico (CQ).

Os efeitos de CQ estão relacionados com a modificação da estrutura de bandas de um material em função de seu tamanho. Quando os átomos são arranjados de maneira organizada para formar um cristal, seus níveis de energia se somam para formar bandas de energia. No caso de um semicondutor *bulk* (3D), a densidade de estados  $\rho(E)$  que os elétrons podem ocupar varia de maneira contínua. Entretanto, quando barreiras de potencial são criadas, limitando o movimento dos elétrons em uma das direções, em dimensões da ordem do raio de Bohr do éxciton no material, ocorrerá uma mudança na densidade de estados de energia permitidos [49-51]. Limitando um dos lados do cubo tridimensional os elétrons ficam aprisionados em duas dimensões e  $\rho(E)$  se torna quantizada. Neste caso, teremos os chamados poços quânticos (2D). Se as dimensões continuarem a ser limitadas teremos os fios quânticos (1D) e os pontos quânticos (0D) (figura 2.6).

Além de alterar a densidade de estados de energia, a redução de tamanho que o material sofre nas três dimensões, passando de *bulk* a nanopartícula (ponto quântico) e fazendo que os portadores de carga sofram CQ, também leva a um aumento da energia dos níveis discretos, sendo  $\Delta E \propto d^{-2}$ , onde  $d$  é o diâmetro da nanopartícula [52]. Considerando uma nanopartícula semicondutora, a mesma será considerada um ponto quântico e apresentará efeito de CQ forte se:

$$I_c \ll d \leq a_B \quad (2.5)$$

onde  $I_c$  é o parâmetro de rede do semiconductor e  $a_B$  é o raio de Bohr do éxciton. Ou seja, em comparação com uma célula unitária, um ponto quântico tem um tamanho macroscópico, porém em qualquer outra escala é considerado pequeno. Confinamento quântico fraco ocorrerá para nanopartículas com diâmetros maiores que o raio de Bohr dos portadores no material [53, 54].



**Figura 2.6:** Mudanças na densidade de estados em função do CQ dos níveis de energia [54].

Se um elétron é excitado da banda de valência para a de condução, deixando uma lacuna na banda de valência, estes dois portadores podem criar um estado ligado por interação de Coulomb. Esse estado ligado, conhecido como éxciton, pode sofrer uma recombinação, levando à emissão de um fóton. O raio de Bohr do éxciton é dado pela seguinte equação:

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

onde  $\epsilon_\infty$  é a constante dielétrica relativa do meio,  $m_e^*$  é a massa efetiva de elétron,  $m_h^*$  é a massa efetiva da lacuna e  $m_0$  é a massa do elétron em repouso. O raio de Bohr resultante para os éxcitons em semicondutores é muito maior do que o de um átomo de hidrogênio, uma vez que as massas efetivas dos portadores são consideravelmente menores que a massa de um elétron em repouso, e  $\epsilon_\infty$  é consideravelmente maior que 1 para um semiconductor. Valores do raio de Bohr  $a_B$  para a maior parte dos semicondutores estão no intervalo de 1 a 15 nm, sendo que, para Si foi

estimado um valor de  $a_B = 4,3$  nm [53]. Assim, de acordo com a equação 2.5, efeitos de CQ forte em pontos quânticos de Si deverão ocorrer somente para nanopartículas com  $d \leq 4,3$  nm.

Logo, se a luminescência em nanoestruturas de Si tem como origem a recombinação de portadores dentro das mesmas, a energia do fóton emitido está relacionada com os níveis discretos do ponto quântico, os quais por sua vez estão relacionados com a dimensão da nanoestrutura. Entretanto, embora os resultados obtidos na literatura para a luminescência na região do vermelho e infravermelho próximo (NIR) mostrem que a energia aumenta com a redução do tamanho das nanoestruturas (conforme previsto pelo modelo de CQ), os valores experimentais dessa energia diferem dos resultados obtidos por previsões teóricas que levam em conta apenas a recombinação dos portadores no interior das nanoestruturas. Devido a isso, vários modelos foram sugeridos para a explicação desta discrepância. Shimizu-Iwayama et al. [49] apresentaram um modelo para o qual os fótons de excitação são absorvidos pelas nanoestruturas de Si, no entanto, a emissão não ocorreria simplesmente devido à recombinação elétron-lacuna no interior das nanoestruturas, mas estaria relacionada a defeitos localizados na interface entre as nanoestruturas e a matriz de SiO<sub>2</sub>. Em outro trabalho, Fernandez et al. [55] mostraram uma correlação entre a energia de emissão luminescente, o tamanho médio e densidade de nanoestruturas de Si imersos em matrizes de SiO<sub>2</sub>, sugerindo que o mecanismo de emissão é uma transição fundamental localizada na interface Si-SiO<sub>2</sub> com o auxílio de uma vibração local em uma ligação Si-O. Estes modelos citados foram elaborados através de estudos sobre amostras contendo nanoestruturas de Si obtidas por implantação iônica. No entanto, diversos outros estudos foram feitos também em amostras contendo nanoestruturas de Si obtidas por *PECVD* (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) e modelos semelhantes aos comentados acima, os quais levam em conta a presença de estados de interface na região nanoestrutura/matriz, têm sido propostos para a explicação dos resultados experimentais, bem como as suas diferenças com o modelo geral de CQ [46, 48, 56-58].

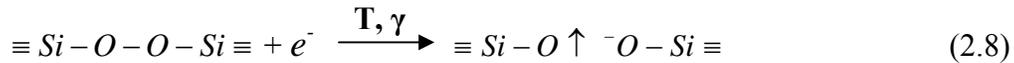
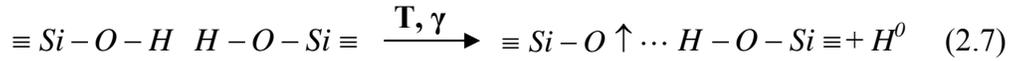
### 2.2.2.3 Centros luminescentes

Além da luminescência associada aos efeitos de CQ em ns-Si presentes nos filmes de SRSO, diversos outros centros, ou defeitos, emissores podem ocorrer neste material, emitindo radiação em diferentes regiões do espectro eletromagnético. Estes centros podem ser defeitos

intrínsecos, como vacâncias ou ligações incompletas de oxigênio, e extrínsecos, relacionados à presença de impurezas.

Diversos estudos têm sido realizados para a identificação e entendimento dos processos de emissão a partir dos centros luminescentes presentes em camadas de sílica (SiO<sub>2</sub>) obtidas por diferentes métodos e com diferentes estruturas [59-62]; filmes de SRSO também têm sido estudados com o mesmo intuito [63, 64]. Além disso, a implantação iônica de elementos como o oxigênio, o Si e o Ge podem induzir a formação ou aumentar a concentração de defeitos luminescentes dentro das matrizes de SiO<sub>2</sub> [61]. Através de estudos por catodoluminescência (CL) de amostras de dióxido de silício amorfo fundido (a-SiO<sub>2</sub>) hidratada e anidra Kalceff [60] pôde associar a emissão em torno de 1,9 eV aos centros NBOHC, tendo diferentes precursores; a emissão em 2,4 eV foi associada aos chamados éxcitons auto-aprisionados (*self trapped excitons* – STE) e as emissões em torno de 2,7 eV e 3,1 eV foram associadas, respectivamente, a centros deficientes em oxigênio (ODC) e a um íon de Al substitucional na posição do Si (Al-M<sup>+</sup>). Roushdey Salh et al. [63], também através de estudos de CL, porém em filmes de SRSO, puderam também associar a emissão na região de 2,15 eV a pequenos anéis de Si (3 a 4 átomos membros).

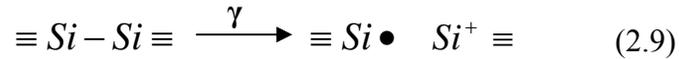
Os defeitos NBOHC e ODC são os mais freqüentes e os que ocorrem em regiões espectrais mais próximas daquela em que se dá a emissão a partir das nanopartículas de Si. Esses defeitos são bastante comuns em filmes de SRSO, sendo que os defeitos NBOHC (representados por Si-O↑) podem ter vários centros precursores. Após tratamentos térmicos (ou irradiação) as camadas de SRSO sofrem reestruturação e os seguintes processos podem ocorrer, dando origem a centros do tipo NBOHC:



O processo (2.7), que ocorre em filmes com alta concentração de OH, representa o rompimento de ligações do tipo pontes de hidrogênio através de tratamentos térmicos ou irradiação (por elétrons ou raios-γ). Em (2.8) a ligação peróxido é rompida pelos mesmos processos (térmicos ou irradiação) e é mais freqüente em filmes com baixa concentração de OH.

No caso desses filmes anidros (baixa concentração de OH) ainda pode ocorrer que centros NBOHC surjam a partir de defeitos precursores como  $\equiv Si - O \cdots Si \equiv$ , onde  $O \cdots Si \equiv$  representa uma ligação  $Si-O$  fraca tensionada. Este último defeito pode também se transformar nos pequenos anéis de Si com poucos átomos membros, através de tratamentos térmicos a altas temperaturas [59].

Os defeitos do tipo ODC podem ter como precursores os chamados centros paramagnéticos  $E'$ , os quais não apresentam característica radiativa. Estes centros  $E'$  podem já estar presentes em matrizes de  $SiO_2$  ou podem ser criados por determinados processos, como por exemplo implantação iônica. Os centros  $E'$ , então, durante tratamentos térmicos, ou mesmo durante os processos de implantação iônica, podem se recombinar com outro centro  $E'$  dando origem a um centro ODC, que representa uma vacância de oxigênio entre dois átomos de Si. Este centro ODC é denominado vacância neutra de oxigênio (NOV – de *neutral oxygen vancancy*), sendo seu processo de formação como segue:

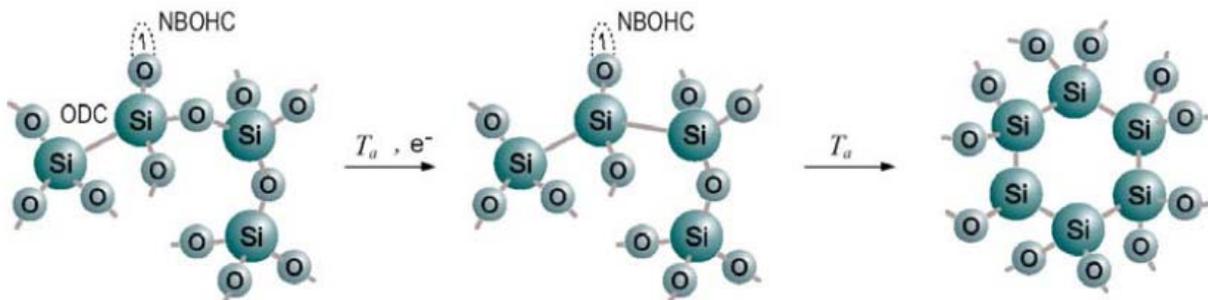


Outro tipo de defeito radiativo que pode ocorrer em matrizes de  $SiO_2$ , como resultado de implantação iônica, são os chamados defeitos de átomos de Si duplamente coordenados (*twofold-coordinated Si atoms*), representados por  $Si_2^0$ . Estes centros apresentam emissão na mesma região que os centros NOV [65, 66].

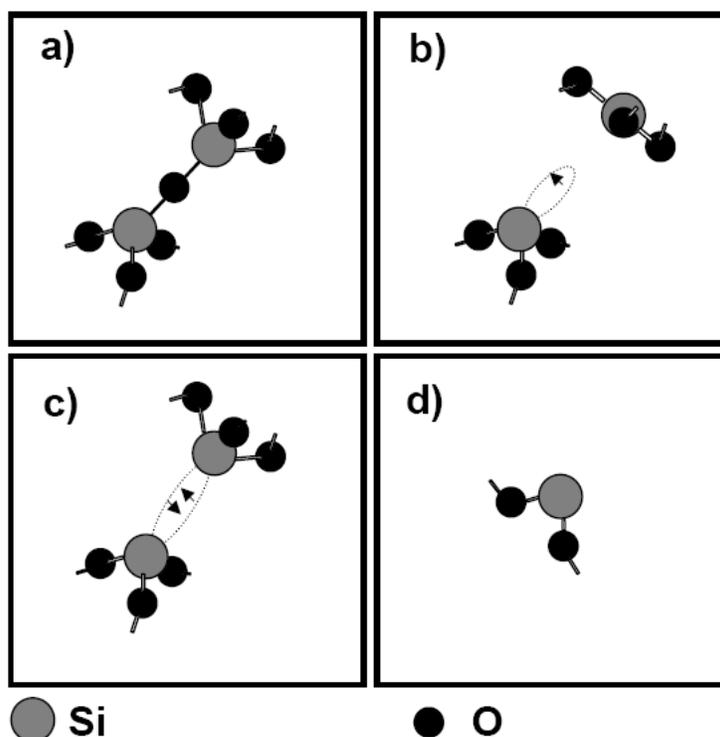
A figura 2.7 é uma representação da formação dos pequenos anéis de Si, a partir de defeitos na matriz de SRSO, através de irradiação e/ou tratamento térmico. Podem-se ver na figura os defeitos do tipo NBOHC e ODC (neste caso, um NOV).

A figura 2.8 mostra uma representação dos centros do tipo NOV e  $Si_2^0$ .

Os centros NBOHC podem permanecer ativos mesmo após tratamentos térmicos a altas temperaturas (pelo menos até 1150 °C), visto que dependem apenas do arranjo geral da estrutura dos filmes de SRSO. Eles estão presentes inclusive em materiais como quartzo cristalino e fundido ( $SiO_2$  amorfo).



**Figura 2.7:** Representação esquemática de centros NBOHC e ODC (NOV) formando um dímero numa rede de SiO<sub>2</sub> (esquerda) e transformado, através de tratamento térmico e/ou irradiação por elétrons em um trímero e após em um pequeno anel de Si de coordenação 6 (um hexâmero de Si) como um primeiro passo para a formação de ns-Si (direita) [63].



**Figura 2.8:** Vê-se em (a) um fragmento de uma rede cristalina de SiO<sub>2</sub>. Um centro E' (b) pode se recombinar e formar um centro NOV em (c). Em (d) um centro do tipo  $Si_2^0$ . (Adaptado de [35]).

Dessa forma faz-se essencial o conhecimento dos possíveis defeitos emissores de luz que podem estar presentes em amostras de SRSO para que se possa fazer uma interpretação correta dos resultados obtidos a partir dos estudos de propriedades ópticas desses materiais

## 2.3 Aplicação óptica

Como mencionado anteriormente, outra maneira de se aumentar a eficiência de emissão do Si é obtê-lo na forma nanoestruturada. Aqui, o que se explora são os efeitos de confinamento quântico para se aumentar a probabilidade de transições radiativas. Um dos pioneiros nessa abordagem foi L. Canham [1], que demonstrou que quando o Si é parcialmente corroído em solução de HF através ataque eletroquímico, resulta numa estrutura composta de pequenos nanocristais ou nanofios, os quais apresentam uma alta luminescência vermelha à temperatura ambiente. Este material foi chamado Silício Poroso (SP). Foi então proposto que esta luminescência vermelha se deve a fatores como:

- a) confinamento quântico, que leva ao alargamento do *band gap* do Si e ao aumento da probabilidade de emissão radiativa;
- b) confinamento espacial de portadores livres, o que os impede de alcançar algum canal de recombinação não-radiativa;
- c) redução do índice de refração do material, o que aumenta a eficiência de extração de luz através do casamento de índices de refração.

Essa descoberta se mostrou como grande motivação para se obter dispositivos emissores de luz utilizando o Si.

No entanto, como o SP apresenta uma grande área superficial, sua reatividade é muito alta e isso cria alterações na sua luminescência (variações tanto no comprimento de onda quanto na intensidade), chamados de efeitos de envelhecimento (*ageing effect*). Como consequência, os LEDs fabricados com SP têm suas performances prejudicadas por causa das alterações incontroláveis na estrutura e, conseqüentemente, nas suas características de emissão.

Uma alternativa interessante ao Si poroso é a produção de ns-Si dentro de matrizes de SiO<sub>2</sub>, o que permite maior estabilidade da interface Si/SiO<sub>2</sub> e melhora as propriedades de emissão do Si em pequenas dimensões. Diversos métodos têm sido propostos para se obter as ns-Si. Os mais utilizados partem de filmes de óxido de Si chamados subestequiométrico (SiO<sub>x</sub>) ou óxido de silício rico em Si (SRSO) em que a alta concentração de Si no filme é responsável pela formação das ns-Si através da separação de fases (Si – SiO<sub>2</sub>) após tratamentos térmicos. Os tamanhos e a densidade de ns-Si podem ser controlados através de parâmetros da deposição e dos tratamentos térmicos (temperatura e tempo de recozimento). Super-redes compostas de camadas alternadas de

SRSO/SiO<sub>2</sub> já foram fabricadas com o intuito de controlar a distribuição de tamanhos das ns-Si, através do ajuste de parâmetros como concentração de Si nas camadas de SRSO e de suas espessuras [13]. As propriedades de luminescência dessas ns-Si são muito semelhantes às do SP, uma larga banda de emissão em que o pico é dependente dos tamanhos das ns-Si. Ganho óptico já foi observado em amostras contendo ns-Si [2].

Atualmente quase todos os autores concordam que a PL observada nessas amostras se deve a transições de portadores confinados nas ns-Si através de estados de recombinação localizados, na forma de ligações Si=O, tanto nas interfaces ns-Si/SiO<sub>2</sub> quanto na matriz de óxido [2,67].

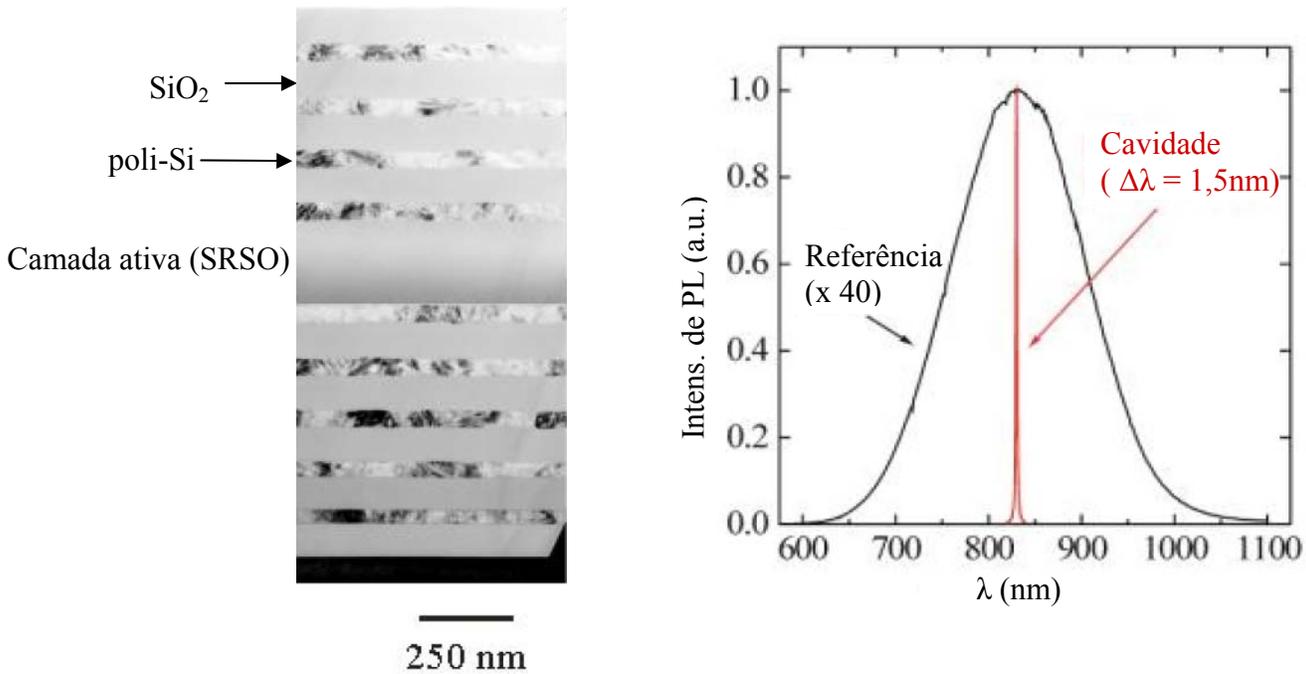
Esses sistemas contendo ns-Si se mostram assim promissores para aplicação de dispositivos emissores de luz, mesmo como microlasers de Si. Contudo, outros ingredientes precisam ser levados em consideração e ainda carecem de uma demonstração mais consistente.

Uma abordagem (figura 2.9) trata de micro-cavidades ópticas verticais baseadas em estruturas Fabry-Perot com espelhos constituídos por Refletores de Bragg Distribuídos (DBR), tendo uma camada central constituída de SiO<sub>2</sub> contendo ns-Si dispersas [68]. Essas micro-cavidades chegam a reduzir o  $\Delta\lambda$  da emissão até  $\sim 1,5$  nm e aumentar em até 40 vezes a intensidade de emissão, no entanto, apresentam um sério problema quanto à injeção de corrente, devido à presença das camadas de SiO<sub>2</sub> usadas para se formar a estrutura DBR. Novos esquemas de injeção de corrente são necessários para que se possa usar efetivamente este tipo de estrutura como dispositivo emissor.

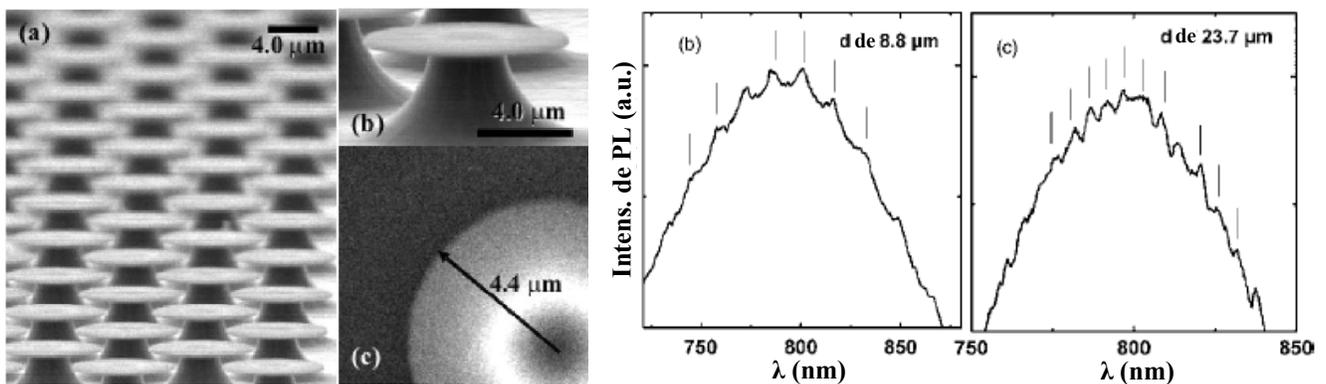
Outros tipos de microcavidades também têm sido fabricados, como, por exemplo, microdiscos ópticos de SRSO suspensos por pedestais de Si (figura 2.10). Esses microdiscos apresentam alto fator de qualidade (Q) e os chamados modos *whispering gallery* (WGM) para dimensões tão pequenas quanto  $\sim 8$   $\mu\text{m}$ , demonstrando confinamento da luz dentro dos microdiscos e potencial para aplicação como microlasers [69].

Uma outra aplicação óptica para as ns-Si está relacionada com a dopagem de camadas de SRSO com érbio (Er) para comunicações a longa distância, através da excitação do nível de 1,54  $\mu\text{m}$  desse elemento. As camadas de SRSO dopadas com Er apresentam as mesmas vantagens do SiO<sub>2</sub> dopado com Er (escassez de processos não-radiativos) e do Si *bulk* dopado com Er (excitação eficiente) e ao mesmo tempo elimina as desvantagens associadas com ambos (baixa eficiência no SiO<sub>2</sub> e forte presença de processos não-radiativos no Si *bulk*). Além disso, a presença das ns-Si dentro da matriz de SiO<sub>2</sub> do SRSO é responsável pelo aumento da seção

transversal de absorção do material para bombeios na região do visível e as ns-Si agem como sensibilizadores para Er, que absorve a energia emitida na recombinação dos éxcitons nas ns-Si e relaxam emitindo em 1,54  $\mu\text{m}$ .



**Figura 2.9:** Imagem TEM da estrutura DBR formada pelo empilhamento de camadas de  $\text{SiO}_2$  e Si tendo uma camada ativa de SRSO ao centro. À direita PL da estrutura mostrando o estreitamento na emissão em comparação com uma amostra de referência (apenas filme de SRSO) [68].



**Figura 2.10:** Rede de microdiscos suspensos formados por super-redes de SRSO/ $\text{SiO}_2$  (30 períodos). À direita, os modos WGM para microdiscos com de diferentes raios [69].

Apesar dos desenvolvimentos conseguidos até agora, ainda existem pontos que precisam de bastante trabalho para que os dispositivos emissores baseados em Si possam ser efetivamente aplicados. Os principais pontos que carecem de solução são:

a) Otimização dos parâmetros para produção dos materiais. As propriedades das amostras de SRSO apresentam diferenças dependendo do tipo de processo de fabricação utilizado (implantação iônica, pulverização, ou os vários métodos CVD);

b) O papel da interação entre as nanoestruturas;

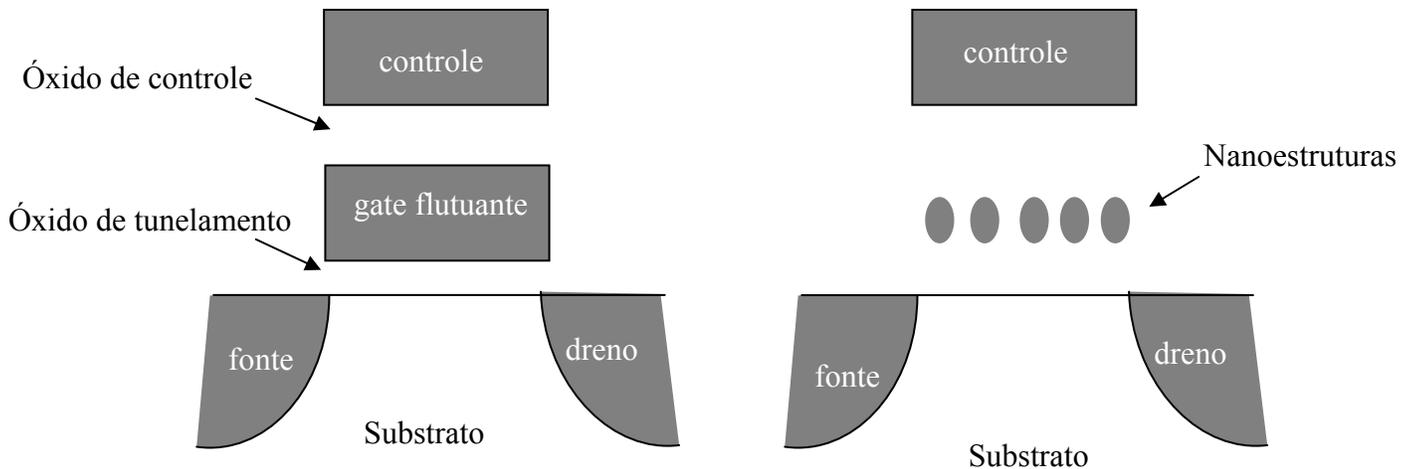
c) O papel da composição da matriz de SiO<sub>2</sub>;

d) A natureza precisa do modelo de quatro níveis para a emissão luminescente, em particular a localização e o papel das ligações Si-O;

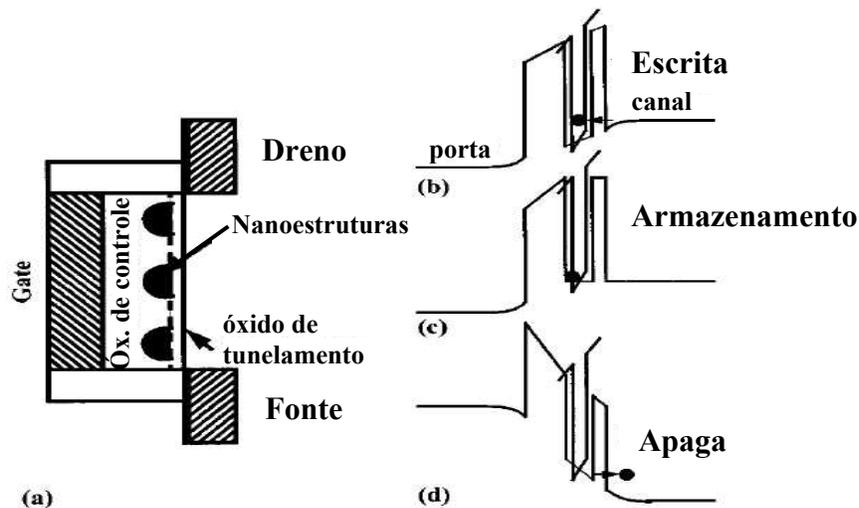
e) uma predição teórica para os principais parâmetros do modelo de quatro níveis.

## 2.4 Aplicação elétrica

A figura 2.11 mostra um esquema para uma célula de memória Flash (FMC – *Flash Memory Cell*) padrão e para uma FMC com porta flutuante discreta (contendo ns-Si). As diversas técnicas usadas para se obter ns-Si para trabalhos na área de aplicações ópticas podem também ser usadas neste caso, sendo que as técnicas de deposição são mais promissoras por permitir densidades relativamente altas de ns-Si ( $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ). A operação de escrever e apagar nas FMC contendo nanoestruturas implica na verdade em transferir carga para os nós de armazenamento (ou seja, para as nanoestruturas) a fim de modificar a tensão de limiar ( $V_T$ ) da célula (ou seja, a tensão de limiar do transistor de porta flutuante discreta). A figura 2.12 mostra um esquema escrever/apagar de uma FMC, através de um diagrama de bandas que inclui o substrato (semicondutor), o óxido de tunelamento, um poço ou armadilha de carga (ns-Si), o óxido de controle e o metal da porta [70]. Uma tensão positiva é aplicada à porta do transistor e carrega-se a ns-Si, ficando então a carga armazenada nesta ns-Si, aplicando-se uma tensão inversa, negativa, à porta retira-se a carga armazenada dentro da ns-Si. Estes passos correspondem, respectivamente a escrever, armazenar e apagar uma FMC.



**Figura 2.11:** Esquema para uma FMC convencional (esquerda) e para uma FMC contendo nanoestruturas na porta flutuante.



**Figura 2.12:** (a) esquema de FMC e o processo de (b) injeção (c) armazenamento e (d) apagamento (corresponde a escrever, guardar e apagar informação). Adaptado de [70].

Os processos de escrever e apagar uma FMC podem ser feitos por tunelamento direto através do óxido de tunelamento ou através de portadores quentes (elétrons quentes do canal, elétrons quentes do substrato ou lacunas quentes provenientes das regiões laterais de fonte dreno). O que se deseja é modificar a  $V_T$  da FMC, ou seja, deseja-se produzir um  $\Delta V_T$ . O caso de carregamento através de tunelamento direto produz um  $\Delta V_T$  muito pequeno o que compromete o funcionamento de todo o dispositivo, a não ser em casos em que a densidade de nanoestruturas é muito alta, porém para esses casos os processos de obtenção das nanoestruturas não é compatível

com a tecnologia CMOS [71]. No entanto, bons resultados têm sido obtidos quando as ns-Si são carregadas por portadores quentes [72].

As FMC construídas com ns-Si têm demonstrado atualmente potencial para a solução de diversos problemas que poderão afetar as memórias Flash nas tecnologias futuras. Um exemplo é a redução do SILC (*Stress Induced Leakage Current*), que é um processo estatístico atribuído à geração de defeitos localizados no óxido túnel e que leva a um aumento na probabilidade de tunelamento através do óxido, e conseqüente fuga de carga. Uma FMC com ns-Si pode minimizar este problema através do controle da distância lateral entre as ns-Si [73].

Outro problema que pode ser solucionado com as FMC com ns-Si é a redução das capacitâncias espúrias. Este pode ser um sério problema quando se considera a crescente densidade de integração [34].

Em suma, o uso de FMC com porta flutuante discreta tem se mostrado promissor para a solução de problemas como o SILC (melhorias já existem em relação a memórias *flash* de porta flutuante contínua) e o acoplamento célula-célula numa rede de FMC tem criado a oportunidade de uma substancial redução na espessura do óxido de tunelamento. No entanto, problemas ainda existem para ser solucionados: o processo escrever/apagar via tunelamento direto; dependência de  $\Delta V_T$  com a geometria da FMC e variação estatística de  $\Delta V_T$  e tempo de retenção de carga são alguns deles.

## Capítulo 3

### Procedimentos experimentais

#### 3.1 Introdução

As nossas amostras contendo filmes de SRSO foram produzidas a partir de substratos de Si de 100 mm tipo *p* com resistividades na faixa de 1-10  $\Omega$ .cm e substratos de Si de 75 mm tipo *n* com resistividades na mesma faixa, todos os substratos de Si utilizados têm orientação (100). Os filmes de SRSO foram depositados a partir da ionização dos gases precursores Ar, SiH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>, utilizando um sistema ECR-CVD com plasma remoto modelo SLR 770 da Plasma Therm. Antes de proceder à deposição dos filmes as lâminas de Si foram limpas seguindo o método RCA (descrito abaixo, no item 3.3.2). Após as deposições, os filmes foram tratados a diferentes temperaturas em um forno convencional em ambiente de N<sub>2</sub> (item 3.3.4).

Antes de passarmos à descrição das etapas de processo faremos uma pequena introdução ao sistema ECR-CVD, devido ao seu papel essencial na produção dos nossos filmes de SRSO. Logo após, faremos a descrição de cada uma das etapas utilizadas para se obter as camadas de SRSO contendo as ns-Si. Por fim, descreveremos as etapas utilizadas para obtenção de nossos capacitores MOS com camada dielétrica composta de SRSO contendo ns-Si. Esses capacitores foram usados para estudarmos as propriedades elétricas dos nossos filmes de SRSO com ns-Si e suas potencialidades para aplicação.

#### 3.2 O sistema ECR-CVD

O sistema ECR-CVD é um sistema CVD, ou seja, um sistema de deposição química de vapor, auxiliado por plasma, em que a densidade de espécies presentes no plasma é aumentada através da ressonância ciclotrônica dos elétrons. Além disso, utilizamos um sistema ECR-CVD em que a deposição é auxiliada por plasma do tipo remoto, ou seja, o plasma é gerado em uma

região distante da área de deposição, o que reduz drasticamente os danos causados no material depositado.

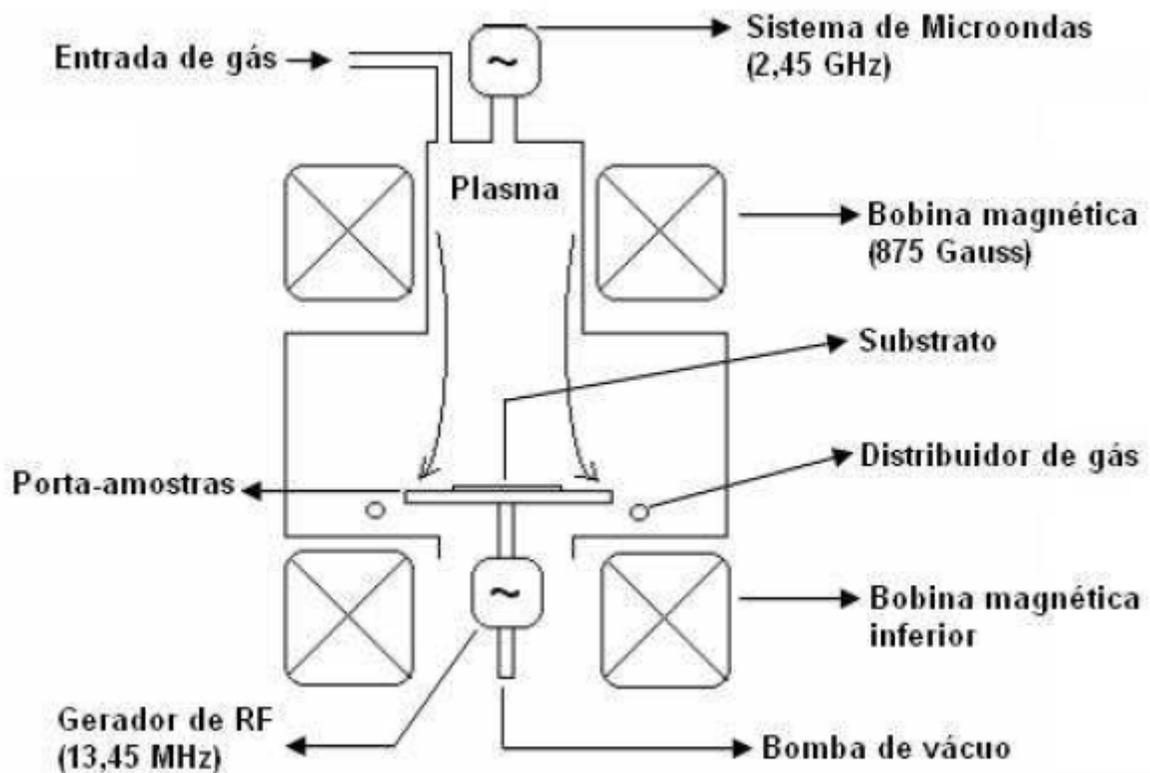
Este sistema representa um importante desenvolvimento alcançado na área de processamentos por plasma de alta densidade e de baixa pressão. Este tipo de plasma é produzido através de uma excitação por microondas (em geral 2,54 GHz) gerada por um *magnetron* e injetada na câmara do ECR através de um guia de onda (Figura 3.1) e um campo magnético aplicado através de bobinas magnéticas. Os elétrons do plasma giram em volta de linhas de campo magnético em trajetórias helicoidais com frequência  $\omega_H$  que depende da intensidade do campo, dada por  $\omega_H = eB/m_e$ . Na condição de ressonância entre a frequência de giro  $\omega_H$  e a frequência de microondas incidente (com a intensidade de campo igual a 875 Gauss), os elétrons absorvem energia criando um plasma de alta densidade. Fora da zona de campo magnético uniforme, a interação da microonda com o plasma é relativamente fraca. Os elétrons produzidos na zona de plasma denso se difundem ao longo das linhas de campo magnético, indo para a área inferior onde se localiza a câmara de processo mais rápido que os íons, criando um campo elétrico que promove a extração dos íons. A condição de ressonância resulta em um plasma intenso, de alta densidade que pode ser mantido em baixa pressão (geralmente entre  $10^{-5}$  e  $10^{-2}$  Torr) [74, 75].

O sistema ECR-CVD com plasma remoto reduz o bombardeamento da amostra por íons com alta energia (os íons são extraídos da região de plasma por um campo levemente divergente e difundem até a amostra), minimizando a quantidade de defeitos produzidos na superfície do substrato semiconductor por radiação, produz alta densidade de espécies reativas, permite deposições com ótima homogeneidade em área e uma larga faixa de taxas de deposição (até maiores que 10 nm/min.) e possibilita a deposição de filmes mesmo em temperatura ambiente. Além disso, se o sistema ECR-CVD estiver equipado com uma fonte de RF (frequência de 13,56 MHz) acoplada ao porta-amostra, onde se localiza o substrato, pode-se controlar a energia de bombardeamento da amostra por íons provenientes da região do plasma. O bombardeamento iônico é diretamente proporcional à potência de RF.

Sendo assim, o equipamento ECR-CVD permite combinar processos de deposição ou corrosão, e permite também operar com pressões mais baixas do que as utilizadas em processos de plasma convencionais. Os parâmetros de processo que influenciam nas propriedades físicas e na composição química dos filmes são os gases reagentes, a temperatura do substrato, a pressão e

os fluxos dos gases, as potências de microondas e de RF, o tempo de deposição e outros fatores, como a limpeza das paredes da câmara, que podem gerar impurezas que se incorporam na estrutura do filme, degradando a sua qualidade. Antes de cada deposição, executam-se etapas seqüenciais de limpeza *in-situ* com plasmas de gases reativos, como o SF<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub> e o H<sub>2</sub>, que remove as camadas depositadas nas paredes das câmaras, e de argônio que remove o resíduo. No entanto, os plasmas ECR são isolados do contato com as paredes pelo campo magnético, o que reduz a contaminação por pulverização nas paredes do reator.

### O sistema ECR-CVD



**Figura 3.1:** Esquema representativo do sistema de deposição ECR-CVD.

## 3.3 Etapas para obtenção das amostras

### 3.3.1 Introdução

As etapas para produção de nossas amostras são descritas com mais detalhes a partir do item 3.3.2. As etapas foram executadas como segue:

- a) Limpeza das lâminas de Si, segundo o processo de RCA completo. Nesta etapa é removido o óxido nativo, bem como resíduos orgânicos e metálicos da superfície das lâminas.
- b) Deposição dos filmes de SRSO através do sistema ECR-CVD localizado no Laboratório de Pesquisa de Dispositivos do Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp (LPD/IFGW/Unicamp).
- c) Tratamentos térmicos no forno convencional localizado no Centro de Componentes Semicondutores da Unicamp (CCS/Unicamp). Durante esta etapa são formadas as ns-Si dentro das matrizes de óxido de Si.

Após estas etapas básicas de produção de amostras, foram feitas diversas caracterizações ópticas, estruturais e de composição (elipsometria, PL, FTIR, TEM, RBS). Definidos os melhores parâmetros de produção de amostras, partimos para a fabricação dos capacitores MOS e avaliamos suas propriedades elétricas (C-V).

A fabricação dos capacitores MOS envolve as seguintes etapas:

- i) Limpeza das amostras contendo o SRSO depositado. Neste caso são executados apenas os passos 3 e 4 do processo de limpeza RCA (como descrito no item 3.3.2), pois queremos apenas retirar possíveis resíduos orgânicos e metálicos da superfície das amostras.
- ii) Deposição e cura do fotorresiste usado como máscara para transferência do padrão dos capacitores para as amostras.
- iii) Exposição à luz ultravioleta para polimerização do fotorresiste.
- iv) Revelação do padrão transferido para as amostras através do revelador MIF 300.
- v) Deposição de alumínio (Al) para formação do contato de porta do capacitor.
- vi) Execução do processo de *Liftoff* para suspender e retirar as regiões onde existe fotorresiste e deixar apenas o padrão dos capacitores.
- vii) Deposição de Al para fazer o contato das costas das amostras.

viii) Tratamento térmico de sinterização para eliminação de defeitos de interface metal/óxido e metal/semicondutor (tratamento feito a 450°C em ambiente de gás verde – 95% N<sub>2</sub> + 5% H<sub>2</sub>).

### 3.3.2 Limpeza das amostras

É essencial que antes de qualquer processo de microfabricação se proceda à limpeza das lâminas de Si. Para garantir uma limpeza eficaz, com a menor quantidade possível de impurezas, segue-se um processo chamado limpeza RCA completa, o qual é aplicado às lâminas de Si puras, antes de qualquer processo ser realizado sobre elas. Essa limpeza consiste em mergulhar as lâminas de Si em soluções químicas de acordo com a seguinte seqüência de etapas:

1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4:1) em 80°C por 10 min: esta solução denominada "piranha", utiliza-se para remover principalmente quantidades de compostos orgânicos presentes na superfície das lâminas de silício;

2) HF/H<sub>2</sub>O (1:10) em temperatura ambiente por 10s: nesta etapa de limpeza remove-se o óxido de Si (SiO<sub>2</sub>) nativo na superfície do silício. A reação química do processo é a seguinte:



3) NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (1:1:5) em 80°C por 10 min: nesta etapa removem-se a gordura e os metais do grupo IB e IIIB (Cu, Ag, Zn, Cd);

4) HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (1:1:5) em 80°C por 10 min: nesta etapa dissolvem-se os íons alcalinos e hidróxidos de Fe<sup>+3</sup>, Al<sup>+3</sup> e Mg<sup>+3</sup> das superfícies dos substratos.

Entre uma solução e outra, as lâminas são submetidas a um enxágüe com água deionizada (DI) 18 MΩ.cm por 3min. e depois devem ser deixadas por mais 3 minutos dentro do béquer com água DI. Ao fim da limpeza, a secagem das lâminas é feita com jato de nitrogênio e elas guardadas em recipiente limpo e apropriado para o transporte

Outro tipo de limpeza utilizado é a chamada limpeza orgânica, que consiste na fervura das lâminas por 10 minutos em acetona seguido da fervura por 10 minutos em isopropanol, finalizando o processo com 5 minutos de enxágüe em água DI.

Todos reagentes empregados nos processos de limpeza devem ser de alto grau de pureza (grau CMOS), as soluções devem ser colocadas em béqueres limpos e aquecidos a 80°C em uma placa quente (barquetas e pinças que serão utilizadas também devem estar limpas).

Eventualmente, entre um processo de deposição de SRSO e outro processo subsequente, por exemplo, tratamento térmico ou deposição de fotorresiste, realizamos a limpeza apenas a partir dos passos 3 e 4 da RCA, pois desejamos apenas retirar eventuais resíduos orgânicos e de metais alcalinos presentes.

### 3.3.3 Deposição dos filmes

Para deposição dos nossos filmes utilizamos lâminas de Si de 100 mm tipo *p* e lâminas de 75 mm tipo *n*, todas com orientação (100) e resistividade na faixa de 1-10 Ω.cm. Antes de cada deposição foi sempre feita a limpeza RCA completa dos substratos.

**Tabela 3.1:** Parâmetros de processo utilizados para obtenção dos filmes de SRSO.

Etapa	Amostra	$\Phi_{\text{ox}}$ (sccm)	$\Phi_{(\text{SiH}_4 + \text{Ar})}$ (sccm)	$\Phi_{\text{Ar}}$ (sccm)	$P_{\text{M}}$ (W)	$p_{\text{b}}$ (mTorr)	$t$ (min.)
1 <sup>a</sup> .	P01	1,5	125	5	250	2	10
	P02	2,5	125	5	250	2	10
	P03	3,5	125	5	250	2	10
	P04	4,5	125	5	250	2	10
	P05	5,5	125	5	250	2	10
2 <sup>a</sup> .	S01	1,7	125	5	250	2	10
	S02	1,8	125	5	250	2	10
	S03	1,9	125	5	250	2	10
	S04	2,0	125	5	250	2	10
	S05	2,2	125	5	250	2	10
3 <sup>a</sup> .	A1	1,7	125	5	250	2	10
	A2	1,8	125	5	250	2	10
	A3	1,9	125	5	250	2	10
	A4	2,5	125	5	250	2	10

Onde:

$\Phi_{\text{ox}}$  = fluxo de oxigênio

$\Phi_{(\text{SiH}_4 + \text{Ar})}$  = fluxo da mistura (silana + argônio)

$\Phi_{\text{Ar}}$  = fluxo de argônio

$P_{\text{M}}$  = potência da microonda

$p_{\text{b}}$  = pressão de base

$t$  = tempo

sccm – *standard cubic centimeter per minute*.

Na tabela 3.1 tem-se todos os parâmetros utilizados na deposição de nossos filmes no ECR-CVD, separados por etapas. A temperatura na região de deposição foi sempre mantida por volta de 20°C para todos os processos.

### 3.3.4 Tratamentos térmicos

Como o intuito de formar as ns-Si no interior de nossos filmes de SRSO nós realizamos tratamentos térmicos em um forno convencional do CCS (figura 3.2). Este forno é composto de um tubo de quartzo onde são colocadas as amostras, introduzidas utilizando um suporte também de quartzo. É um forno horizontal composto de 3 regiões de resistências; uma central que define a temperatura de operação e duas externas que servem para aplainar o perfil da temperatura em uma grande extensão do forno. Com esse tipo de aquecimento é possível manter regiões com dezenas de centímetros de comprimento onde as variações de temperatura são bastante pequenas (menores que 1 °C).

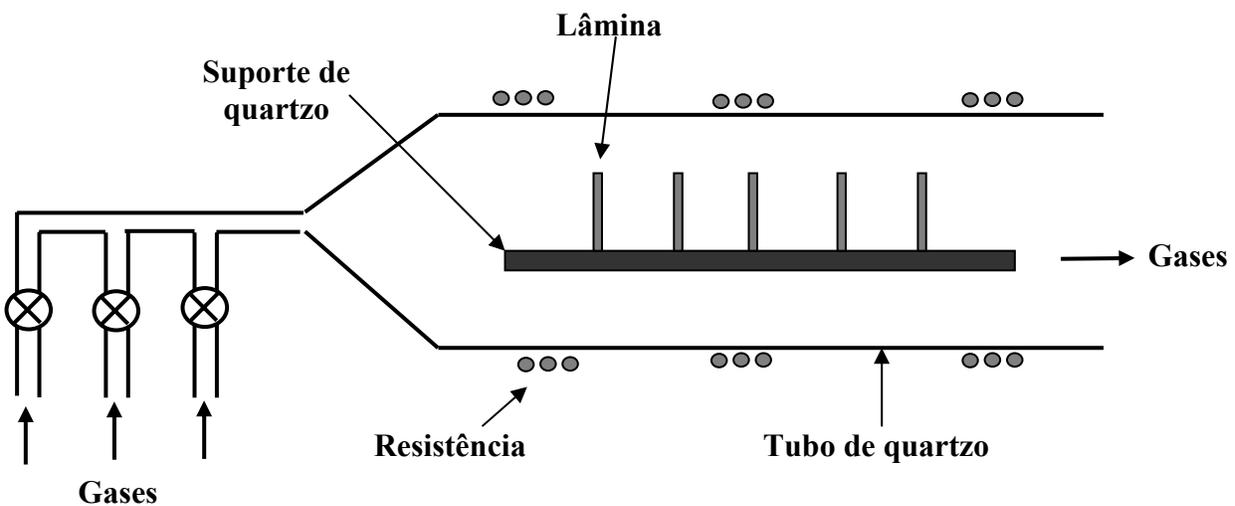
No caso dos tratamentos para obtenção das ns-Si, foi utilizado N<sub>2</sub> como gás inerte durante os tratamentos. Fizemos tratamentos em diversas temperaturas e tempos:

- ✓ 850 °C por 1, 2 e 3 horas
- ✓ 1000 °C por 1, 2 e 3 horas
- ✓ 1100 °C por 1, 2 e 3 horas
- ✓ 1150 °C por 1, 2 e 3 horas.

No entanto, deve-se considerar que para os tratamentos realizados nas duas primeiras temperaturas não devemos esperar obter ns-Si cristalinas (nc-Si) dentro dos SRSO. Na temperatura de 850°C, o excesso de Si dentro dos filmes inicia sua nucleação, porém essa temperatura é muito baixa para promover a mudança de fase dos núcleos de Si formados de amorfos para cristalinos. Somente a partir de 1100°C é esperado que grande parte dos núcleos estejam na fase cristalina [76].

Além desses tratamentos térmicos, fizemos ainda os tratamentos térmicos para sinterização nas amostras em que foi depositado o Al para contato elétrico nos capacitores MOS. Neste caso a temperatura foi de 450 °C por um tempo de 30 minutos. O forno usado para esse tipo de tratamento é idêntico ao forno usado para formar as ns-Si. O processo de sinterização serve para reestruturar as camadas e reduzir os defeitos nas interfaces das estruturas, os quais podem ter sido gerados durante a evaporação de Al. Estes defeitos podem ser cargas superficiais de ligações incompletas nas interfaces. O processo de sinterização utilizado no CCS é o seguinte:

- Forno de sinterização de contatos de Al em temperatura de ~ 450 °C;
- Entrada de barqueta de quartzo com as lâminas no forno em ambiente de gás verde, com fluxo de 1l/min;
- Lâminas são mantidas neste ambiente de por 30 min;
- Saída da barqueta de quartzo com as lâminas do forno em ambiente de gás verde, com fluxo de 1l/min.



**Figura 3.2:** Esquema de um forno térmico convencional do CCS.

## 3.4 Fabricação dos capacitores MOS

### 3.4.1 – Introdução

Após as caracterizações ópticas e estruturais, foram selecionadas amostras que demonstraram a presença de ns-Si para o estudo de suas propriedades elétricas. A motivação deste estudo é que as ns-Si podem atuar como armadilhas de carga e serem usados na fabricação de memórias do tipo memórias não-voláteis de porta flutuante discreta. Para as amostras tratadas a temperaturas de 850 °C e 1000 °C espera-se que núcleos de Si tenham se formado e estejam ainda amorfos, ou seja, para estas temperaturas não esperamos a formação de nc-Si, apenas núcleos amorfos [76,77]. A intenção é estudar a influência da fase nas propriedades de PL e C-V.

Foram fabricados capacitores MOS de geometrias circular e quadrada. A área do contato de porta dos capacitores circulares é igual a  $\sim 3,15 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ , e a dos quadrados igual  $2,5 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ .

Todas as etapas de fabricação dos capacitores MOS estão descritas na subseção seguinte.

### 3.4.2 – Etapas para obtenção dos capacitores

Antes de iniciar o processo de gravação do padrão dos capacitores todas as amostras passaram pelo processo de limpeza para retirada de possíveis resíduos orgânicos e metálicos; para isso utilizamos as etapas 3 e 4 do processo RCA. Para fabricação dos capacitores MOS seguimos uma série de etapas do processo *lift-off*. É importante que o processo de aplicação de fotorresiste seja executado em ambiente controlado (umidade relativa do ar entre 40% e 50%), para que o fotorresiste mantenha suas propriedades e para que tenha uma melhor aderência ao substrato de Si. A seqüência de etapas é como segue:

- a) Limpeza das lâminas para retirada de resíduos
- b) Aplicação sobre a lâmina do fotorresiste AZ5214E com umidade relativa por volta de 50% e temperatura aproximada de 22 °C. Para espalhar o fotorresiste a velocidade do *spinner* foi ajustada para 4000 rpm por 30 segundos.

c) Pré-cura do fotorresiste (para secagem e aderência do fotorresiste sobre a lâmina) numa placa quente com temperatura de 90 °C por 4 minutos.

d) na fotoalinhadora, coloca-se a lâmina sem a máscara. Executa-se a exposição para a luz ultravioleta com intensidade de 9 mW/cm<sup>2</sup> do fotorresiste durante 1 segundo.

e) Pós-cura do fotorresiste numa placa quente com temperatura de 110 °C por 1 minuto e 45 segundos.

f) Coloca-se a máscara na fotoalinhadora e faz-se o ajuste entre a máscara e a lâmina. Exposição de 55 segundos à luz ultravioleta a uma intensidade de 9 mW/cm<sup>2</sup>

g) Revelação do padrão utilizando a solução reveladora H<sub>2</sub>O/MIF300 (1:1).

h) Deposição de Al para formar os contatos elétricos de porta das lâminas.

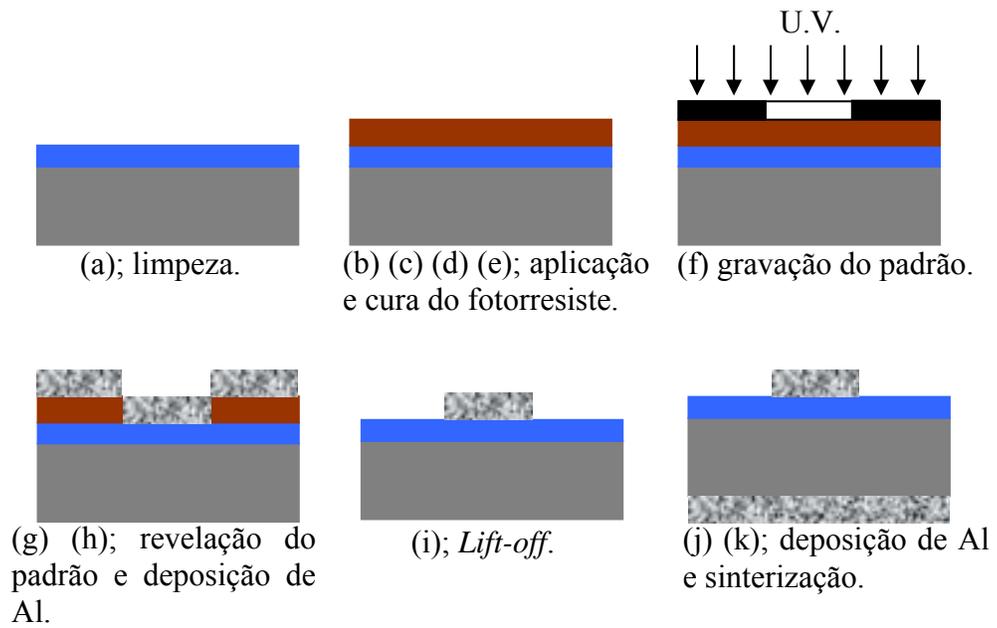
Para formação de contatos metálicos, evapora-se uma camada de Al de 1 µm sobre toda a lâmina. No CCS/Unicamp, executa-se a evaporação introduzindo-se as lâminas em uma câmara de alto-vácuo com um sistema de feixe de elétrons, que é usado para fundir a fonte metálica que se deseja depositar sobre o substrato. Neste caso, a fonte metálica utilizada é de Al com grau de pureza de 99,999%. A pressão de base para iniciar o processo é da ordem de 5x10<sup>-7</sup> Torr, que é obtida através de um sistema de vácuo acoplado que contém duas bombas de vácuo, uma mecânica e uma difusora. Durante a evaporação, a pressão é de aproximadamente 5.10<sup>-5</sup> Torr.

i) *Lift-off*, para retirar o fotorresiste das lâminas.

j) Deposição de Al para formar o contato das costas da lâmina.

k) Finalmente, executa-se o tratamento de sinterização das estruturas MOS (como descrito no item 3.3.4 – tratamentos térmicos).

Na figura 3.3 são apresentadas as principais etapas para fabricação dos capacitores MOS.



**Figura 3.3:** Etapas de fabricação dos capacitores MOS.

## Capítulo 4

### Resultados e discussões

Como exposto no capítulo anterior, foram realizadas três séries de experimentos de deposição no intuito de encontrar a estequiometria adequada dos filmes de SRSO para aplicação como dispositivos ópticos e eletrônicos. Após essas três séries de experimentos, realizamos mais um experimento de deposição com os parâmetros selecionados na intenção de estudar a influência do tempo e da temperatura de tratamento térmico sobre as propriedades ópticas e elétricas de nossas amostras.

Assim, as seções deste capítulo são organizadas de acordo com as séries de deposições realizadas. Cada seção trata das caracterizações realizadas para uma série específica de deposição bem como das análises realizadas. Foram feitas análises de elipsometria, FTIR, PL para todas as séries. Para a terceira série de deposição realizamos também análises de RBS, microscopia eletrônica e C-V. No último experimento de deposição nos concentramos nas características de PL e C-V em função dos parâmetros de tratamento térmico.

#### 4.1 Primeira série de deposições

Como ponto de partida para os nossos experimentos utilizamos os dados obtidos através do trabalho realizado por Biasotto *et al.* [78]. Logo, para o primeiro experimento, realizamos deposições de acordo com os parâmetros de processo mostrados na tabela 4.1. A silana é injetada no sistema diluída em Ar, assim para o fluxo de 125 sccm de  $F_{(SiH_4+Ar)}$  temos apenas 2% de  $SiH_4$  na mistura, ou seja, 2,5 sccm. Deve-se enfatizar que para estes processos estamos no limite inferior da capacidade do sistema ECR-CVD, pois precisávamos obter taxas de deposição muito baixas para obtenção de filmes suficientemente finos para posterior caracterização elétrica das nossas amostras.

**Tabela 4.1:** Parâmetros de processo utilizados no primeiro experimento de deposição de nossos filmes de SRSO.

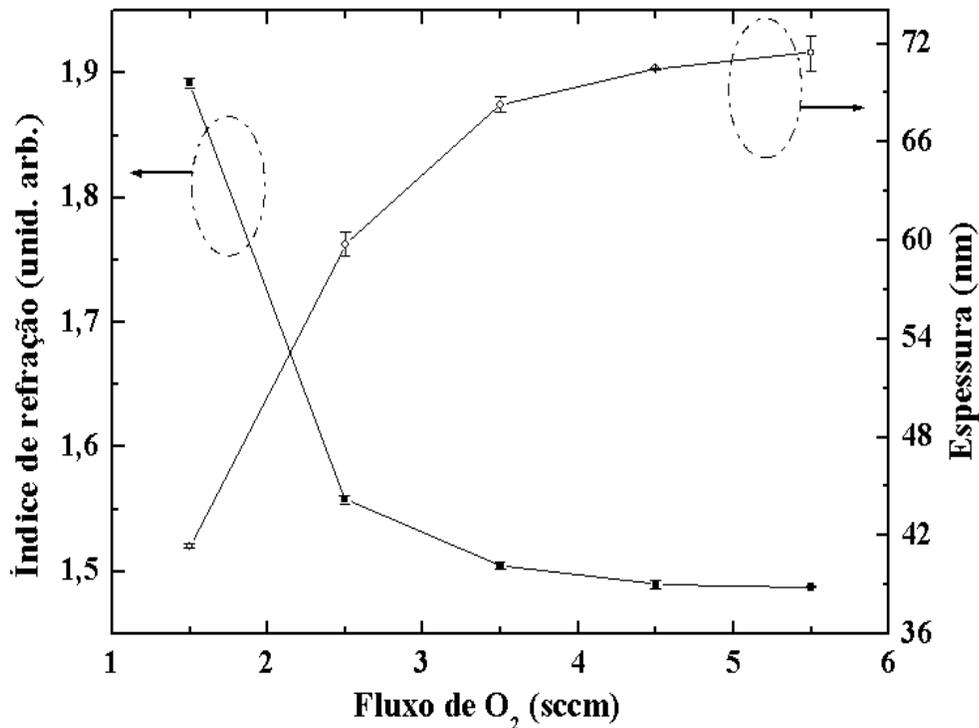
Etapa	Amostra	$\Phi_{O_2}$ (sccm)	$\Phi_{(SiH_4+Ar)}$ (sccm)	$\Phi_{Ar}$ (sccm)	$P_M$ (W)	$p_b$ (mTorr)	t (min.)	Razões de fluxo ( $O_2/SiH_4$ )
1 <sup>a</sup> .	P01	1,5	125	5	250	2	10	0,6
	P02	2,5	125	5	250	2	10	1
	P03	3,5	125	5	250	2	10	1,4
	P04	4,5	125	5	250	2	10	1,8
	P05	5,5	125	5	250	2	10	2,2

### 4.1.1 Elipsometria

Após as deposições realizamos medidas de elipsometria nas nossas amostras para avaliar qualitativamente a concentração de Si nos filmes de SRSO (através dos índices de refração,  $n$ ), bem como a espessura de nossas amostras. As medidas de elipsometria foram realizadas *ex situ* utilizando um elipsômetro Rudolph Auto EL NIR com laser de comprimento de onda fixo de 632,8 nm e ângulo de incidência de  $7^\circ$ . Como padrão foi utilizado um filme de  $SiO_2$  crescido termicamente  $n = 1,46 \pm 0,002$  e espessura de  $113,6 \pm 0,3$  nm. Uma vez que  $n$  depende da concentração de Si nos filmes, as medidas de elipsometria nos dão informações qualitativas a respeito do excesso de Si nos mesmos (maior  $n$  significa maior concentração de Si nos filmes, logo um excesso de Si).

Vê-se pela figura 4.1 abaixo, que a partir do fluxo de 3,5 sccm de  $O_2$  (amostra P03) o índice de refração tende a uma saturação e para os fluxos de 4,5 e 5,5 sccm de  $O_2$  (amostras P04 e P05) os valores saturam em  $\sim 1,48$ . A espessura também tende a saturar em 72 nm, indicando que a partir de 4,5 sccm de  $O_2$  o oxigênio não é mais incorporado ao filme. Veremos mais adiante (por RBS) que a partir de um fluxo de 2,5 sccm de  $O_2$  os filmes já tendem a um  $SiO_2$  estequiométrico. Isso mostra que, além da concentração de Si, a estrutura dos filmes também tem influência sobre  $n$ , visto que a amostra padrão foi um  $SiO_2$  crescido e nossos filmes são depositados.

Assim, a partir dos fluxos de 3,5 sccm de  $O_2$  podemos já de início supor que temos um filme de  $SiO_2$  estequiométrico, enquanto que para fluxos abaixo desse valor podemos então esperar filmes de óxido de silício subestequiométrico, ou seja, filmes de SRSO.



**Figura 4.1:** Índices de refração e espessuras para os filmes de SRSO como-depositados da primeira série de deposição.

### 4.1.2 Espectroscopia de FTIR

Para se obter informações estruturais, composição e as possíveis mudanças de fase em nossas amostras como função dos tratamentos térmicos, realizamos medidas de espectroscopia FTIR nos filmes como-depositados e tratados termicamente. Para esta primeira série e para a segunda, realizamos apenas um tratamento térmico a 1100 °C por uma hora, no intuito de verificar em que região de razão de fluxo podemos encontrar as melhores propriedades ópticas (de PL) para nossas amostras.

As medidas de absorção no infravermelho foram realizadas com um espectrômetro Digilab FTS 2000 na configuração de transmitância (medimos o feixe transmitido através da amostra) dentro de uma faixa espectral de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As medidas foram realizadas em ambiente de  $\text{N}_2$ , em temperatura ambiente. Substrato de silício foi utilizado para se retirar o sinal de *background*, assim a contribuição do substrato usado em nossas amostras

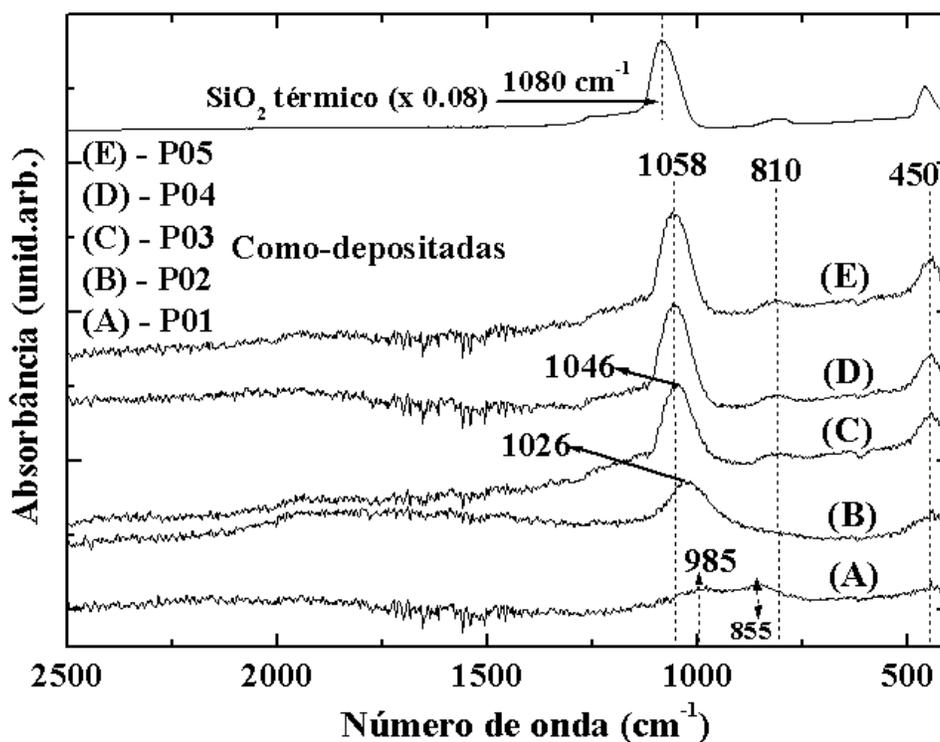
pôde ser subtraída dos espectros. Com isso, pode-se avaliar a evolução estrutural dos filmes e a configuração média das ligações de Si-O.

Sabe-se que o óxido de silício apresenta três picos de vibração da ligação Si-O característicos: o pico *stretching* assimétrico, que ocorre entre 1075 e 1080  $\text{cm}^{-1}$ , o pico *bending*, o qual ocorre em torno de 815  $\text{cm}^{-1}$  e o pico *rocking*, que ocorre em torno de 460  $\text{cm}^{-1}$  [77, 79]. No entanto, o pico que representa a assinatura mais marcante do óxido de Si é o pico *stretching* assimétrico [80] (ao nos referirmos a este pico novamente, o chamaremos apenas por pico *stretching*, omitindo o termo assimétrico, a menos que seja necessário utilizá-lo), assim as análises FTIR de nossos filmes se concentrarão principalmente nesse modo de vibração.

Diversos trabalhos têm sido realizados relacionando a posição do pico *stretching* com o grau de estequiometria  $x$  do óxido  $\text{SiO}_x$ , sendo  $x$  a razão da concentração relativa de Si e oxigênio (variando então entre 0, para Si puro e 2 para o óxido de silício estequiométrico –  $\text{SiO}_2$ ) no filme de óxido de silício [80, 81, 82]. Considera-se que para filmes contendo apenas traços de oxigênio, ou seja, praticamente filmes de Si amorfo contendo oxigênio como dopante, a posição do pico *stretching* é de 940  $\text{cm}^{-1}$  e para filmes de  $\text{SiO}_2$  depositados a posição do mesmo pico é 1075  $\text{cm}^{-1}$ , sendo a variação entre esses dois extremos uma relação linear com a concentração de Si [80]. No entanto, podemos ver por nossos espectros FTIR, figura 4.2, que a estrutura específica do filme deve ter influência na posição do pico *stretching*, pois mesmo para os filmes obtidos a partir de mais altos fluxos de  $\text{O}_2$  (a partir de 4,5 sccm – razões de fluxo de gases,  $\text{O}_2/\text{SiH}_4$ , a partir de 1,8) a posição do pico *stretching* é de apenas 1058  $\text{cm}^{-1}$ , para os filmes como-depositados, e podemos certamente considerar que os filmes P04 e P05 constituem-se em filmes de  $\text{SiO}_2$ , uma vez que além da alta razão de fluxo de gases os índices de refração desses filmes se aproximam muito daquele para os filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente (1,46).

Na figura 4.2 pode-se ver que o pico *stretching* para a amostra P01 se localiza em 985  $\text{cm}^{-1}$ , deslocando-se para 1026  $\text{cm}^{-1}$  para a amostra P02 e para 1046  $\text{cm}^{-1}$  para a amostra P03, alcançando então uma posição final em 1058  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras P04 e P05. O pico *rocking*, aparece na posição 450  $\text{cm}^{-1}$  e cresce em intensidade com o aumento das razões de fluxos e o pico *bending* aparece em 810  $\text{cm}^{-1}$  e só é observável a partir da razão de fluxo de 1,4 (amostra P03). Nenhum sinal relativo à ligação O-H foi observado em nossos espectros. Isso concorda com os resultados de Biasotto et al. [78] que estudaram filmes de óxido de Si depositados no mesmo sistema para aplicações como camadas sacrificiais para obtenção de dispositivos MEMS

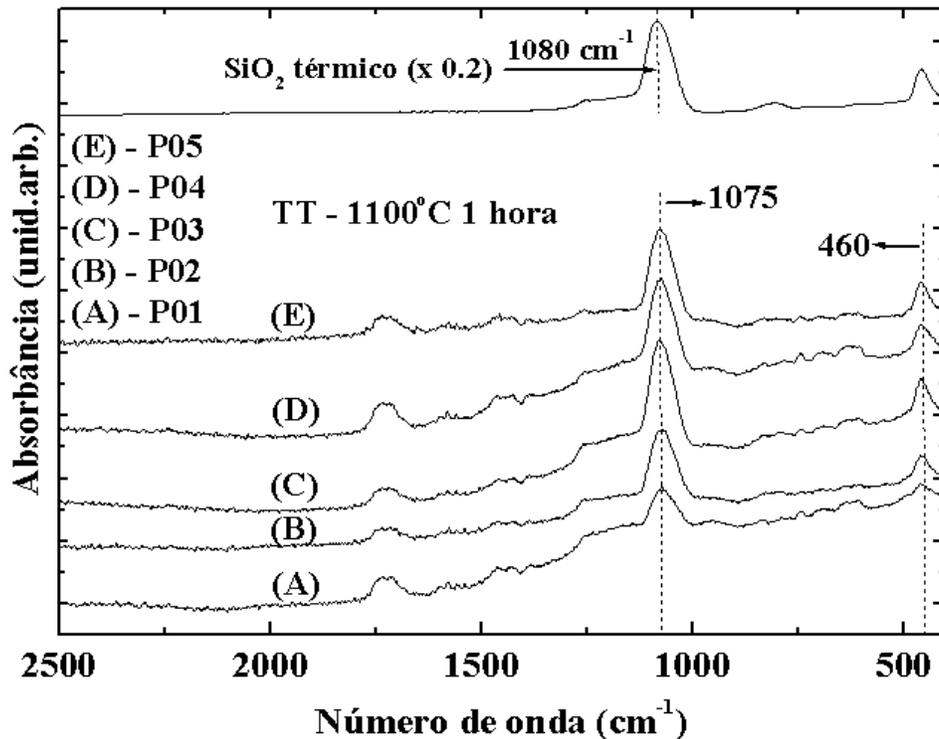
(*Microelectrical Mechanical Systems*). Os resultados desses autores mostram que a densidade de ligações O-H só cresce significativamente para altos fluxos de O<sub>2</sub>, bem maiores que aqueles que temos usado para a obtenção de nossos filmes de SRSO. No entanto, pode-se notar a presença de um pico na posição 855 cm<sup>-1</sup> para a amostra P01; este pico pode estar relacionado ao modo *bending* do Si-H [80, 83] deslocado para frequências mais baixas pelo mesmo motivo que o pico *stretching* do Si-O em amostras com alta concentração de Si, ou seja, devido à baixa concentração de H incorporado no filme. Como comparação, mostramos na figura o espectro para um filme de SiO<sub>2</sub> térmico (crescido) de 50 nm, seu pico *stretching* se localiza em 1080 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 4.2:** Espectros de FTIR para os filmes P01 a P05 como-depositados. Nota-se o deslocamento do pico *stretching* para mais altas frequências para os filmes depositados com mais alto fluxo de O<sub>2</sub>. Filme de SiO<sub>2</sub> térmico também é mostrado, para comparação.

As amostras foram então tratadas a 1100 °C por 1 hora em ambiente de N<sub>2</sub> em um forno convencional (conforme descrito na seção 3.3.4 do capítulo 3), para que pudéssemos verificar as mudanças estruturais em nossas amostras e a possível formação de nanoestruturas de Si. Pode-se ver claramente (figura 4.3) que o pico *stretching* de todas as amostras foi deslocado para a posição 1075 cm<sup>-1</sup>. Esta posição do modo *stretching* está relacionada a filmes de SiO<sub>2</sub> depositados [80, 81, 82]. Assim, podemos supor que os nossos filmes passaram por um processo

de separação de fases após o tratamento térmico realizado e, eventualmente, o crescimento de nanoestruturas de Si se processou dentro do filme (como descrito no capítulo 2). Teríamos então duas fases formadas dentro do filme, uma fase referente ao SiO<sub>2</sub>, formando uma matriz de óxido, e uma fase referente ao Si em excesso dentro do filme. Supomos então que apenas os filmes com baixa razão de fluxos, logo maior excesso de Si, têm maior probabilidade de conter nanoestruturas de Si em seu interior. Para as amostras com altas razões de fluxo, logo baixo ou nenhum excesso de Si, a mudança de posição do pico *stretching* está relacionada apenas a um rearranjo da matriz de óxido e um maior ordenamento da mesma.



**Figura 4.3:** Espectros de FTIR para os filmes P01 a P05 tratados a 1100 °C por 1 hora. O modo *stretching* desloca-se para 1075 cm<sup>-1</sup> para todas as amostras. SiO<sub>2</sub> térmico também é mostrado.

O deslocamento da frequência vibracional para baixas frequências em filmes com excesso de Si é uma manifestação de um efeito de indução no qual o ambiente químico na vizinhança do Si nas ligações Si-O-Si pode promover mudanças na frequência de vibração desta ligação Si-O-Si. Além disso, o alargamento da banda *stretching* é uma manifestação da distribuição estatística dos diferentes arranjos das ligações nos sítios de cada átomo de Si [80].

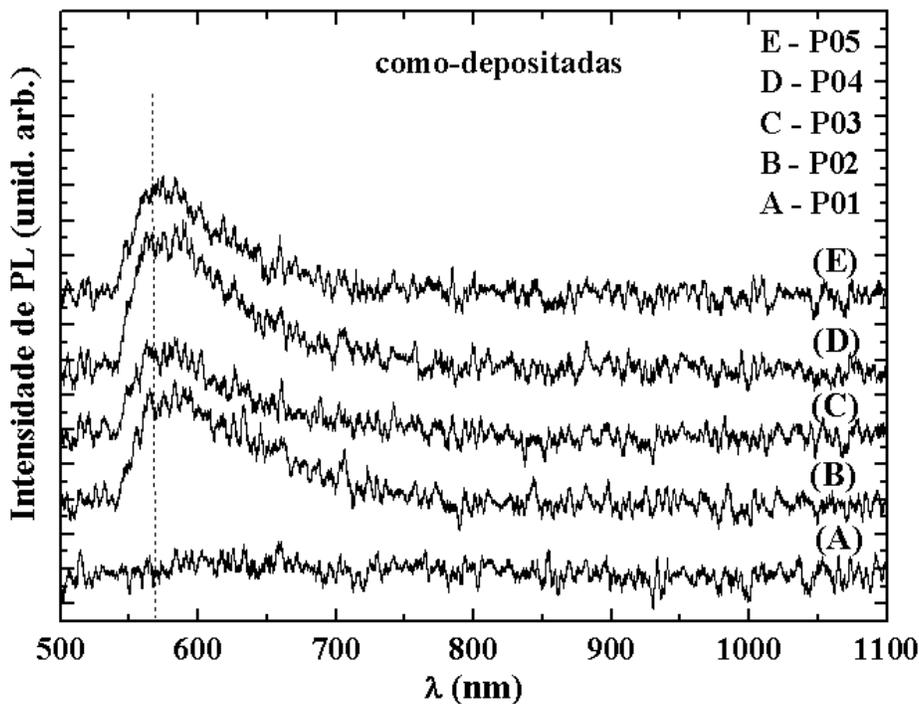
Dessa forma, concluímos que nos filmes sem excesso de Si processa-se um rearranjo das ligações Si-O-Si que passam a apresentar um maior ordenamento e no caso dos filmes com

excesso de Si, estes sofrem separação de fase, de forma que a vizinhança dos átomos de Si da matriz de SiO<sub>2</sub> passa a ser homogênea, ou seja, composta apenas de átomos de oxigênio, e posteriormente ocorre um rearranjo da matriz de óxido. O excesso de Si deve então formar uma fase em separado.

As estruturas que aparecem nos espectros da figura 4.3 acima de 1250 cm<sup>-1</sup> e entre 1000 cm<sup>-1</sup> e 500 cm<sup>-1</sup> são artefatos de medida e não características do filme.

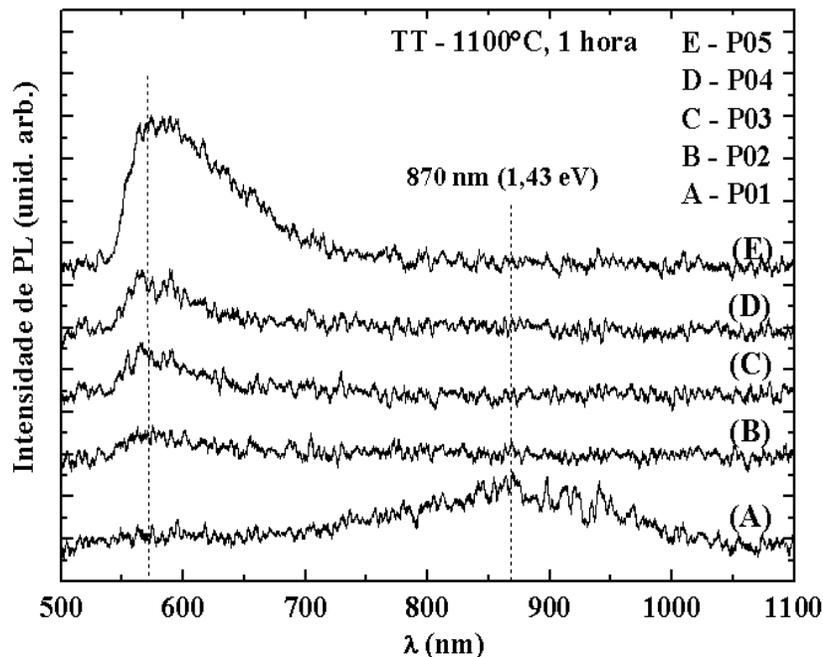
### 4.1.3 Fotoluminescência

Passamos então à investigação das propriedades de PL dos nossos filmes da primeira série de deposição. Para as medidas de PL usamos um sistema padrão composto de um laser de Ar como fonte de excitação (foi utilizada a linha de 514 nm) e a detecção foi feita por um espectrógrafo Spex de 0,5 m com uma CCD resfriada por nitrogênio líquido. Utilizamos um filtro de 550 nm para cortar a influência do laser acima dessa região. Um sistema de lentes foi usado para focalizar o laser sobre as amostras e a potência do laser sobre as amostras foi de ~100 mW. Os dados foram coletados via computador.



**Figura 4.4:** PL das amostras como-depositadas. Nota-se a presença de emissão típica de defeitos para as amostras P02 a P05.

Na figura 4.4 temos os espectros de PL para as amostras como-depositadas, podemos notar que a amostra P01 não apresenta nenhuma emissão na faixa estudada, de 550 a 1100 nm. No entanto, para as amostras P02 a P05 pode-se observar uma banda que tem um centro em comprimentos de onda abaixo de 550 nm. Observa-se que, como usamos um laser de Ar para as nossas medidas, e, para eliminar a influência deste na região de nosso interesse, tivemos que usar um filtro de 550 nm, que corta sinais abaixo deste comprimento de onda. Assim, não é possível precisar a posição exata do pico da banda observada para as amostras P02 a P05. Nota-se, porém, pela forma da curva, que este pico deve estar em comprimentos de onda abaixo de 550 nm. Nota-se também que esta banda se estende até comprimentos de onda entre 650 e 700 nm. Nessa região se encontram os comprimentos de onda de emissão de diversos defeitos característicos de camadas de óxido de Si, como discutido no capítulo 2. Supomos então, que para as amostras P02 a P05, as quais apresentam menor concentração de Si (maior concentração de oxigênio), a banda observada deriva de centros luminescentes típicos do SiO<sub>2</sub>, como NBOHC, ODC, os quais podem ocorrer dentro da região de ~ 450 a 650 nm (2,7 a 1,9 eV) [4, 5]. Como estes centros estão diretamente relacionados à presença de oxigênio no material, podíamos já esperar que em filmes com baixa concentração de oxigênio eles não fossem aparecer, como é o caso da amostra P01 que não apresentou nenhum sinal de PL antes de tratamento térmico.



**Figura 4.5:** PL das amostras tratadas a 1100 °C por 1h. Banda centrada em ~ 870 nm pode ser associada à formação de ns-Si no interior da matriz de óxido de Si.

Na figura 4.5 temos os espectros de PL das amostras após o tratamento a 1100 °C por 1 hora. Nota-se agora que a amostra P01 apresenta uma fraca PL com pico em torno de 870 nm (1,43 eV). A emissão nesta região tem sido extensamente relacionada à presença de ns-Si dentro da matriz de óxido de Si [6, 7, 8]. Ainda na figura 4.5 pode-se observar o aumento da intensidade da banda típica de defeitos para a amostra P05, enquanto que para as amostras P02 a P04 a intensidade da mesma banda diminuiu. Assim, a alta concentração de oxigênio na amostra P05 parece ter favorecido o surgimento de novos centros luminescentes relacionados a defeitos, através, possivelmente, de precursores do tipo  $\equiv Si-O-O-Si \equiv$  e/ou  $\equiv Si-O-H$ , como discutido no capítulo 2.

Assim, podemos então concluir neste ponto que os nossos filmes, submetidos a tratamentos térmicos, sofrem rearranjos estruturais e, no caso de um excesso adequado de Si no filme, ns-Si podem estar se formando. A região de razão de fluxo em que ocorre a formação de ns-Si deve estar localizada entre  $O_2/SiH_4 = 0,6$  e  $O_2/SiH_4 = 1$ . Assim, passamos para a nossa segunda série de deposições no intuito de otimizar as propriedades de PL de nossos filmes de SRSO.

## 4.2 Segunda série de deposições

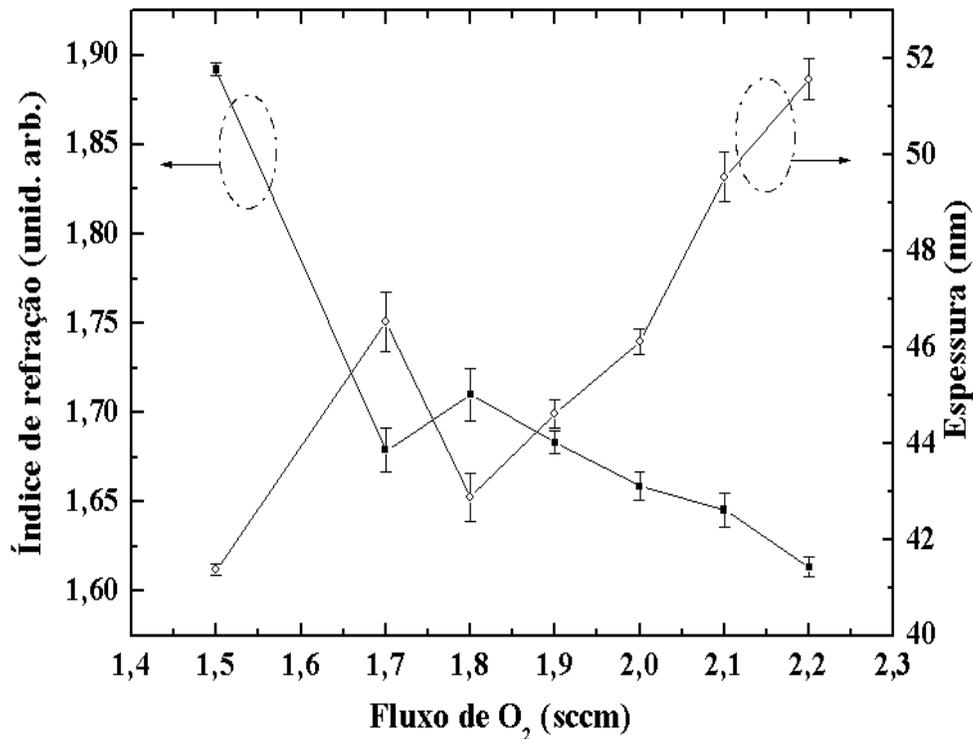
Para esta segunda série de deposições os parâmetros de processo são como mostrados na tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Parâmetros de processo utilizados no segundo experimento de deposição de nossos filmes de SRSO.

Etapa	Amostra	$\Phi_{Ox}$ (sccm)	$\Phi_{(SiH_4 + Ar)}$ (sccm)	$\Phi_{Ar}$ (sccm)	$P_M$ (W)	$P_b$ (mTorr)	t (min.)	Razões de fluxo ( $O_2/SiH_4$ )
2 <sup>a</sup> .	S01	1,7	125	5	250	2	10	0,68
	S02	1,8	125	5	250	2	10	0,72
	S03	1,9	125	5	250	2	10	0,76
	S04	2,0	125	5	250	2	10	0,8
	S05	2,2	125	5	250	2	10	0,88

## 4.2.1 Elipsometria

Na mesma intenção de fazer uma avaliação da espessura e do índice de refração de nossos filmes como depositados, realizamos novamente as medidas de elipsometria nas mesmas condições que foram usadas no experimento da primeira série de deposição.



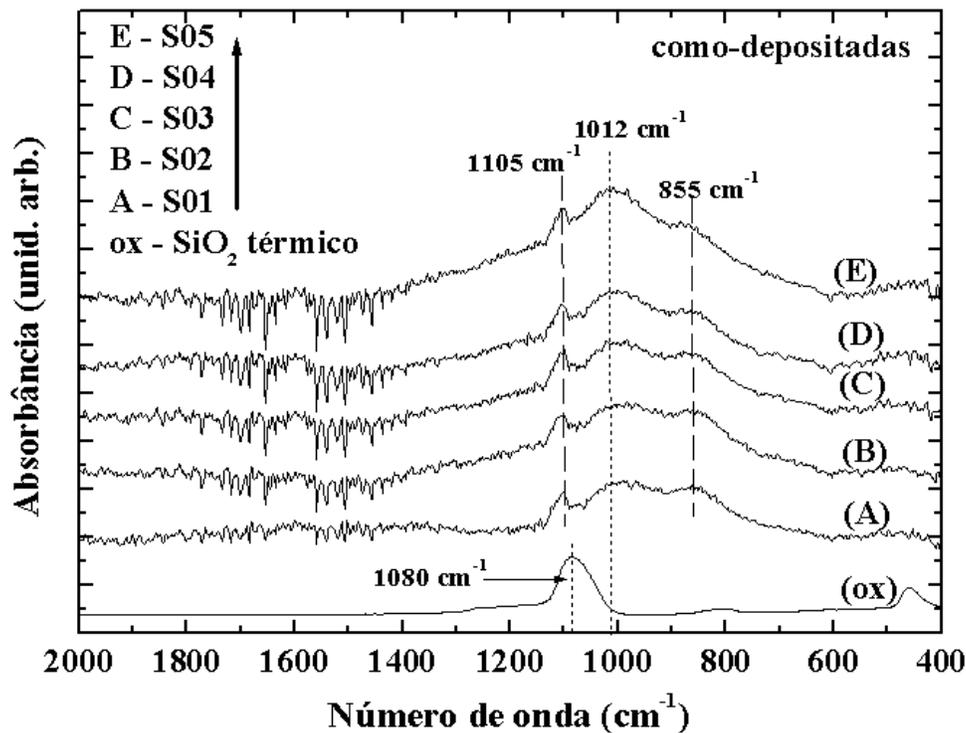
**Figura 4.6:** Índices de refração e espessuras para os filmes de SRSO como-depositados da segunda série de deposição.

Nota-se, pela figura 4.6 que, excetuando a amostra S01, as relações entre índice de refração x fluxo de O<sub>2</sub> e espessura x fluxo de O<sub>2</sub> são praticamente lineares na faixa 1,8 - 2,2 sccm de fluxos de O<sub>2</sub> depositados. Acrescentando o ponto (1,5; 1,89) da série anterior ao gráfico, percebe-se que os valores para S01 estão fora da curva. Esperava-se que o índice de refração da amostra S01 fosse maior que o da amostra S02, e que sua espessura também seguisse a relação linear e fosse menor que a espessura de S02. No entanto, vemos que o índice de refração de S01 é praticamente o mesmo que aquele da amostra S03, no entanto a sua espessura é um pouco maior. Considerando que o índice de refração tem relação com a composição e concentração de componentes de um material, supomos que a concentração de Si na amostra S01 é

aproximadamente a mesma da amostra S03. Devemos observar que não podemos considerar essa discrepância em relação ao que se esperava para a amostra S01 como um erro estatístico inerente ao processo de deposição. Esta discrepância parece estar mais relacionada com alguma instabilidade no sistema de deposição, uma vez que a maior parte das amostras segue uma relação linear bastante coerente.

## 4.2.2 Espectroscopia de FTIR

A figura 4.7 mostra os espectros de FTIR para as amostras da segunda série como-depositadas. As condições de medida são as mesmas usadas na série anterior.

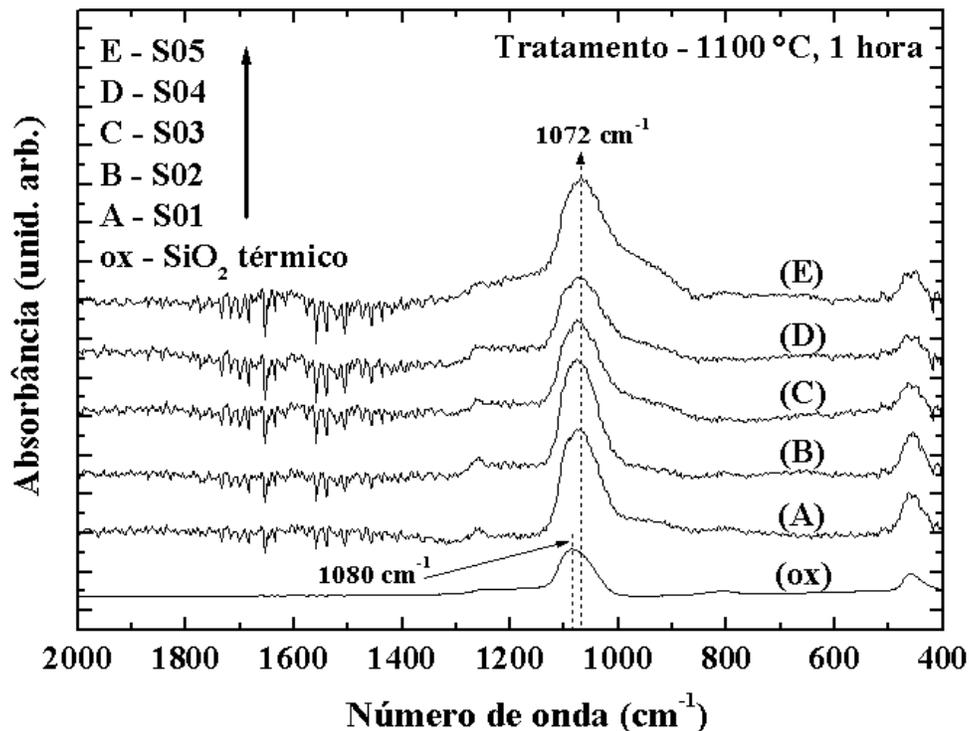


**Figura 4.7:** Espectros de FTIR para os filmes S01 a S05 como-depositados. O pico *stretching* difere levemente entre as amostras S01 e S05.

Dessa vez nota-se apenas um pequeno desvio na posição do pico *stretching* entre as amostras S01 e S05, o que era de se esperar visto que agora a região de razão de fluxo foi bastante reduzida. Os picos *stretching* são bastante largos, o que evidencia uma alta dispersão nas energias de ligação Si-O e alta desordem na estrutura do filme. Nota-se também que a banda

*bending* para Si-H sofre uma redução relativa quando se aumenta a razão de fluxo. O pico na posição  $1105\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao modo *stretching* simétrico [80], e está presente em todas as amostras (mesmo nas amostras da primeira série, como um ombro em frequências acima daquelas do pico *stretching* assimétrico). Para estes espectros foi retirada uma linha de base do tipo *Spline*, para melhor evidenciar os picos presentes.

A figura 4.8 mostra os espectros das amostras S01 a S05 após um tratamento térmico de 1 hora a  $1100\text{ °C}$ . Novamente nota-se que os filmes passaram por uma reestruturação e, eventualmente, separação de fase, dependendo da concentração de Si no filme. O modo *rocking* torna-se evidente em aproximadamente  $460\text{ cm}^{-1}$  e o modo *bending* começa a aparecer fracamente em aproximadamente  $800\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.8:** Espectros de FTIR para os filmes S01 a S05 tratados termicamente a  $1100\text{ °C}$  por 1 hora.

O ombro que se estende até aproximadamente  $1250\text{ cm}^{-1}$ , chamado de modo *stretching* simétrico, está relacionado com o movimento em fase do bloco básico  $\text{SiO}_{4/2}$  que forma a rede atômica do  $\text{SiO}_2$ . Este modo é mais evidente para o  $\text{SiO}_2$  tendo os quatro átomos de oxigênio

ligados ao Si. Reduzindo a estequiometria do óxido de silício, ou se o mesmo torna-se muito desordenado a distinção entre o modo *stretching* simétrico e anti-simétrico tende a desaparecer, devido a considerações de simetria [80]. Isto pode ser observado quando comparamos os espectros antes e depois do tratamento térmico. O que se torna mais um argumento em favor dos processos de separação de fase e rearranjo da estrutura dos filmes de SRSO.

### 4.2.3 Fotoluminescência

A PL das amostras como-depositadas da segunda série, figura 4.9, mostra semelhanças com a PL das amostras da primeira série. A principal diferença é que a banda com centro em comprimento de onda abaixo de 550 nm, discutida anteriormente, no presente caso se estende além de 700 nm para as amostras S01 a S03. O que parece ter relação com um processo inicial de formação de núcleos de silício como discutidos por Roushdey et al. [82]. A linha pontilhada no gráfico é apenas um guia para a visão, pois a posição de pico da banda não é definida.

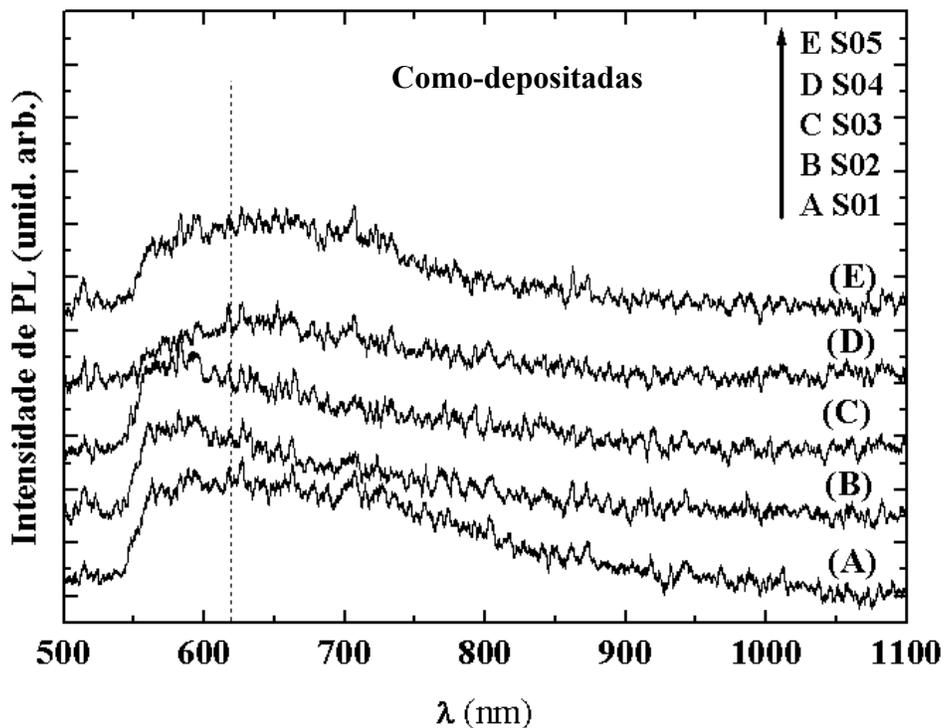


Figura 4.9: PL das amostras como-depositadas S01 a S05.

De toda forma, apenas após o tratamento térmico as amostras mostram características típicas de transições radiativas de ns-Si, como se pode ver pela figura 4.10. As amostras S04 e S05, que foram depositadas com as maiores razões de fluxo, apresentam apenas uma fraca PL centrada em aproximadamente 745 nm. No entanto, as amostras S01 a S03 apresentam PL já bastante evidente com centros entre 800 e 845 nm. Como discutido no capítulo 2, os efeitos de confinamento quântico provocam alargamento dos níveis de energia discretos das ns-Si, assim ns-Si emitirão luz em comprimentos de onda menores (em relação ao Si *bulk*), depois de excitados por uma fonte luminosa, por exemplo. Assim, notamos na figura, que concentrações maiores de Si levam a um *redshift* do centro da banda de PL, o que deve estar relacionado com um maior tamanho médio das partículas em amostras com maior concentração de Si. Nota-se também na figura que a amostra S01 tem o centro da banda na mesma posição que a amostra S03, sendo que o esperado é que S01 tivesse centro em comprimentos de onda maiores que aqueles para S02. No entanto, como vimos pelas medidas de elipsometria, a concentração de Si na amostra S01 deve ser próxima daquela para S03, o que é coerente com os resultados de PL. A amostra S02 apresenta um *redshift* em relação a S01 e S03, o que era esperado uma vez que S02 tem maior concentração de Si.

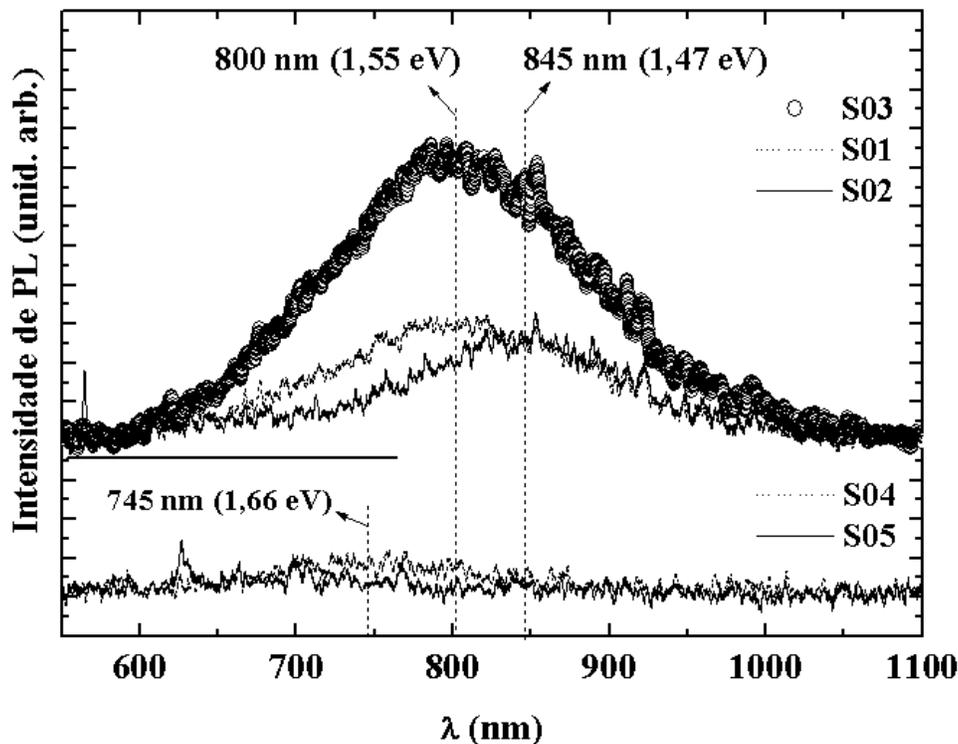


Figura 4.10: PL das amostras S01 a S05 tratadas a 1100 °C por 1 h.

Assim, chegamos a um ponto em que podemos dizer que encontramos a melhor razão de fluxo a ser usada em nosso sistema para otimizar as propriedades de emissão fotoluminescente dos nossos filmes de SRSO. Deve-se acrescentar que em nosso sistema não é possível efetuar deposições com fluxos parciais menores que 1 sccm. Logo, realmente chegamos ao ponto final na escolha da melhor estequiometria para nossos filmes. A amostra S03, depositada com razão de fluxo 0,76, como consta na tabela 4.2, é a melhor opção para se obter filmes com alta emissão fotoluminescente.

### 4.3 Terceira série de deposições

Uma vez encontrada a estequiometria ideal para nossas amostras, no sentido de otimizar as propriedades de emissão fotoluminescente, nós realizamos uma terceira série de deposição para avaliar as propriedades ópticas e estruturais de nossas amostras em função do tempo de tratamento térmico. Também foram estudadas características elétricas (C-V) em algumas das amostras, para avaliar a potencialidade de aplicação dos nossos filmes como dispositivos nanoeletrônicos. Para isso realizamos as deposições com os parâmetros mostrados na tabela 4.3. Para esta série utilizamos uma temperatura de tratamento térmico igual àquela usada nas séries de deposição anteriores. Porém, para esta série as amostras foram tratadas em três diferentes tempos: 1 hora, 2 horas e 3 horas.

**Tabela 4.3:** Parâmetros de processo utilizados no terceiro experimento de deposição de nossos filmes de SRSO.

Etapa	Amostra	$\Phi_{\text{ox}}$ (sccm)	$\Phi_{(\text{SiH}_4 + \text{Ar})}$ (sccm)	$\Phi_{\text{Ar}}$ (sccm)	$P_{\text{M}}$ (W)	$P_{\text{b}}$ (mTorr)	t (min.)	Razões de fluxo ( $\text{O}_2/\text{SiH}_4$ )
3 <sup>a</sup> .	A1	1,7	125	5	250	2	10	0,68
	A2	1,8	125	5	250	2	10	0,72
	A3	1,9	125	5	250	2	10	0,76
	A4	2,5	125	5	250	2	10	1

### 4.3.1 Elipsometria

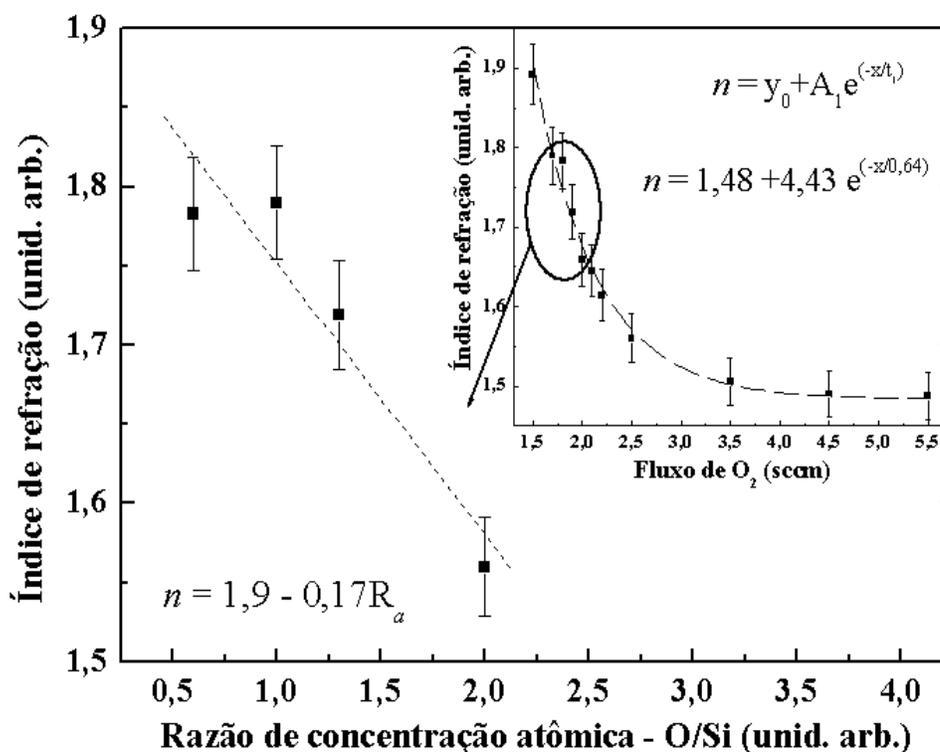
A tabela 4.4 resume os dados de elipsometria medidos para os filmes como-depositados e tratados termicamente em diferentes tempos. Observa-se que todas as amostras apresentam um comportamento similar, ou seja, com o aumento do tempo de tratamento térmico os índices de refração tendem a diminuir. As espessuras decrescem depois de 1 hora de tratamento, crescem levemente depois de 2 horas e voltam a cair, dessa vez para o menor valor, depois de 3 horas de tratamento. Este comportamento sugere que a estrutura dos filmes continua evoluindo mesmo depois de 1 hora de tratamento térmico. Pode-se observar que este efeito é maior para amostras com maior concentração de Si (informação combinada com os dados de RBS – tabelas 4.6). Como reportado por Fazio et al. [84], depois de 1 hora de tratamento térmico a 1100 °C a separação de fases Si e SiO<sub>2</sub> está quase completa, sendo que parte do Si encontra-se cristalino, na forma de nc-Si e a matriz é praticamente um SiO<sub>2</sub> estequiométrico. Contudo, ainda resta muita fase amorfa de Si dentro do filme de SRSO, na forma de nanoestruturas amorfas de Si. Assim, vemos que uma lenta reestruturação dos filmes deve estar ainda ocorrendo para tempos de tratamento térmico acima de 1 hora; possivelmente uma mudança de fase cristalina das ns-Si seja um dos componentes responsáveis pelas pequenas mudanças que ocorrem na estrutura dos filmes para tempos de tratamento superiores a 1 hora.

Na figura 4.11 pode-se ver as curvas de índice de refração como função da razão de concentração atômica nos filmes (informação obtida dos dados de espectroscopia RBS) e, no detalhe, uma curva relativa aos dados de elipsometria obtidos em todas as 3 séries de deposição; os dados são de amostras como-depositadas. Nota-se um excelente ajuste exponencial entre o índice de refração e o fluxo de O<sub>2</sub>. Dentro da pequena faixa de razões de fluxo desta terceira série podemos observar que a relação entre razão de concentração O/Si e índice de refração é linear, admitindo-se um erro de 5% nos valores de índice de refração. Este é um erro superestimado, visto que, como ocorreu na segunda série de deposições, a discrepância encontra-se em apenas uma amostra (para esta série, na amostra A2 que apresenta um índice de refração e concentração de Si maiores que o esperado para a razão de fluxo usada para sua deposição). Consideramos novamente que esta discrepância se deve a alguma instabilidade no equipamento ECR-CVD no momento da deposição. Estatisticamente, podemos considerar que o processo ECR-CVD é muito

bom e leva a resultados reprodutíveis, visto a curva de dependência índice de refração x fluxo de O<sub>2</sub>. Dessa forma, nos foi possível ajustar equações empíricas para os processos de deposição de SRSO realizados no nosso sistema, dentro da faixa de parâmetros de processo que utilizamos e admitindo uma tolerância de 5% no valor do índice de refração (ou de concentração de Si no filme). Temos  $n = 1,48 + 4,43e^{\frac{-f_{ox}}{0,64}}$  para a relação entre índice de refração e fluxo de O<sub>2</sub> (sendo  $f_{ox}$  o fluxo de O<sub>2</sub>, em sccm) e  $n = 1,9 - 0,17R_a$  para a relação entre índice de refração e razão atômica ( $R_a$  – razão atômica).

**Tabela 4.4:** Características das amostras (a) como-depositadas e depois dos tratamentos térmicos a 1100° por (b) 1, (c) 2 e (d) 3 horas.

Amostra	Fluxo de O <sub>2</sub> (sccm)	Índice de refração <sup>(a)</sup>	Espessura <sup>(a)</sup> (nm)	Taxa de deposição (nm/min.)	Índice de refração	Espessura (nm)
A1	1.7	1.79	41.67	4.167	1.784 <sup>(b)</sup>	33.35 <sup>(b)</sup>
					1.7969 <sup>(c)</sup>	35.3 <sup>(c)</sup>
					1.735 <sup>(d)</sup>	32.0 <sup>(d)</sup>
A2	1.8	1.783	41.69	4.169	1.825 <sup>(b)</sup>	32.4 <sup>(b)</sup>
					1.763 <sup>(c)</sup>	34.25 <sup>(c)</sup>
					1.732 <sup>(d)</sup>	32.35 <sup>(d)</sup>
A3	1.9	1.719	44.6	4.46	1.730 <sup>(b)</sup>	34.85 <sup>(b)</sup>
					1.722 <sup>(c)</sup>	37.6 <sup>(c)</sup>
					1.687 <sup>(d)</sup>	34.95 <sup>(d)</sup>
A4	2.5	1.56	54.9	5.49	1.568 <sup>(b)</sup>	48.65 <sup>(b)</sup>
					1.543 <sup>(c)</sup>	51.95 <sup>(c)</sup>
					1.547 <sup>(d)</sup>	46.95 <sup>(d)</sup>



**Figura 4.11:** Índice de refração como função da razão atômica (O/Si). No detalhe, índice de refração como função do fluxo de O<sub>2</sub> e indicação da faixa de parâmetros de processo selecionada nesta terceira série de deposições.

### 4.3.2 Espectroscopia FTIR

Os espectros de FTIR para as amostras como-depositadas e tratadas a 1100 °C por 3 horas são mostrados na figura 4.13. Os dados de posição de pico do modo *stretching* e largura de banda (também para o modo *stretching*) para as amostras tratadas por 1 hora, 2 horas e 3 horas, são mostrados na tabela 4.4. Os dados de FWHM desta tabela estão também na figura 4.12.

**Tabela 4.4:** Valores característicos para o modo *stretching* para amostras tratadas durante diferentes tempos a 1100 °C. Os valores entre parênteses referem-se à posição de pico do modo *stretching*.

Amostra	FWHM – como depos. (cm <sup>-1</sup> )	FWHM – 1h (cm <sup>-1</sup> )	FWHM – 2h (cm <sup>-1</sup> )	FWHM – 3h (cm <sup>-1</sup> )
SiO <sub>2</sub>	72,36	–	–	–
A1	94,6 (1016)	75,2 (1070)	73,4 (1070)	68,0 (1075)
A2	99,4 (1016)	78,3 (1062)	71,0 (1075)	67,0 (1075)
A3	98,5 (1015)	60,3 (1068)	65,0 (1071)	69,4 (1075)
A4	103 (1021)	76,7 (1068)	72,0 (1071)	68,0 (1075)

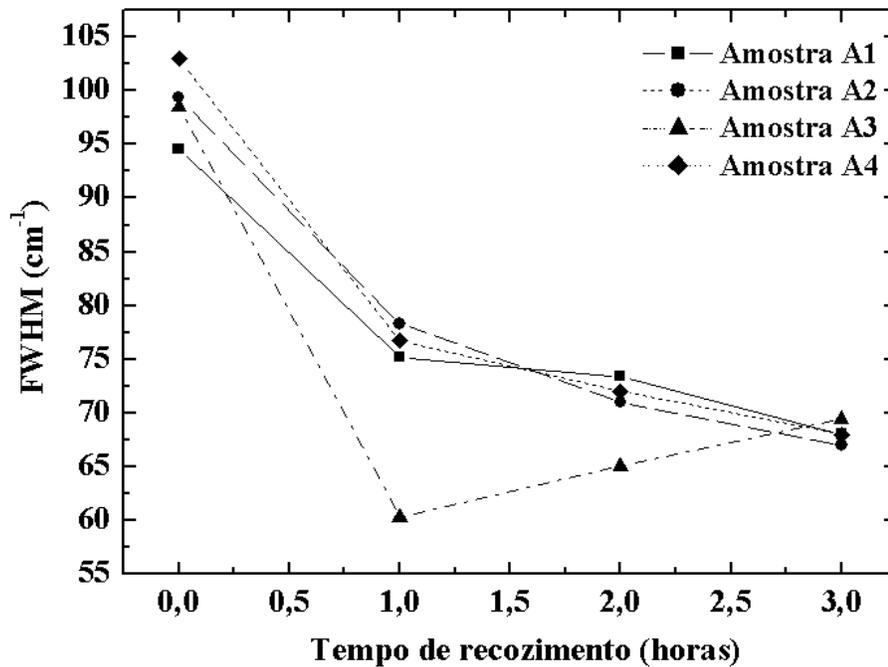


Figura 4.12: Dados de FWHM como função do tempo de recozimento para as amostras da terceira série de deposição. A temperatura de recozimento foi mantida em 1100 °C.

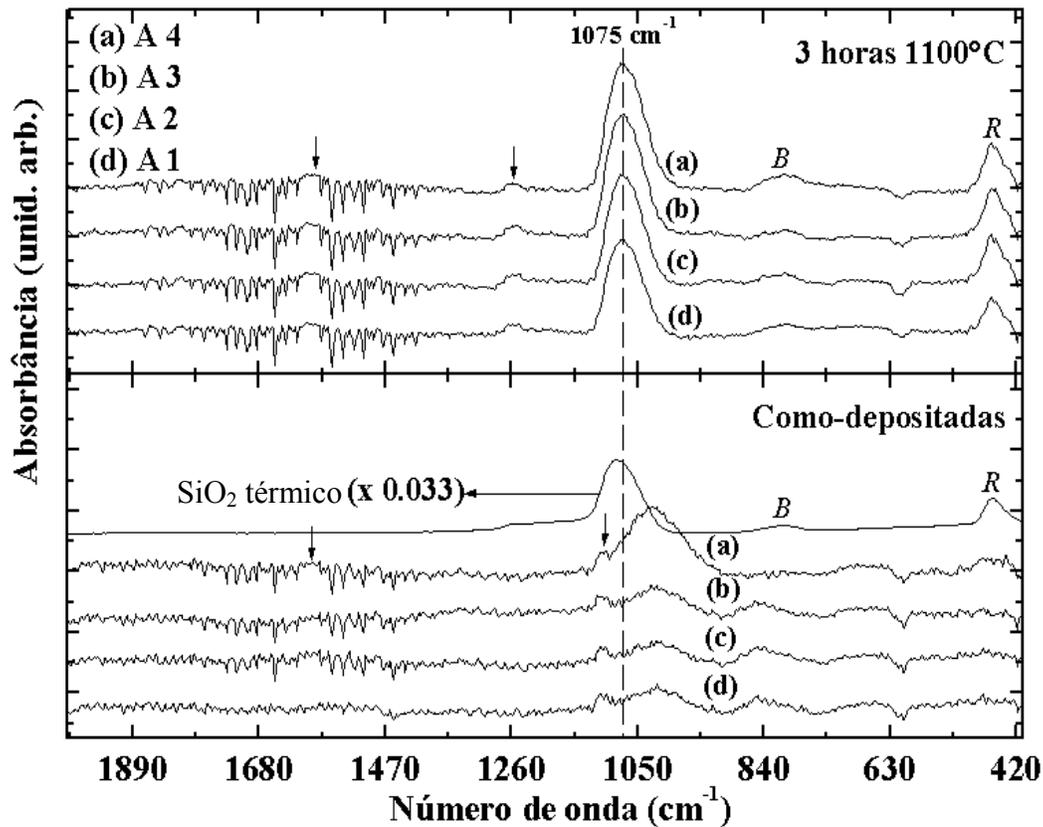


Figura 4.13: Espectros de FTIR para as amostras da terceira série de deposição como-depositadas e tratadas a 1100 °C por 3 horas.

É interessante notar pela tabela 4.4 e pelo gráfico 4.12, que antes dos tratamentos térmicos os valores de FWHM e posição de pico *stretching* são aproximadamente os mesmos para as amostras A1 a A3. Ao fim de três horas de tratamento térmico, todas as amostras (A1 a A4) apresentam praticamente a mesma largura e posição de pico *stretching*, ainda que para a amostra A3 o caminho tenha sido diferente. Esta amostra exibiu inicialmente valor baixo de FWHM e depois este cresceu para valor equivalente aos das outras amostras. Para o restante das amostras a variação no valor de FWHM foi sempre decrescente, como mostra a figura 4.12.

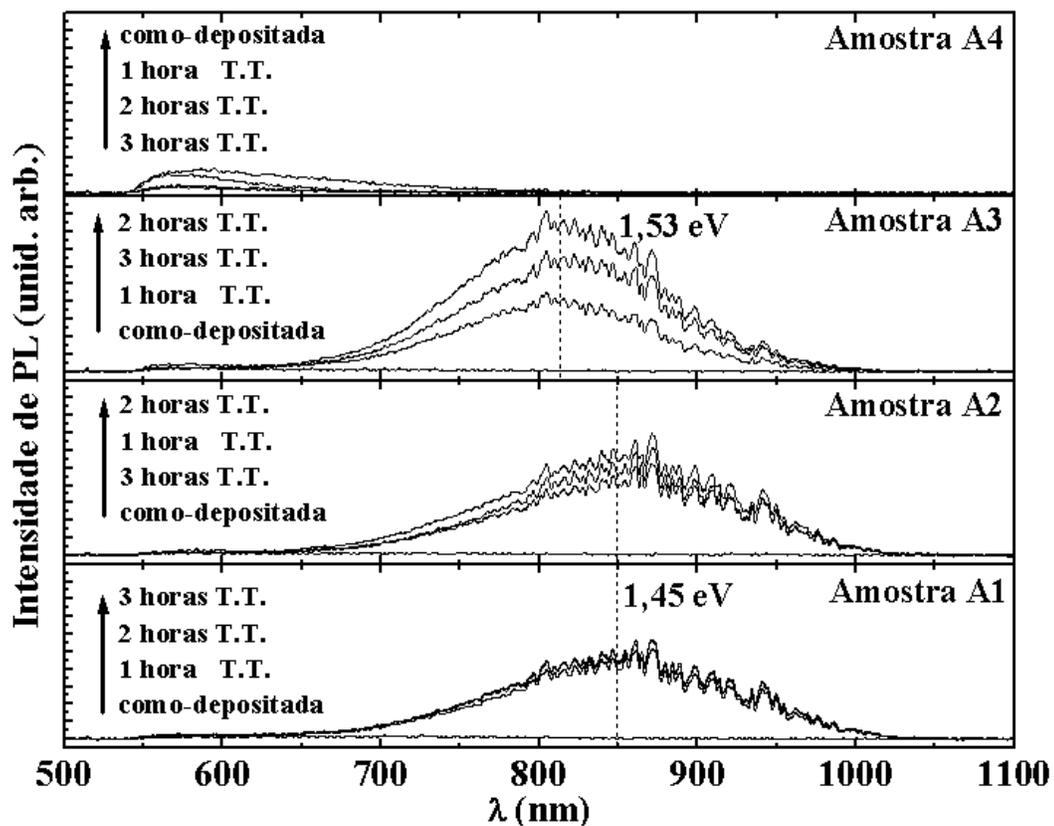
Nos espectros de FTIR estão presentes as mesmas características já discutidas para as duas séries de deposição anteriores. Nota-se a presença dos picos *bending* de Si-H nas amostras A1 a A3 como-depositadas, o pico de *stretching* simétrico (indicado pela seta em  $\sim 1105\text{ cm}^{-1}$ ) muito próximo ao pico de *stretching* anti-simétrico (o qual tem as posições informadas na tabela 4.4). Nota-se os picos Si-O *bending* e *rocking* (indicados por *B* e *R*, respectivamente). A seta na posição  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de água. Este modo de vibração de água presente no espectro refere-se a uma pequena quantidade de vapor d'água presente no ambiente da câmara de medida. Após o tratamento térmico nota-se uma muito maior distinção entre os modos *stretching* simétrico (o qual tem a borda indicada pela seta em  $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ ) e anti-simétrico, como discutido anteriormente. A posição final do modo *stretching* é  $1075\text{ cm}^{-1}$ , o que indica uma completa separação das fases e/ou reestruturação da matriz de óxido. Um espectro FTIR de um filme de SiO<sub>2</sub> térmico úmido é também mostrado para efeito de comparação; nota-se que seu pico *stretching* se encontra em frequência mais alta que para os filmes depositados ( $1080\text{ cm}^{-1}$ ).

### 4.3.3 Fotoluminescência

Mais uma vez, nós usamos condições de medida semelhantes às usadas anteriormente para medirmos a PL das amostras desta terceira série.

A figura 4.14 mostra os espectros de PL para todas as amostras, como-depositadas e tratadas nos três tempos. Nota-se um desvio para mais baixo comprimento de onda para a amostra A3 em relação às amostras A1 e A2. Isto já era de se esperar se consideramos que a PL tem origem em ns-Si. A menor concentração de Si na amostra A3 leva a um menor tamanho médio das ns-Si e conseqüentemente a um *blue-shift* do pico de PL. Pode-se também notar que a

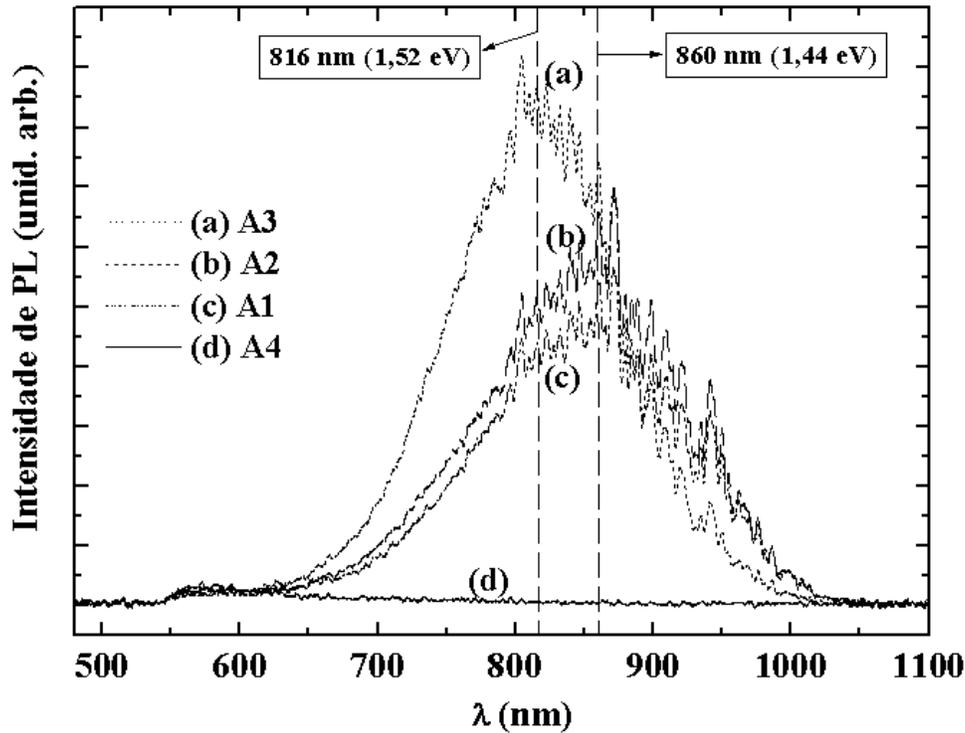
variação de intensidade para as amostras A1 e A2, como função do tempo de tratamento térmico, não é muito sensível, enquanto que para a amostra A3 a variação já é bastante significativa. Para 2 horas de recozimento a amostra A3 apresentou a maior intensidade. Para a amostra A4 nenhuma banda de PL relativa à presença de ns-Si foi observada, nota-se apenas a banda de fraca intensidade em baixos comprimentos de onda, que pode estar associada aos defeitos da matriz de óxido. Na realidade, esta banda está presente em todas as amostras, como pode ser visto mais facilmente na figura 4.15; sua intensidade, entretanto, é muito menor do que aquela relacionada às ns-Si.



**Figura 4.14:** Espectros de PL para as amostras da terceira série como-depositadas e tratadas a 1100 °C por três diferentes tempos.

Na tabela 4.5 mostramos os valores de FWHM para as bandas de PL das amostras tratadas nas diferentes temperaturas. A medida de FWHM para amostras contendo ns-Si tem relação com o tamanho médio dos mesmos, pois no modelo de confinamento quântico (CQ) o comprimento de onda de emissão está relacionado inversamente com o tamanho das nanoestruturas, como discutido no capítulo 2. Pode-se ver que após 1 hora de tratamento os valores não mudam de

maneira significativa, o que nos leva a sugerir que os nanoestruturas de Si (amorfãs e/ou cristalinas), se presentes já atingiram seu tamanho médio final. Isso pode também ser inferido da observação de que os picos de PL não mudam com o tempo de tratamento, mantendo seu tamanho médio igual ao alcançado com 1 hora de tratamento.



**Figura 4.15:** PL para as amostras da terceira série tratadas a 1100 °C por 2 horas. Nota-se o *blueshift* da amostra A3 em relação a A2 e A1. Pode-se notar também que todas as amostras apresentam a emissão atribuída a defeitos do óxido de Si, na região entre 550 e 600 nm.

**Tabela 4.5:** FWHM para as bandas de PL de todas as amostras. Para uma mesma amostra, os valores não mudam significativamente para tratamentos acima de 1 hora.

Amostra	FWHM - 1h (cm <sup>-1</sup> )	FWHM - 2h (cm <sup>-1</sup> )	FWHM - 3h (cm <sup>-1</sup> )
A3	134	135	138
A2	163	165	167
A1	162	164	167

### 4.3.4 Espectroscopia RBS

Para a obtenção de resultados mais quantitativos com relação à concentração dos elementos componentes dos nossos filmes, realizamos medidas de RBS nas amostras como-depositadas. Um feixe de íons de He<sup>+</sup> de energia 2,2 MeV de um acelerador eletrostático 5SDH Pelletron-Tandem foi usado para as análises RBS das concentrações de Si e oxigênio nas amostras. A energia dos íons de He<sup>+</sup> espalhados foi medida com o detector posicionado num ângulo de retroespalhamento de 170°. As tabelas a seguir mostram os resultados obtidos das análises de RBS.

**Tabelas 4.6 (a) – (d):** Concentrações de elementos componentes e estequiometria, obtidos por RBS. Os dados de espessura foram obtidos por elipsometria.

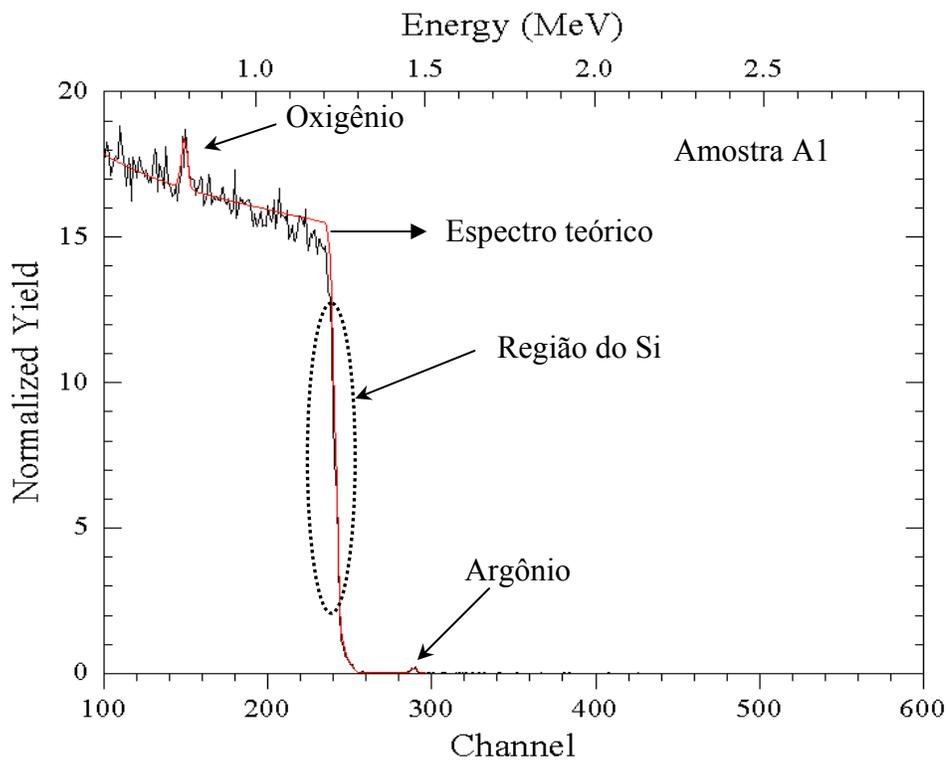
<b>Tabela (a) – Amostra A1</b>				
<b>Espessura (nm)</b>	<b>Estequiometria</b>	<b>Concentração O (at./cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Concentração O (at./cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Concentração Si (at./cm<sup>3</sup>)</b>
41,67	SiO (50 % Si)	1,1202 x 10 <sup>17</sup>	2,6883 x 10 <sup>22</sup>	2,6883 x 10 <sup>22</sup>

<b>Tabela (b) – Amostra A2</b>				
<b>Espessura (nm)</b>	<b>Estequiometria</b>	<b>Concentração O (at./cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Concentração O (at./cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Concentração Si (at./cm<sup>3</sup>)</b>
41,69	SiO <sub>0.6</sub> (62,5 % Si)	6,964 x 10 <sup>16</sup>	1,6704 x 10 <sup>22</sup>	2,7841 x 10 <sup>22</sup>

<b>Tabela (c) – Amostra A3</b>				
<b>Espessura (nm)</b>	<b>Estequiometria</b>	<b>Concentração O (at./cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Concentração O (at./cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Concentração Si (at./cm<sup>3</sup>)</b>
44,6	SiO <sub>1.3</sub> (43,48 % Si)	1,0979 x 10 <sup>17</sup>	2,463 x 10 <sup>22</sup>	1,8936 x 10 <sup>22</sup>

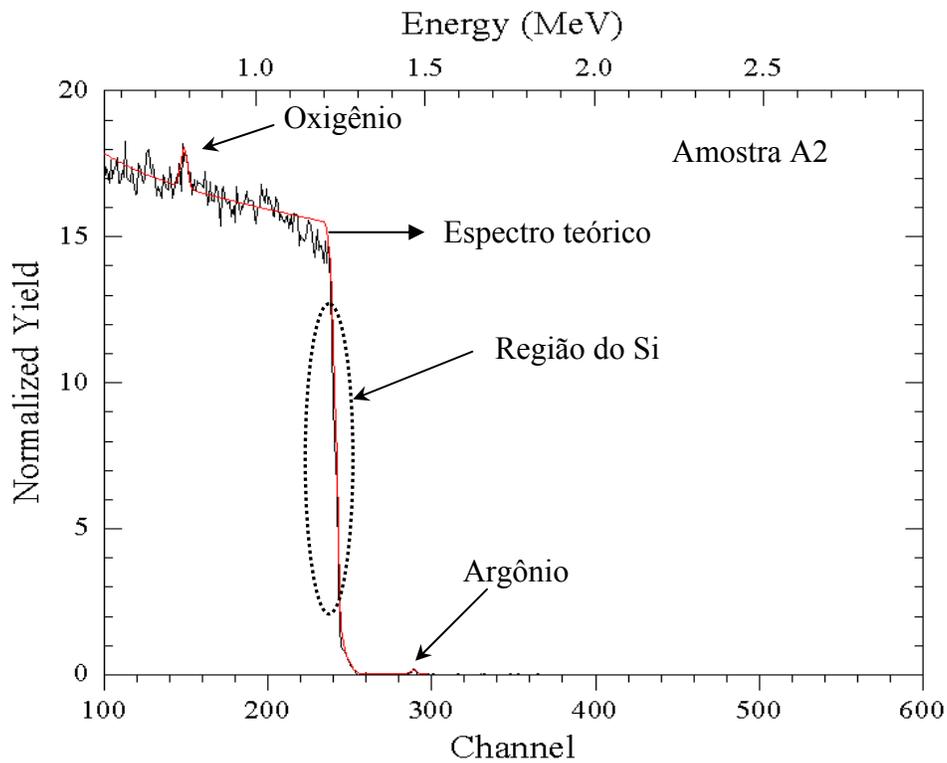
<b>Tabela (d) – Amostra A4</b>				
<b>Espessura (nm)</b>	<b>Estequiometria</b>	<b>Concentração O (at./cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Concentração O (at./cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Concentração Si (at./cm<sup>3</sup>)</b>
54,9	SiO <sub>2</sub> (33,33 % Si)	2,4528 x 10 <sup>17</sup>	4,4678 x 10 <sup>22</sup>	2,2335 x 10 <sup>22</sup>

Nas figuras a seguir são mostrados os espectros de RBS experimentais e as simulações realizadas para obtenção dos dados constantes nas tabelas 4.6. Pode-se observar pelos espectros que os filmes têm alta pureza, sendo detectado apenas Si, O e traços de Ar proveniente do processo de deposição. Como os filmes são muito finos, o Si do filme é visto apenas como uma borda bastante estreita junto à borda do substrato de Si. O pico de oxigênio é bastante nítido e aparece sobre o largo sinal do substrato. Após tratamento térmico, o pequeno pico do Ar desaparece.

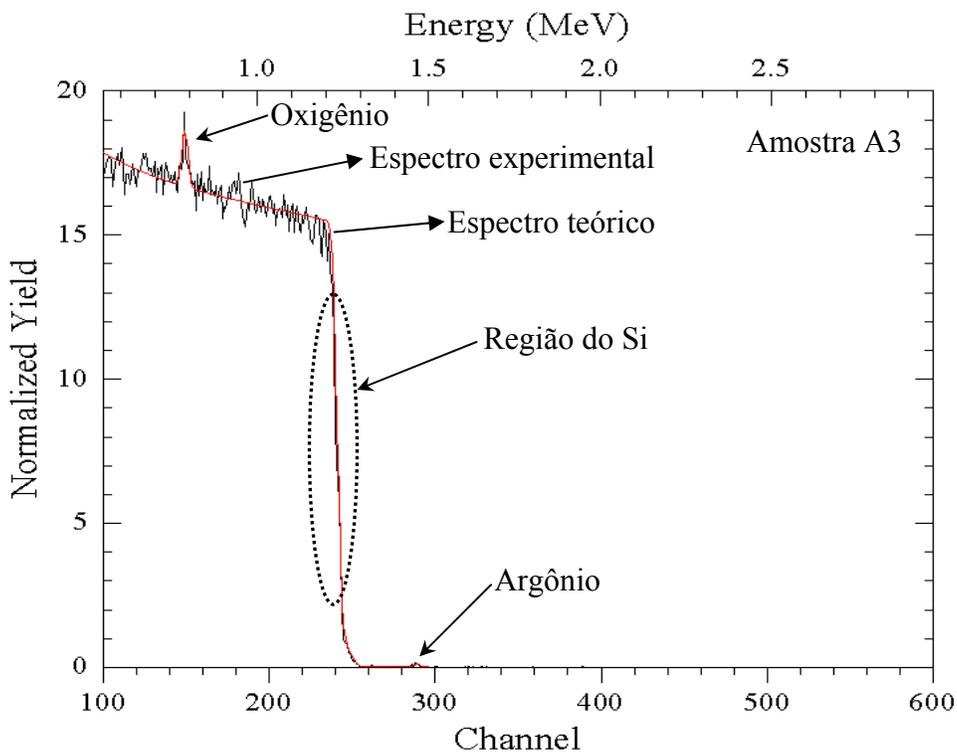


**Figura 4.16:** Espectros RBS experimental e teórico da amostra A1 como-depositada.

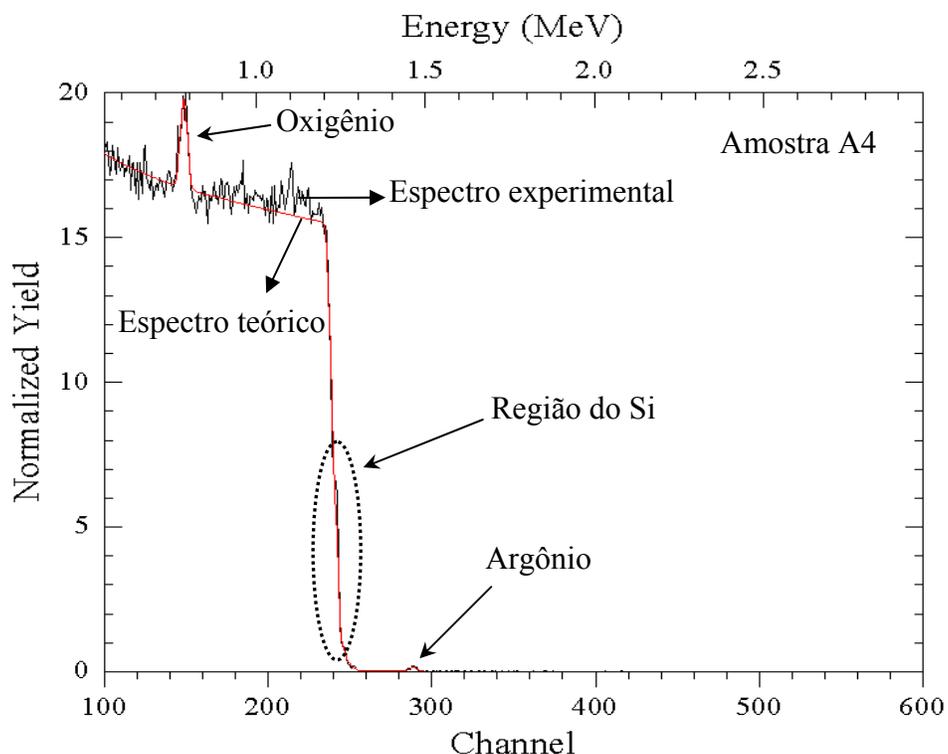
Como se pode ver pelo espectro na figura 4.16, o sinal do Si é muito pequeno para ser apreciado. Neste caso, a concentração de Si no filme é obtida por considerações de estequiometria do filme e pela relação de componentes obtida da simulação. A linha suave e contínua no gráfico é o espectro teórico ajustado. Para a amostra A1 a relação foi  $Si$  1:1  $O$ , ou seja, para A1 temos um filme composto de  $SiO$ , como mostrados na tabela 4.6 (a). A relação de estequiometria  $SiO_x$  é mostrada para todas as amostras nas tabelas 4.6. Para as outras amostras a situação dos espectros RBS é bastante parecida, como pode ser visto nas figuras a seguir.



**Figura 4.17:** Espectros RBS experimental e teórico da amostra A2 como-depositada.



**Figura 4.18:** Espectros RBS experimental e teórico da amostra A3 como-depositada.



**Figura 4.19:** Espectros RBS experimental e teórico da amostra A4 como-depositada.

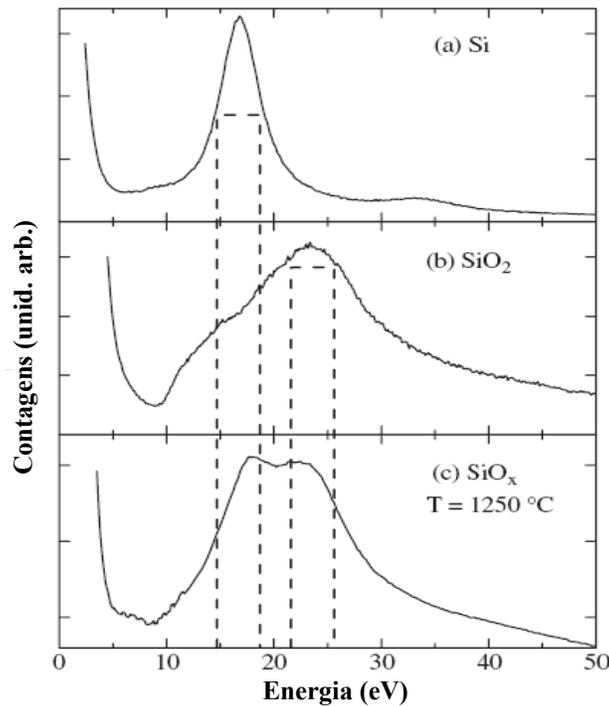
### 4.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão - TEM

Medidas de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas nos modos alta resolução (HRTEM) e no modo *Energy Filtering* (EFTEM). A vantagem de se usar o modo EFTEM é que esta técnica permite fazer imagens a partir dos elétrons que perdem uma energia específica ao interagirem com a amostra em estudo. Isto nos permite obter um mapa químico de todos os elementos com uma alta resolução espacial, típica dos microscópios TEM, e representa uma ferramenta muito adequada para se detectar nanoestruturas de Si (tanto cristalinas quanto amorfas e independente da orientação cristalina com relação ao feixe de elétrons incidente) dispersas em matrizes de óxido de Si.

O primeiro passo para se obter imagens filtradas em energia é coletar um espectro de perda de energia do elétron, através de espectroscopia de perda de energia do elétron (EELS). A técnica EELS se concentra na análise da dispersão da energia dos elétrons inicialmente mono-energéticos

do feixe de prova após sua interação com a amostra. Os elétrons energéticos, após passarem pela matéria experimentam um grande número de eventos de espalhamento. Parte dos elétrons é transmitida sem perda de energia (espalhamentos elásticos), e essa parte dos elétrons do feixe é útil para se obter imagens TEM convencionais. No caso da técnica EELS o que interessa é analisar a parte dos elétrons que sofreu perda de energia (espalhamentos inelásticos), através dos espectros de perda de energia do elétron.

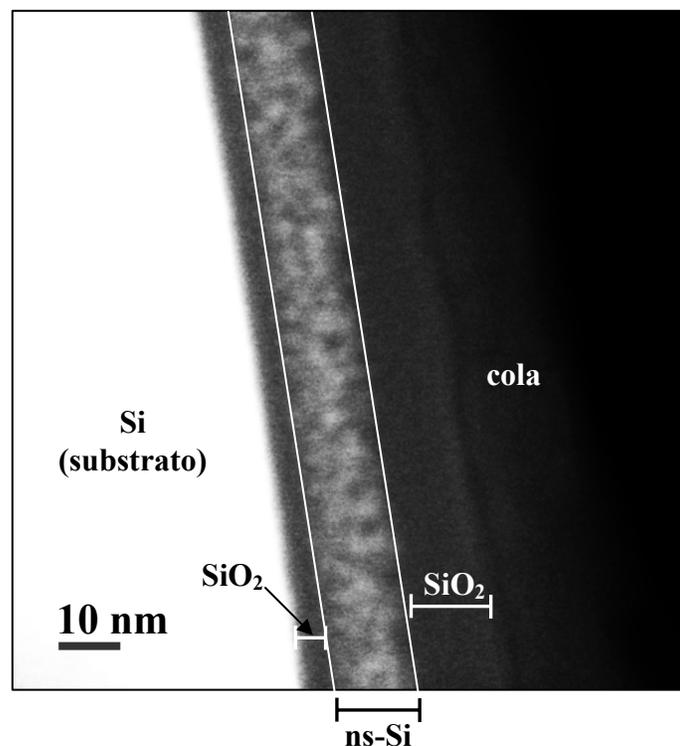
A figura 4.20 é um exemplo de espectros EELS para três materiais, Si, SiO<sub>2</sub> e um filme de SRSO tratado à temperatura de 1250 °C por 1 hora. A região mostrada no espectro (0-50 eV) é dominada pelos picos de perda de energia por plasmons (devido à excitação dos modos de vibração coletiva dos elétrons de valência) e pelo pico de *zero-loss*, o qual é devido aos elétrons que foram espalhados elasticamente ou transmitidos sem nenhum evento de espalhamento. Em regiões de alta perda de energia a intensidade do espectro cai bruscamente, mas superposto a esta queda aparecem sinais devidos à ionização do Si e do oxigênio, devido à excitação dos elétrons mais internos para um estado eletrônico não ocupado acima do nível de Fermi.



**Figura 4.20:** Espectro EELS relativo ao Si cristalino (a), ao SiO<sub>2</sub> amorfo (b) e a um filme de SRSO tratado a 1250 °C. O pico *zero-loss* não foi plotado. As linhas tracejadas representam as janelas de energia (uma tolerância na energia em torno da energia central) [76].

Analisando um espectro como o da figura 4.20 nota-se que os picos dos plasmons do Si e do SiO<sub>2</sub> são centrados em 17 eV e 23 eV, respectivamente. Observa-se também que o espectro de uma amostra de SRSO tratada a 1250 °C apresenta duas componentes bem resolvidas, com as energias correspondendo às energias dos plasmons de Si e de SiO<sub>2</sub>. Isto é uma clara evidência de separação de fases na amostra de SRSO tratada termicamente, e é justamente essa característica que é altamente desejável para se obter imagens de nanoestruturas de Si em matrizes de SiO<sub>2</sub>.

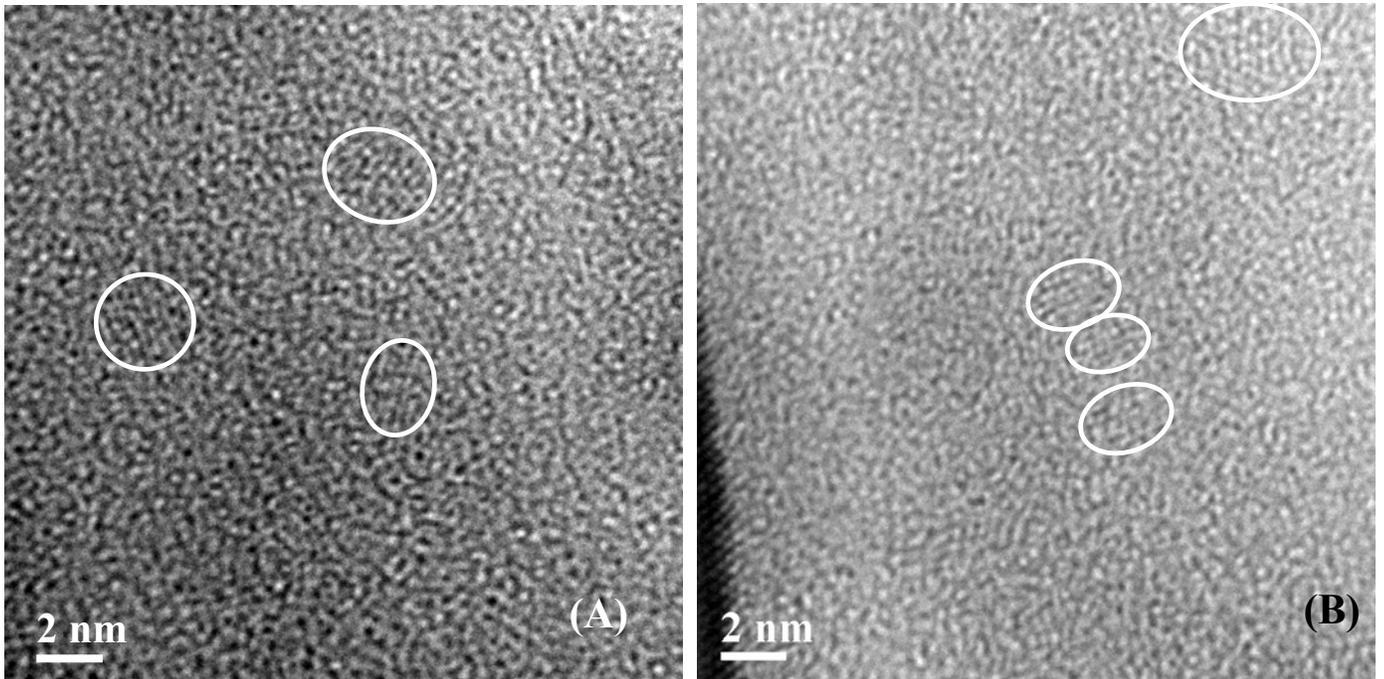
Em nosso caso, nós fizemos imagens EFTEM e HRTEM das amostras A1, A2 e A3, pois são apenas essas amostras que mostraram propriedades ópticas e elétricas relacionadas com a presença de ns-Si. A figura 4.21 abaixo mostra imagem EFTEM para a amostra A1, enquanto as figuras 4.22(A) e 4.22(B) são imagens HRTEM para a mesma amostra. Para esta amostra foi selecionada uma energia de plasmon de 16 eV com uma janela de 4 eV.



**Figura 4.21:** Imagem EFTEM para a amostra A1. Foi selecionada a energia de plasmon de 16 eV com janela de 4 eV.

A parte clara na imagem da figura 4.21 refere-se ao Si e a parte escura ao SiO<sub>2</sub>, pois o plasmon de Si é centrado em 17 eV, e a janela de 4 eV em torno da energia de 16 eV que

escolhemos pode detectar o Si mas não o SiO<sub>2</sub>. Pode-se notar claramente na imagem uma região contendo nanoestruturas de Si separada do substrato por uma distância aproximada de 5 nm.

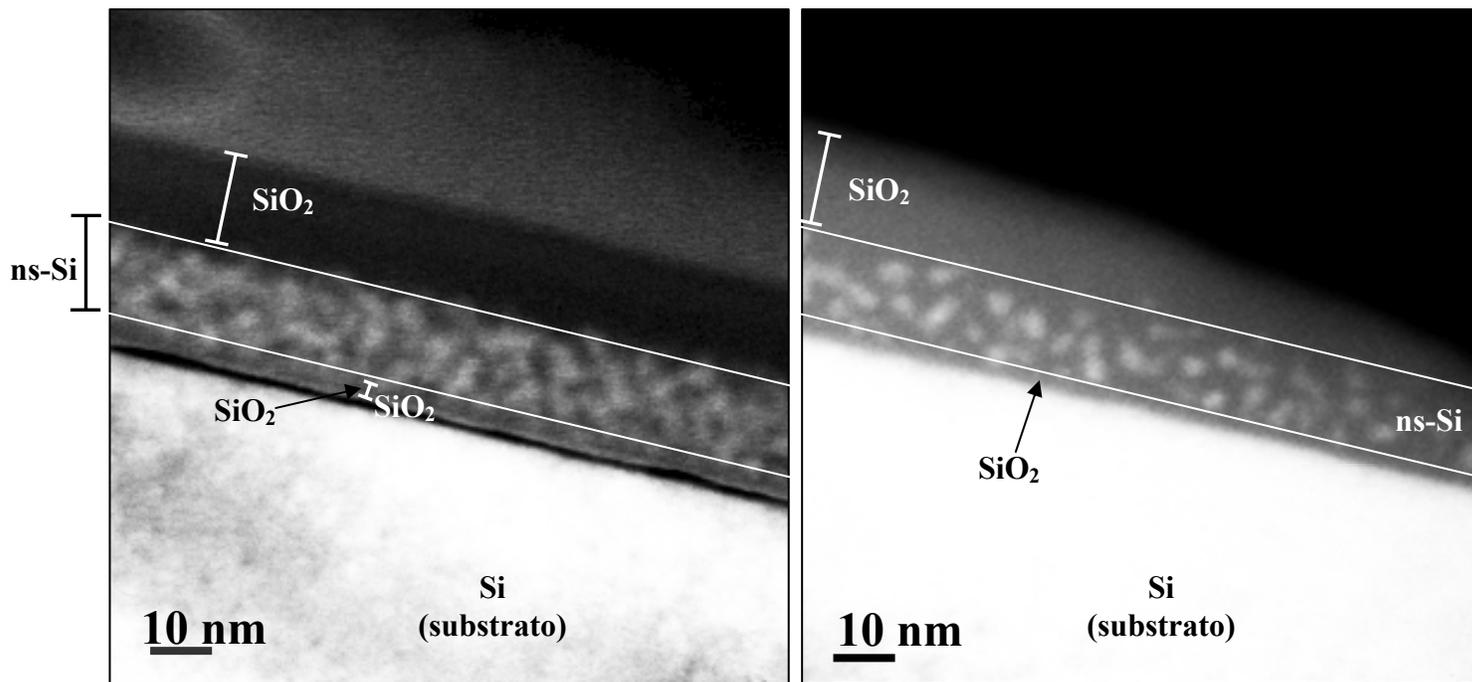


**Figura 4.22:** Imagens HRTEM de duas regiões selecionadas na amostra A1. Pode-se ver nc-Si dispersos na matriz amorfa de óxido de Si.

A maior parte dos nc-Si vistos nas figuras 4.22 (A) e (B) têm tamanhos de ~2 nm. Vê-se pela figura 4.21, que a densidade de nanoestruturas de Si é bastante grande, no entanto as imagens em HRTEM mostram uma densidade muito menor. A isto se pode atribuir dois fatores:

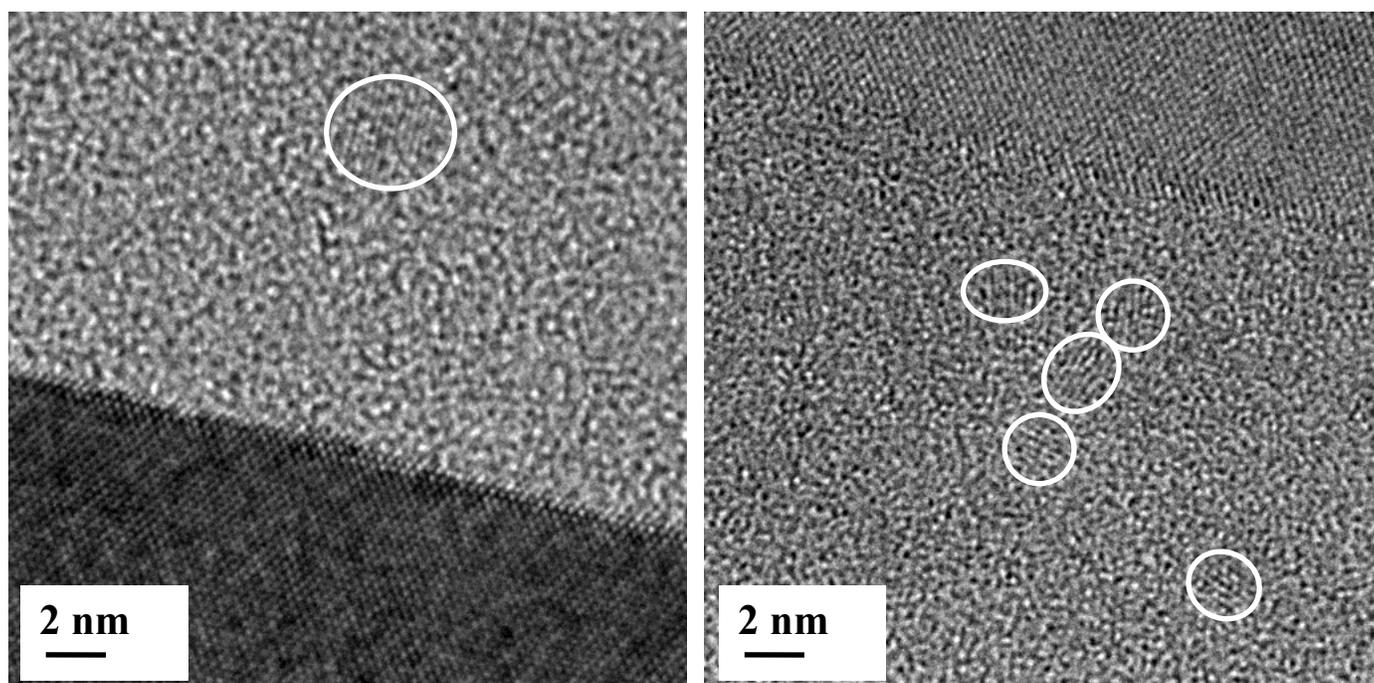
- 1) Grande parte das nanoestruturas de Si ainda estão na fase amorfa, logo não podem ser vistas no modo HRTEM.
- 2) Grande parte dos nc-Si estão orientados fora da condição de espalhamento elástico, logo não podem ser vistos no modo HRTEM.

As figuras 4.23 e 4.24 mostram imagens EFTEM e HRTEM para a amostra A2 e a figura 4.25 mostra imagens EFTEM para a amostra A3. As mesmas observações feitas para a amostra A1 quanto às condições das nanoestruturas podem ser feitas para as amostras A2 e A3.

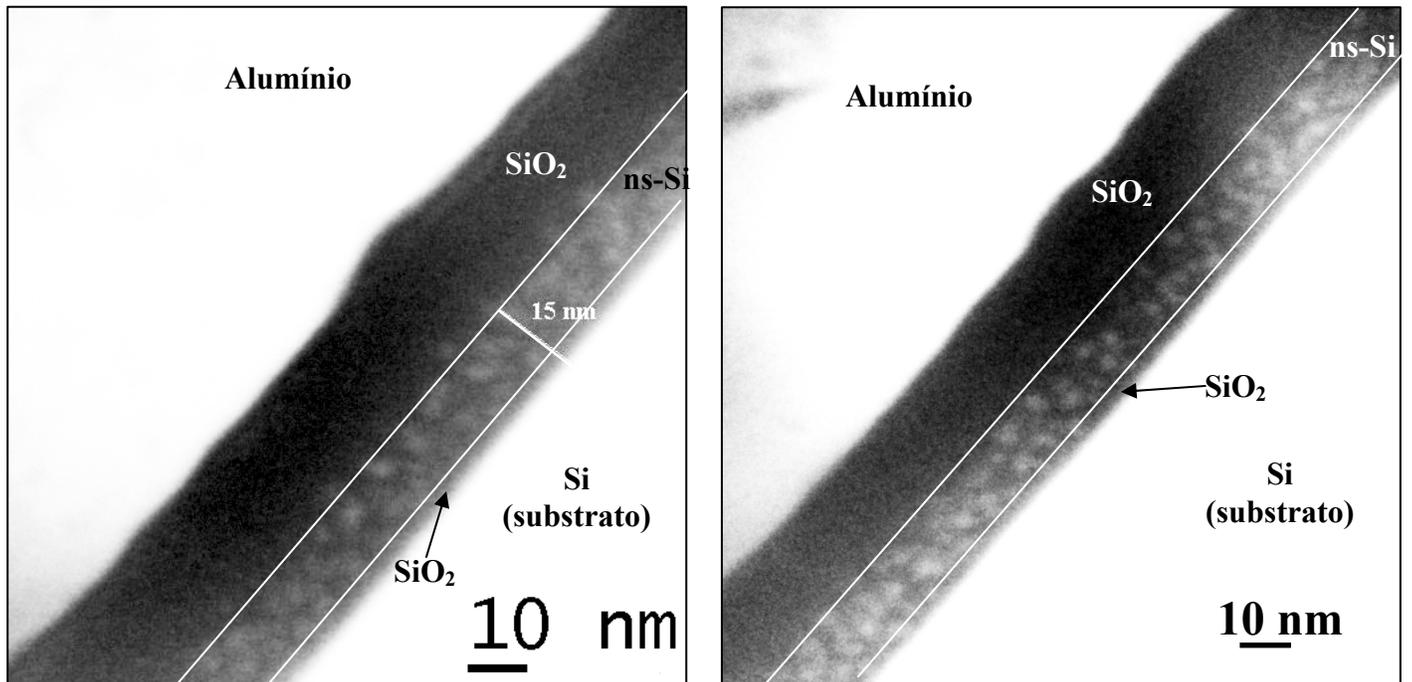


**Figura 4.23:** Imagens EFTEM de duas regiões selecionadas na amostra A2. Nota-se condições semelhantes àsquelas para a amostra A1.

As imagens EFTEM para a amostra A2 foram feitas com energia de plasmon de 15 eV e com a mesma janela de 4 eV.



**Figura 4.24:** Imagens HRTEM de duas regiões selecionadas na amostra A2. Pode-se ver nc-Si dispersos na matriz amorfa de óxido de Si.



**Figura 4.25:** Imagens EFTEM de duas regiões selecionadas na amostra A3. Nota-se condições semelhantes àsquelas para a amostra A1.

Para a amostra A3 não conseguimos obter imagens no modo HRTEM. As razões para isso não são completamente claras, mas podemos imaginar principalmente o seguinte:

- I. O grau de amorficidade das nanoestruturas de Si na amostra A3 pode ser maior que nas amostras A1 e A2;
- II. A densidade de nanoestruturas na amostra A3 é menor que nas amostras A1 e A2, o que diminui a chance de se encontrar nc-Si com a orientação adequada em relação ao feixe eletrônico do microscópio;
- III. O tamanho médio das nanoestruturas de Si na amostra A3 é menor que nas amostras A1 e A2, o que também pode dificultar mais a obtenção de imagens em HRTEM.

Supomos que a hipótese I não é verdadeira, devido às semelhanças observadas na estrutura das amostras analisadas por FTIR, que apesar de não dar informação direta sobre as condições das nanoestruturas propriamente, mostra que todas as amostras passam por evoluções estruturais muito semelhantes. As hipóteses II e III são mais plausíveis. No entanto, não se deve tentar concluir algo sobre densidade de nanoestruturas de Si através das imagens EFTEM, pois efeitos de profundidade podem estar presentes, levando a conclusões errôneas.

Logo, podemos ver que o modo EFTEM é bastante útil no sentido de permitir localizar e mapear as regiões que contêm os elementos em estudo, no nosso caso os aglomerados, nanoestruturas de Si. No entanto, mais refinamentos são necessários no uso da técnica para obter informações mais detalhadas. Pode-se, por exemplo, combinar a técnica EFTEM com HRTEM para se obter informações sobre a estrutura cristalina das nanoestruturas, com a vantagem de localização que a técnica EFTEM permite em relação à HRTEM [76].

#### 4.3.6 Medidas capacitância – tensão (C-V)

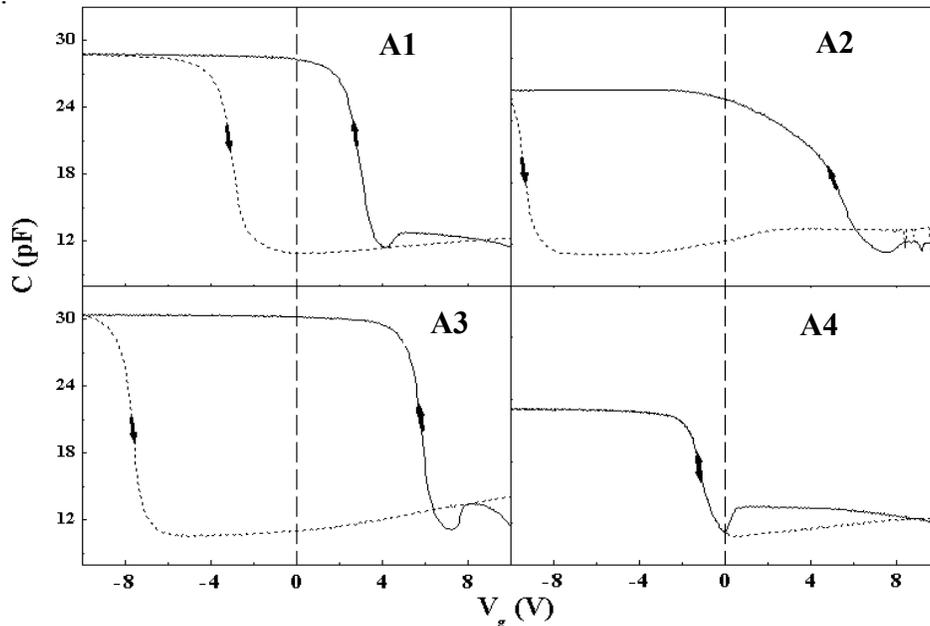
Após as caracterizações ópticas e estruturais, passamos à investigação das propriedades elétricas de estruturas MOS obtidas usando-se os nossos filmes de SRSO como óxido de porta. Para isto, depositamos um contato de porta, de alumínio, de 200  $\mu\text{m}$  de diâmetro (área de  $\sim 3,14 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ ), e foi feito um contato na parte posterior do substrato de Si, após ter sido removido o óxido nativo, através de HF. O processo completo para obtenção dos capacitores MOS é aquele descrito no capítulo 3 (seção 3.4). As medidas C-V foram feitas em alta frequência (1MHz) e os dados foram coletados usando um analisador modelo Keithley 590.

As curvas de histerese observadas em amostras contendo ns-Si vêm do fato de que ao se colocar o capacitor MOS na condição de acumulação, por exemplo, os portadores majoritários acumulados na interface Si/SRSO podem tunelar através do óxido de tunelamento e serem aprisionados nas ns-Si contidos no óxido, caso estes portadores sejam lacunas (presente caso) a curva C-V desloca para a esquerda (desvio da  $V_{fb}$ ). Ao se colocar o capacitor na condição de inversão, os portadores majoritários retornam ao substrato e os portadores minoritários gerados no substrato podem tunelar pelo óxido túnel e serem capturados nas ns-Si dentro do óxido, caso esses portadores sejam elétrons, a curva se deslocará para a direita, e isso produz as “janelas” de histerese observadas (maiores detalhes sobre as causas dos desvios de  $V_{fb}$  estão no apêndice A). Esta é a característica fundamental para a aplicação dos óxidos contendo ns-Si como memórias. As curvas de histerese representam o processo de escrita e apagamento de uma memória.

Como se pode ver pela figura 4.26, com exceção da amostra A4, todas as outras amostras apresentaram histerese na curva C-V. A histerese mostrou-se também dependente da concentração de Si no filme de SRSO. A amostra A2 apresenta uma curva distorcida e isto está

relacionado a problemas de interface, provavelmente armadilhas de carga presentes na interface Si/SRSO [85]. Já havíamos observado que a amostra A2 não apresentou índice de refração como esperado, e atribuímos isso a algum problema durante o processo de deposição. Logo, supomos que a amostra A2 apresenta problemas em sua estrutura. As histereses apresentam um sentido anti-horário (CCW – *counter clock wise*) o que está relacionado com o tunelamento de cargas entre o substrato de Si e as ns-Si [86]. Assim, o carregamento das ns-Si é feito por cargas que têm origem no substrato de Si.

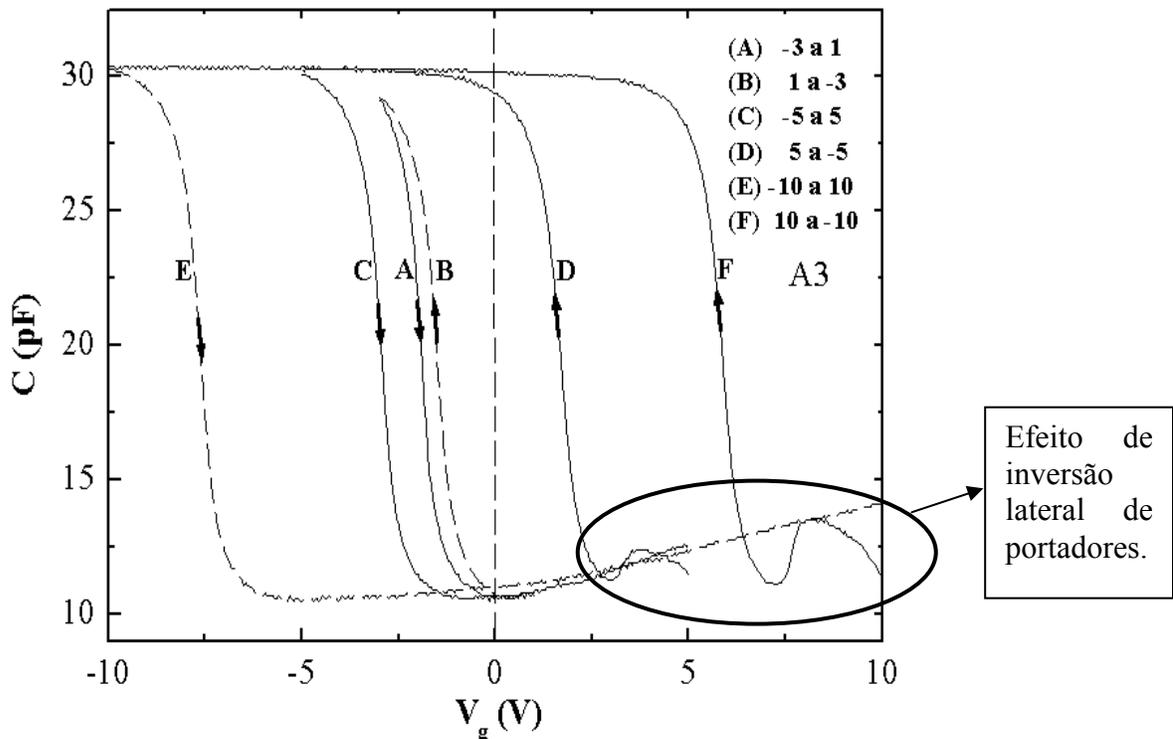
A figura 4.27 mostra as curvas C-V para a amostra A3 tomadas para diferentes tensões de polarização, fizemos medidas da região de acumulação para a inversão e vice-versa. Nota-se que à medida aumentamos a tensão aplicada aumenta-se a histerese, ou seja, aumenta-se a diferença na tensão de banda plana ( $\Delta V_{fb}$ ). Esta característica sugere que um maior número de nanoestruturas de Si está sendo carregado, à medida que se aumenta a tensão aplicada. Isto se deve ao fato, como vimos pelas imagens EFTEM, que a região que contém as nanoestruturas é bastante larga,  $\sim 10$  nm, o que significa que existe mais de uma camada de nanoestruturas, visto que seus tamanhos são de  $\sim 2$  nm. Logo, à medida que se aumenta a tensão aplicada à porta, aumenta-se o número de nanoestruturas que captura cargas e, conseqüentemente, aumenta-se a histerese observada. A pequena capacitância observada na região de inversão se deve à inversão lateral de portadores, como indicado na figura 4.27, este efeito ocorre para todas as amostras (figura 4.26).



**Figura 4.26:** Características C-V para as amostras A1 a A4. Nota-se alta histerese para A3.

**Tabela 4.7:** Tensão de banda plana e carga efetiva aprisionada no óxido para as quatro amostras. Comparação com SiO<sub>2</sub> térmico.

Amostra	V <sub>fb</sub> (V)	Q <sub>ef</sub> /q (cm <sup>-2</sup> )	V <sub>fb</sub> (V)	Q <sub>ef</sub> /q (cm <sup>-2</sup> )
A1	-3,35	1,3527 x 10 <sup>12</sup>	2,497	-1,99 x 10 <sup>12</sup>
A2	-9,545	4,48 x 10 <sup>12</sup>	3,198	-2,233 x 10 <sup>12</sup>
A3	-7,847	4,1542 x 10 <sup>12</sup>	5,55	-3,94 x 10 <sup>12</sup>
A4	-1,497	2,3683 x 10 <sup>11</sup>	--	--
SiO <sub>2</sub>	-0,48	7,0 x 10 <sup>10</sup>	--	--



**Figura 4.27:** Características C-V para a amostra A3, tomadas a diferentes tensões de polarização.

A tabela 4.7 mostra os valores de tensões de banda plana (V<sub>fb</sub>) para cada amostra e a carga acumulada no óxido calculada a partir dessas tensões. Foram incluídos também, para efeito de comparação, os valores para um capacitor MOS feito com uma camada de óxido úmido crescido termicamente; vê-se que a densidade de carga neste óxido é baixa, estando no nível aceito em tecnologia ULSI (*Ultra-Large Silicon Integration*) para óxido puro. A amostra A4 não exhibe histerese, pois, como vimos pelos resultados de RBS, tem uma estequiometria de SiO<sub>2</sub>. Isto

significa que a amostra A4, não aprisiona cargas no interior do óxido e sua característica C-V de deslocamento de  $V_{fb}$  para tensões negativas tem relação apenas com a presença de cargas fixas no óxido (como discutido no apêndice A). Isto já era de se esperar, pois, como vimos, esta amostra apresenta sinal de PL relacionado com a presença de defeitos NBOHC. Estes defeitos são *dangling bonds* de carga positiva e, então, deslocam a  $V_{fb}$  para valores negativos. As distorções observadas nas curvas C-V da amostra A2 estão relacionadas com cargas capturadas na interface. Sugerimos que isto está relacionado com problemas na estrutura do óxido da amostra A2, uma vez que suas características obtidas por elipsometria e RBS não estão de acordo com o esperado, como vimos anteriormente. Possivelmente esta amostra apresenta problemas na interface SRSO/Si, levando a um aprisionamento de cargas nessa região e a um aumento da densidade de carga efetiva no óxido (principalmente para lacunas, como se pode ver pela tabela 4.7).

Podemos então dizer que as nanoestruturas que criamos no óxido de Si estão realmente agindo como armadilhas de carga, e que podem ser carregadas e descarregadas. Concluimos ainda, destas três séries de deposições, que a amostra A3 apresenta as melhores características ópticas (PL) e elétricas. Assim, chegamos a um ponto em que podemos definir como ideal, para nosso caso, a razão de fluxo de 0,76, como a que produz a melhor estequiometria para aplicação de nossos filmes em dispositivos ópticos e nanoeletrônicos.

#### **4.4 Quarto experimento de deposição**

Selecionados os parâmetros de processo a partir das análises de PL e C-V, passamos a investigar essas mesmas propriedades (PL e C-V) como função da temperatura e do tempo de tratamento térmico. Logo, para este experimento, como dito na seção acima, foi selecionada a amostra A3, que apresenta razão de fluxo 0,76 e estequiometria  $\text{SiO}_{1,3}$ , como obtido pelas análises dos dados de RBS.

Para evitar os problemas de inversão lateral observados nos dados de C-V da seção anterior, as medidas elétricas foram realizadas agora em substratos do tipo *n*. No entanto, a PL foi medida em substratos *p* e *n* e vimos que suas características gerais são as mesmas para os filmes depositados sobre os dois substratos (figuras 4.28 a 4.31).

**Tabela 4.8:** Amostras da série 2 – substrato *p*.

Tempo \ Temperatura	1 hora	2 horas	3 horas
850°C	<b>2a1h</b>	<b>2a2h</b>	<b>2a3h</b>
1000°C	<b>2b1h</b>	<b>2b2h</b>	<b>2b3h</b>
1100°C	<b>2c1h</b>	<b>2c2h</b>	<b>2c3h</b>
1150°C	<b>2d1h</b>	<b>2d2h</b>	<b>2d3h</b>

**Tabela 4.9:** Amostras da série 5 – substrato *n*.

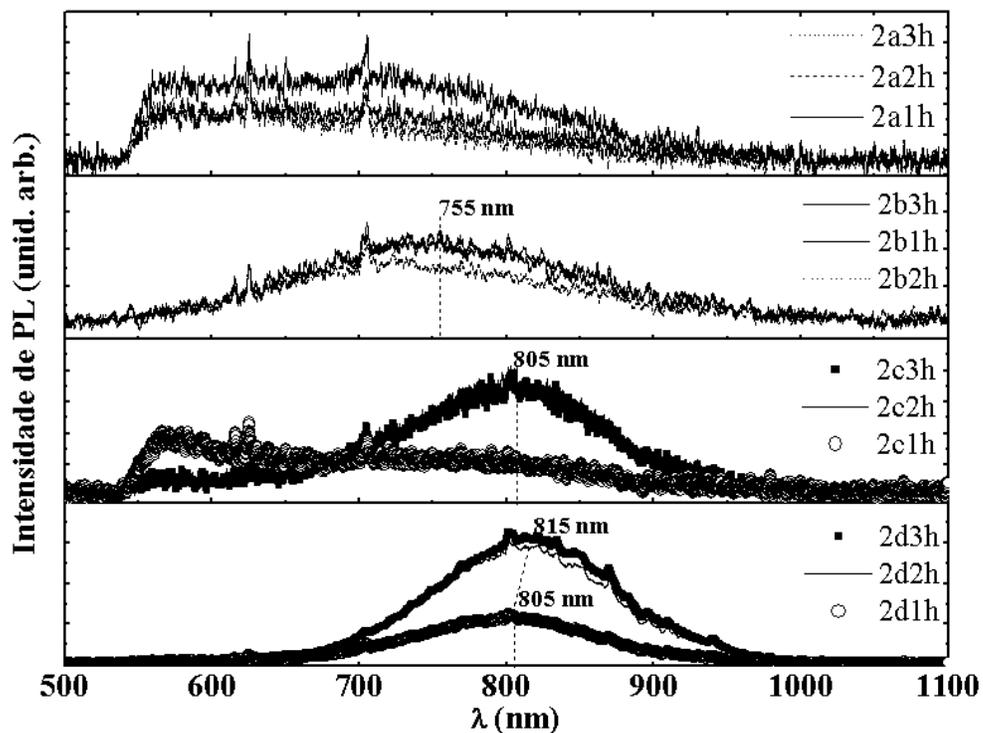
Tempo \ Temperatura	1 hora	2 horas	3 horas
850°C	<b>5a1h</b>	<b>5a2h</b>	<b>5a3h</b>
1000°C	<b>5b1h</b>	<b>5b2h</b>	<b>5b3h</b>
1100°C	<b>5c1h</b>	<b>5c2h</b>	<b>5c3h</b>
1150°C	<b>5d1h</b>	<b>5d2h</b>	<b>5d3h</b>

As tabelas 4.8 e 4.9 mostram as séries de amostras obtidas para este experimento. As amostras da série 2 foram obtidas depositando-se o filme de SRSO sobre substrato *p* e as amostras da série 5 foram obtidas depositando-se o filme sobre substrato *n*. Os dois substratos têm de orientação (100) e resistividades 1-10Ω.cm.

#### 4.4.1 Fotoluminescência

Pode-se observar pelas figuras 4.28 e 4.29 que para os tratamentos térmicos a 850 °C a banda de PL é bastante larga e existe emissão em baixos comprimentos de onda, até na região do filtro usado na medida, 550 nm. Como discutimos anteriormente, a emissão de PL nessa região está em geral associada à presença de defeitos relacionados ao oxigênio. Porém, vê-se que esta banda se estende também até uma região do espectro eletromagnético equivalente à da amostra 2b, tratada a 1000 °C, o que sugere que pequenos núcleos de Si podem também estar se formando, mesmo a 850 °C. Os tratamentos térmicos a partir de 1000 °C já mostram uma PL com uma banda bem definida e centrada em ~755 nm (série 2) e 770 nm (série 5). Através das figuras 4.28 e 4.29 pode-se também observar as posições relativas das bandas de PL para as amostras tratadas nas diversas temperaturas e tempos. Nota-se que com o aumento da temperatura o centro da banda de PL sofre um desvio para maiores comprimentos de onda. Para as amostras 5c e 5d e

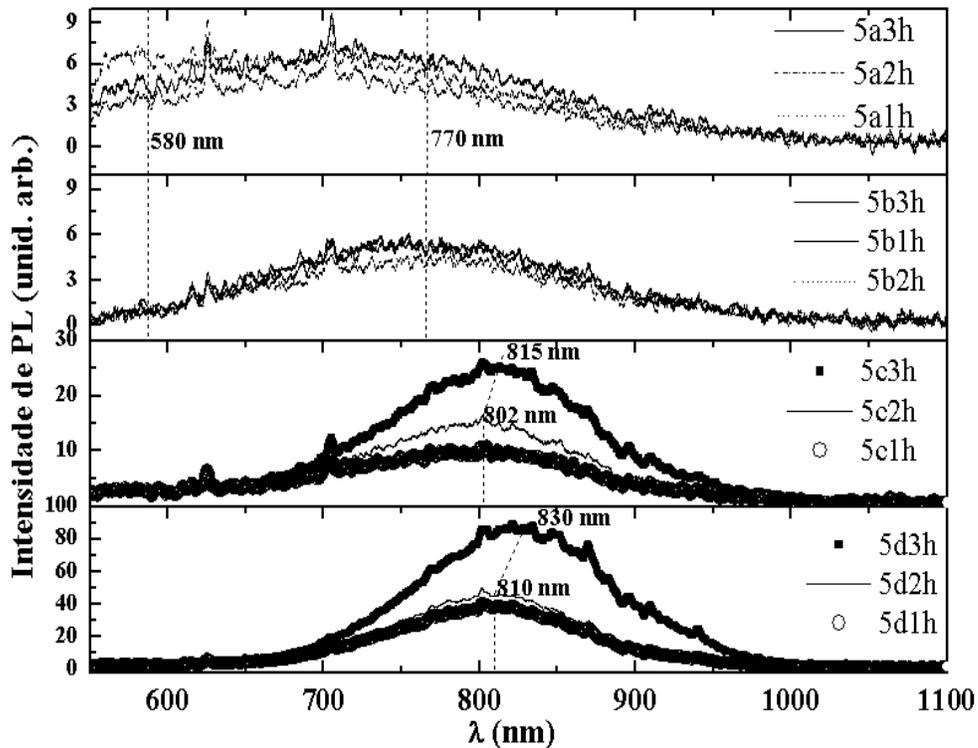
para a amostra 2d, a mesma observação pode ser feita com relação ao tempo, um pequeno desvio para maiores comprimentos de onda é observado com o aumento do tempo de tratamento térmico. Isto sugere que o processo *Ostwald ripening*, que é dependente da difusão, continua a ocorrer para temperaturas mais altas, enquanto que para as temperaturas mais baixas cessa mais rapidamente, fazendo com que o tamanho médio final das nanoestruturas seja menor e, de acordo com o modelo de confinamento quântico, apresentem emissão em comprimentos de onda menores.



**Figura 4.28:** Espectros de PL para as amostras da série 2 (comparação entre as posições dos picos de PL). Observa-se formação de nanoestruturas de Si a partir de tratamentos a 1000 °C.

Pelas figuras 4.30 e 4.31 pode-se comparar as intensidades de PL para todas as temperaturas utilizadas. Vê-se que para 850 °C e 1000 °C as intensidades são aproximadamente as mesmas, enquanto que subindo a temperatura de tratamento térmico as intensidades aumentam consideravelmente, principalmente para 1150 °C. Para os tratamentos de 850 °C e 1000 °C as intensidades não aumentam de maneira significativa após 1 hora de tratamento, no entanto para 1100 °C e 1150 °C continuam a sofrer aumento com o aumento do tempo de tratamento. A amostra 2c1h apresentou forte PL na região de defeitos, o que pode ser visto mais claramente na figura 4.28, e esta emissão diminuiu consideravelmente para tratamentos acima de 1 hora. Tem

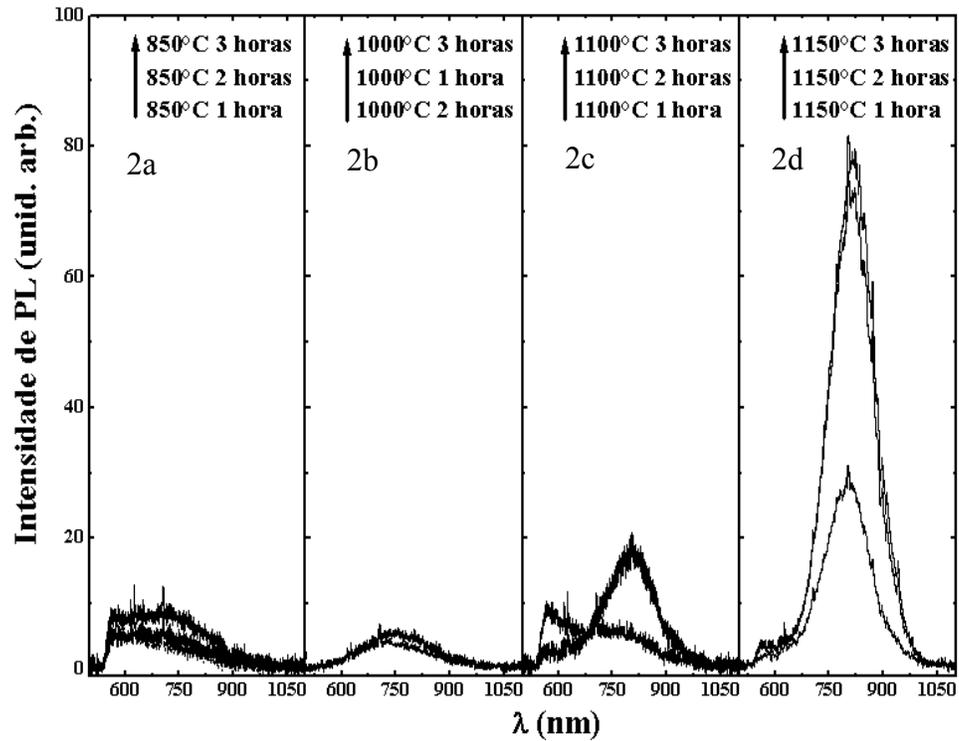
sido sugerido que a partir de 900 °C a separação de fases Si-SiO<sub>2</sub> já está completa [87], assim podemos supor que para o tratamento a 850 °C que realizamos alguns pequenos núcleos de silício já tenham se formado no óxido, ainda que a separação de fases não tenha sido completa, como mostra o gráfico de FTIR na figura 4.32. Isso explica a banda larga que se estende até regiões típicas de emissão por nanoestruturas de Si no gráfico de PL da amostra 2a.



**Figura 4.29:** Espectros de PL para as amostras da série 5. Comportamento semelhante ao das amostras da série 2.

Observando a variação das intensidades de PL nas figuras 4.30 e 4.31 e comparando com os gráficos de FTIR na figura 4.32, podemos concluir que as altas variações de intensidade, principalmente para as amostras 2d e 5d, devem estar relacionadas com as transições para a fase cristalina das nanoestruturas de Si. Pois, para os tratamentos térmicos a partir de 1000 °C já se observa uma completa separação de fases, com pode ser visto pela posição do pico *stretching* na figura 4.32, no entanto a variação de intensidade de PL para as amostras tratadas a 1000 °C é quase inexistente e para 1100 °C é muito menor que para 1150 °C. Sabe-se que filmes SRSO tratados a 1100 °C contêm parte das nanoestruturas de Si amorfas e parte cristalinas, nc-Si, [76, 84, 87] e que para 1150 °C praticamente todo o conteúdo de nanoestruturas amorfas sofre transição para a fase cristalina [76]. Logo, podemos concluir que essa transição de fase processa-

se ao longo do tempo e é responsável por uma maior eficiência na emissão de luz a partir das nanoestruturas de Si, neste caso nc-Si. Assim, podemos concluir que nc-Si são mais eficientes para a emissão de luz do que nanoestruturas de Si amorfas.



**Figura 4.30:** Espectros de PL para as amostras da série 2. Comparação das intensidades.

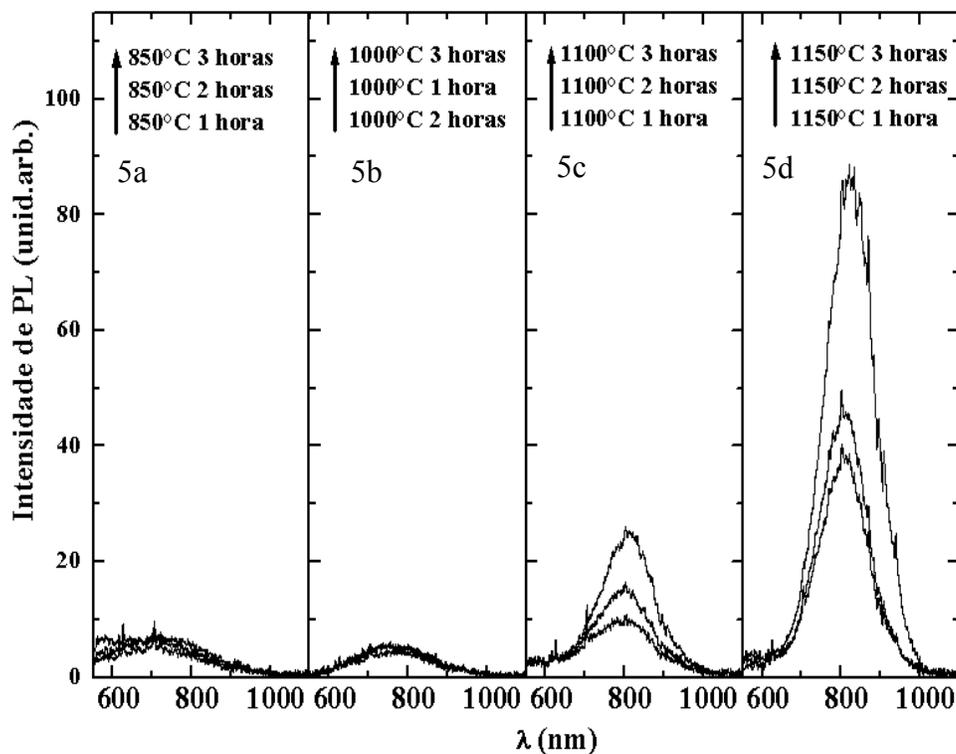


Figura 4.31: Espectros de PL para as amostras da série 5. Comparação das intensidades.

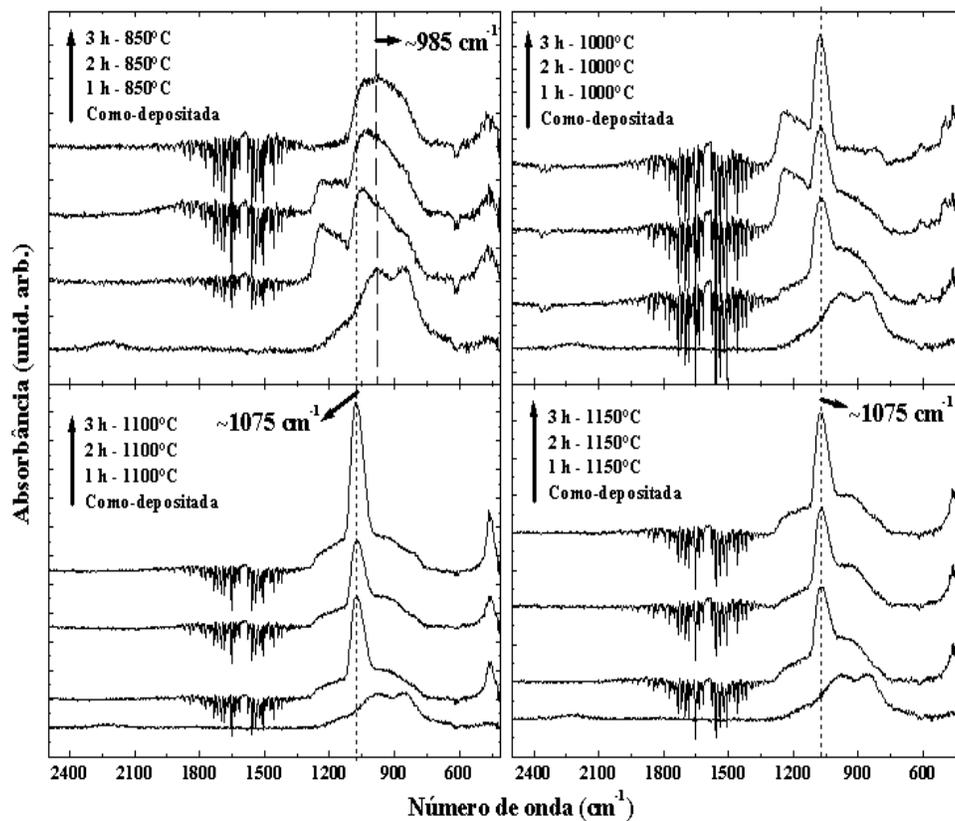
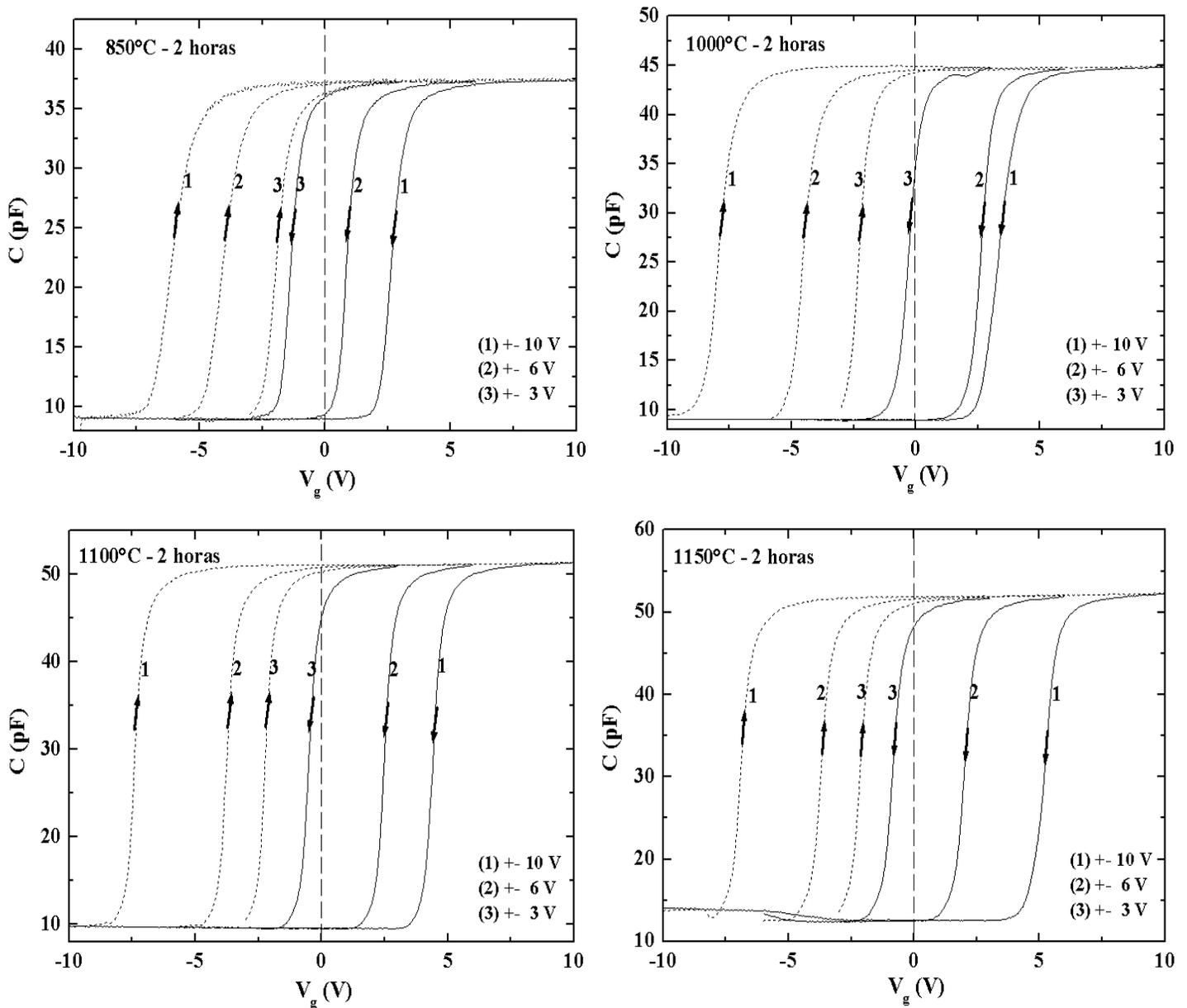


Figura 4.32: FTIR das amostras da série 2. Separação de fase completa para as temperaturas de 1000 °C a 1150 °C (para as amostras da série 5 o mesmo se processa).

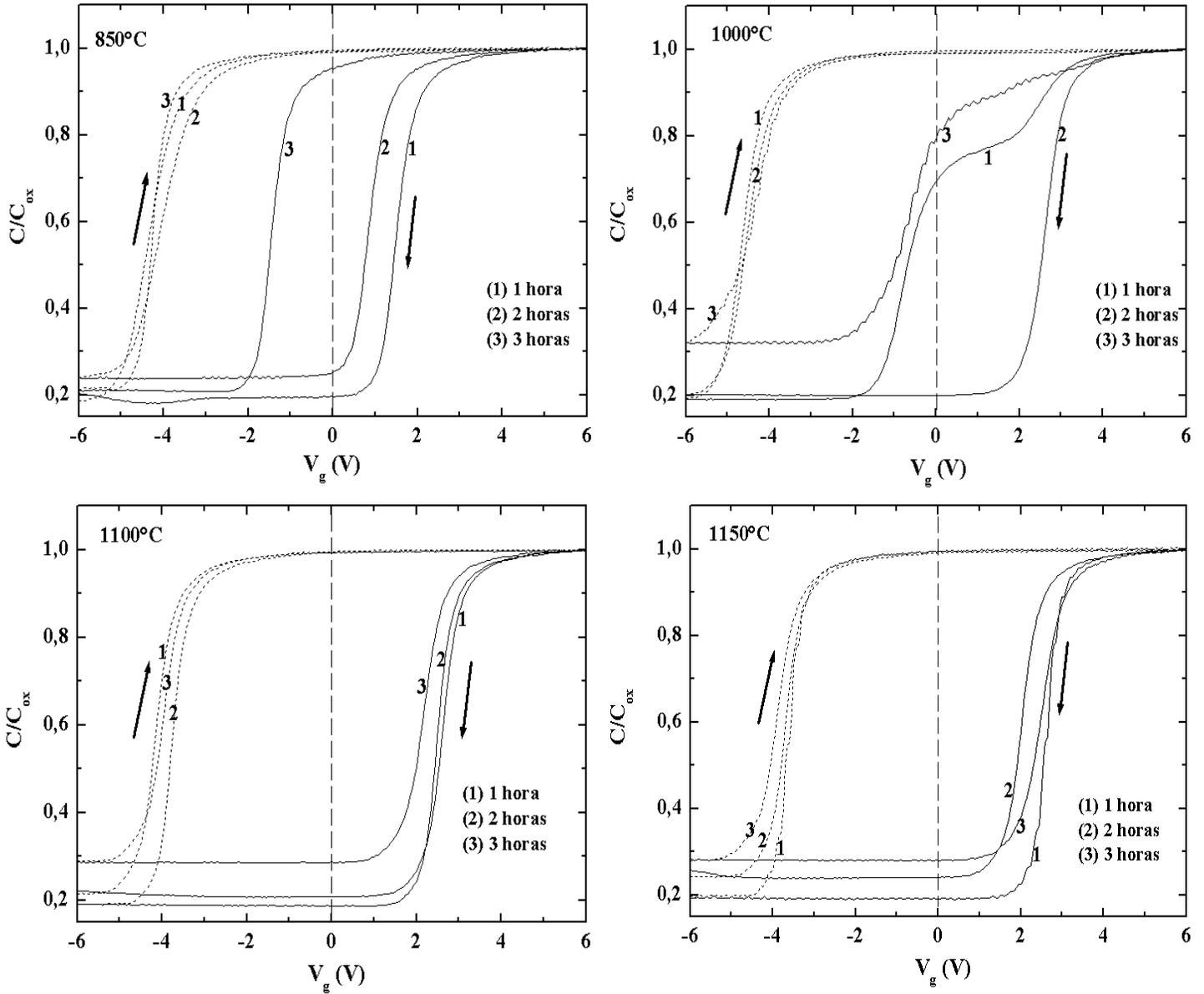
## 4.4.2 Medidas de capacitância – tensão (C-V)

Para o estudo dos novos capacitores, foram depositamos um contato de porta de geometria quadrada de área total igual  $2500 \mu\text{m}^2$ . Para este caso foi feito um tratamento térmico de sinterização por 30 minutos em todas as amostras. Foram usados apenas substratos tipo *n* para evitar problemas de inversão lateral de portadores.



**Figura 4.33:** Histereses para as 4 amostras, medidas através de três diferentes tensões de polarização. O mesmo comportamento é observado para todos os tempos de tratamento térmico.

A figura 4.33 mostra as curvas C-V para as quatro amostras (4 temperaturas de tratamento térmico) para 2 horas de tratamento e tomadas através de 3 diferentes tensões aplicadas à porta do capacitor MOS. Todas as amostras apresentam alta histerese para tensões de porta acima de 3V.



**Figura 4.34:** Curvas de histereses para três diferentes tempos de tratamento térmico, medidas através de uma tensão de polarização de 6V.

Como na seção anterior, aumentando-se a tensão na porta, aumenta-se a janela de histerese, o que significa que mais portadores são injetados no óxido através do óxido túnel. Deve-se

observar que para o substrato  $n$  o circuito da histerese é inverso àquele para o substrato  $p$ ; neste caso o tunelamento de portadores a partir do substrato tem sentido horário ( $CW$  – *clock wise*).

Na figura 4.34 podemos ver as curvas de histerese para todas as amostras tomadas com uma tensão de 6 V na porta e para três diferentes tempos de tratamento térmico. Vê-se que para a amostra 5a (850 °C) a histerese diminui bastante após 3 horas de tratamento térmico. Para as amostras 5c e 5d a variação de histerese é bastante pequena. Fortes variações, como as da intensidade de PL, não são percebidas para C-V. A amostra 5b (1000 °C) apresentou sérios problemas de interface, como se pode ver pela figura 4.34. Atribuímos isto a problemas na interface Al/Si e Al/SRSO, devido a alguma ocorrência durante o processo de fabricação dos capacitores, entre a deposição do Al e a sinterização desses contatos. No entanto, podemos ver que a curva para 2 horas de tratamento térmico não apresenta características de problemas de interface e apresenta alta histerese (tão alta quanto para as amostras 5c e 5d). Nas tabelas 4.10 a 4.12 abaixo, temos os valores de  $V_{fb}$  e carga efetiva no óxido para as amostras 5a a 5d medidas com tensão de polarização de 10 V e tratadas termicamente por 1, 2 e 3 horas.

**Tabela 4.10:** Tensão de banda plana e carga no óxido para 10 V de tensão de polarização.

Amostra	$V_{fb}$ (V)	$Q_{ef}/q$ (cm <sup>-2</sup> )	$V_{fb}$ (V)	$Q_{ef}/q$ (cm <sup>-2</sup> )
5a1h	-7,025	$7,683 \times 10^{13}$	2,832	$-3,267 \times 10^{13}$
5b1h	-7,1	$8,762 \times 10^{13}$	0,25	$-4,49 \times 10^{12}$
5c1h	-7,557	$8,524 \times 10^{13}$	4,512	$-5,324 \times 10^{13}$
5d1h	-6,948	$6,305 \times 10^{13}$	4,22	$-4,05 \times 10^{13}$

**Tabela 4.11:** Tensão de banda plana e carga no óxido para 10 V de tensão de polarização.

Amostra	$V_{fb}$ (V)	$Q_{ef}/q$ (cm <sup>-2</sup> )	$V_{fb}$ (V)	$Q_{ef}/q$ (cm <sup>-2</sup> )
5a2h	-5,737	$5,231 \times 10^{13}$	2,879	$-2,781 \times 10^{13}$
5b2h	-7,733	$8,5283 \times 10^{13}$	3,558	$-4,103 \times 10^{13}$
5c2h	-7,301	$9,2316 \times 10^{13}$	4,533	$-5,955 \times 10^{13}$
5d2h	-6,680	$8,6086 \times 10^{13}$	5,414	$-7,171 \times 10^{13}$

**Tabela 4.12:** Tensão de banda plana e carga no óxido para 10 V de tensão de polarização.

Amostra	$V_{fb}$ (V)	$Q_{ef}/q$ (cm <sup>-2</sup> )	$V_{fb}$ (V)	$Q_{ef}/q$ (cm <sup>-2</sup> )
5a3h	-4,794	$5,112 \times 10^{13}$	-1,198	$1,189 \times 10^{13}$
5b3h	-3,97	$4,30 \times 10^{13}$	0,078	$-1,724 \times 10^{12}$
5c3h	-6,954	$6,89 \times 10^{13}$	4,715	$-4,81 \times 10^{13}$
5d3h	-7,185	$8,90 \times 10^{13}$	5,44	$-6,92 \times 10^{13}$

O comportamento das amostras para outras tensões de porta (3 V e 10 V) em função do tempo de tratamento térmico, é semelhante àquele mostrado na figura 4.34. Para 3 V a histerese é praticamente inexistente para a amostra 5a e é bem reduzida para as outras amostras. Este resultado mostra que uma região cada vez maior do óxido está sendo carregada por portadores injetados através do substrato.

Diferentes tempos de tratamento térmico para temperaturas acima de 1000 °C não têm tanta influência nas características de histerese dos capacitores MOS feitos com SRSO quanto têm nas propriedades de PL destes mesmos materiais. As amostras 5c e 5d não sofrem variação considerável na histerese em função do tempo de tratamento térmico. No entanto, para a amostra 5a é nítida a grande redução para 3 horas de tratamento. Pela tabela 4.12, vê-se que a densidade de carga efetiva no óxido para esta amostra tratada por 3 horas é positiva, tanto após a amostra ser submetida à condição de inversão quanto à de acumulação. A partir disso, supomos que este efeito se deve a um aumento na densidade de defeitos (NBOHC) dentro do óxido após 3 horas de tratamento térmico. Além disso, defeitos NOV também podem estar presentes; estes defeitos agem como doadores profundos [89, 90]. No momento em que se aplica uma tensão positiva na porta, como na acumulação, estes defeitos podem ficar ionizados e contribuir para a carga efetiva positiva no óxido, contribuindo também para o efeito observado na amostra 5a. Observa-se também nas tabelas 4.10 a 4.12 que a densidade de carga efetiva positiva é sempre maior que a negativa. Os defeitos no óxido devem estar contribuindo com o balanço total de cargas positivas.

Ainda que a amostra 5b tenha apresentado problemas, o que aparentemente afetou principalmente o valor da capacitância para 3 horas, pode-se perceber um comportamento parecido com aquele da amostra 5a. As medidas de PL também podem sustentar a idéia de maior concentração de defeitos para 5a e 5b, pois ambas apresentam emissão mais significativa relacionada a defeitos.

Concluimos então que as amostras 5c e 5d apresentam uma melhor estrutura, melhor e mais confiável performance. As amostras 5a e 5b, apesar de demonstrarem características de histerese, apresentam grande influência de defeitos presentes no óxido, o que representa um problema uma vez que o tipo de defeitos presentes no óxido, NBOH e NOV, são de alta prevalência e difíceis de controlar. Sendo assim, após tratamentos térmicos de 1100 °C e 1150 °C a estrutura criada na amostra, com o surgimento dos nc-Si ou nanoestruturas amorfas tende a reduzir a densidade de defeitos relacionados ao oxigênio e/ou reduzir sua influência na operação dos dispositivos MOS.

## Capítulo 5

### Conclusões e perspectivas

Encontramos a estequiometria adequada para nossos filmes de SRSO no sentido de que conseguimos otimizar as características de intensidade de PL e de histerese dos nossos capacitores MOS.

Pudemos associar equações empíricas, relacionadas ao nosso sistema de deposição, para o índice de refração do SiO<sub>2</sub> nos filmes de SRSO em função do fluxo de O<sub>2</sub> e da razão de concentração dos elementos O/Si. Estas equações nos permitem, quantitativamente, ajustar a concentração de Si nos nossos filmes, através dos parâmetros de processo do nosso sistema de deposição.

A comparação dos resultados de FTIR e PL (e com a literatura) nos permitiu concluir que filmes de SRSO contendo nanoestruturas de Si cristalinas, nc-Si, apresentam mais altas intensidades de PL. Logo, os nc-Si são emissores de luz mais eficientes que nanoestruturas amorfas.

A intensidade de PL varia muito pouco com o tempo de tratamento térmico para temperaturas abaixo de 1100 °C. Para 1150 °C a variação de intensidade é bastante alta. Pudemos associar esse comportamento a uma mudança de fase cristalina que ocorre lentamente nas nanoestruturas de Si nas amostras tratadas a 1150 °C.

Os resultados de microscopia eletrônica (HRTEM), mostraram que nossas amostras contêm nc-Si com tamanho predominante de ~ 2 nm. Através das imagens de EFTEM vimos que a região contendo as nanoestruturas de Si dista ~ 5 nm do substrato e tem um óxido de porta de espessura entre 10 e 15 nm.

A histerese observada nas amostras tratadas a temperaturas de 1100 °C a 1150 °C não apresenta diferença significativa. A isso podemos dizer que a cristalinidade das nanoestruturas de Si não tem tanta importância para a característica de armadilha de carga quanto tem para a característica de centro luminescente, uma vez que para tratamentos até 1100 °C ainda existem muitas nanoestruturas de Si amorfas imersas no óxido. No entanto, a separação de fases está

completa e defeitos relacionados ao oxigênio não mostraram ser influentes tanto nas propriedades ópticas quanto elétricas, para essas duas temperaturas.

As características C-V dos dispositivos MOS tratados a temperaturas de 850 °C e 1000 °C mostraram muita influência de defeitos relacionados ao oxigênio (NBOHC, NOV). Diante da dificuldade de se controlar a concentração desse tipo de defeitos no óxido, acreditamos que as temperaturas de 1100 °C e 1150 °C são mais adequadas para o tratamento de filmes de SRSO para aplicações em optoeletrônica e nanoeletrônica, pois para essas temperaturas temos melhores propriedades luminescentes e menos influência de defeitos nas características C-V de nossas amostras. Isso exigiria algumas mudanças no processo CMOS tradicional, uma vez que essa tecnologia utiliza temperaturas até 1000 °C.

Deve-se enfatizar que estudos relacionados à importância da temperatura para as características elétricas de dispositivos MOS contendo nanoestruturas de Si não têm sido reportados. Assim, nosso resultado pode contribuir para um melhor entendimento das propriedades elétricas desses dispositivos.

Para o futuro pretendemos realizar um trabalho mais minucioso combinando resultados de TEM, difração de raios-X (XRD) e espectroscopia Raman para melhor delinear a questão das transições de fases cristalinas das nanoestruturas de Si imersas em matrizes de óxido de Si e sua influência nas propriedades ópticas e elétricas desses materiais.

Quanto à aplicação em dispositivos, apesar dos bons resultados de PL e C-V das nossas amostras, faz-se ainda necessário um maior controle dos tamanhos e distribuição de tamanhos das nanoestruturas de Si. A nossa idéia é produzir para o futuro camadas ultrafinas (entre 3 e 4 nm) de SRSO intercaladas por camadas de SiO<sub>2</sub>. Como isso, cria-se uma barreira para o crescimento das nanoestruturas e obtem-se um maior controle dos seus tamanhos. Isso é de grande importância, visto que as propriedades das nanoestruturas de Si dependem de quão alargado se torna o *gap* entre seus níveis de energia. Isso define o grau de confinamento, se forte ou fraco, e conseqüentemente os comprimentos de onda de emissão e o quão grande é a barreira para confinamento de cargas.

## Referências

- [1] Canham, L. T. *Appl. Phys. Lett.* **57**, (1990) pp. 1046.
- [2] Pavesi L. et al. (2000) *Nature* **408** (6811) pp. 440.
- [3] Light Emitting Silicon for Microelectronics, edited by Ossini S., Pavesi L. and Priolo F., Springer Tracts in Modern Physics, Springer-Verlag (2003).
- [4] J. De la Torre *et al.*, *Optical Materials* **27** (2005) pp. 1004.
- [5] Jiabin Mei *et al.*, *Solid State Communications* **131** (2004) pp. 701.
- [6] Dal Negro L., Cazzanelli M., Pavesi L., Ossicini S., Pacifici D., Franzò G., Priolo F., and Iacona F., *Appl. Phys. Lett.* **82**, (2003) pp. 4636.
- [7] Daldosso N. *et al.*, *Phys. Rev. B* **68**, (2003) pp. 085327.
- [8] Khriachtchev L. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **81**, (2002) pp. 1357.
- [9] Nesheva D. *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids* **68** (2007) pp. 725.
- [10] Lu T. Z. *et al.*, *J. Appl. Phys.* **100**, (2006) pp. 014310.
- [11] Ammendola G. *et al.*, *Solid-State Electron.* **48** (2004), pp. 1483.
- [12] Sébastien Decossas, et al., *Nanotechnology* **14** (2003) pp. 1272.
- [13] Zacharias M., Heitman J., Scholz R., Kahler U., Schimdt M. and Bläsing J., *Appl. Phys. Lett.* **80**, No. 4, (2002).
- [14] Butturi M.A., Carotta M.C., Martinelli Passari G., L., Youssef G.M., Chiorino A., Ghiotti G., *Solid State Commun.* **101** (1997) pp. 11.
- [15] Yi L., Scholz R. and Zacharias M. (2007), *J. Lumines.* **122-123**, pp. 750-752.
- [16] International Technology Roadmap for Semiconductor, 2008 Update, Interconnect (<http://www.itrs.net>)
- [17] Soref R.A., *Proc. of IEEE* **81** (12 dec 1993) pp. 1687.
- [18] Kimerling L. C. *Appl. Surf. Sci.* **159-160** (2000) pp. 8.
- [19] Bisi O., Campisano S.U., Pavesi L. and Priolo F. *Silicon based microphotonics* (IOS press, Amsterdam 1999)
- [20] Masini G., Colace L. and Assanto G. *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* **89** (2002) pp. 2.

- [21] Irace A., Coppola G., Breglio G. and Cutulo A. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **6** (2000) pp. 14.
- [22] Li B., Jiang Z., Zhang X., Wang X., Wan J., Li G. and Liu E. *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) pp. 2108
- [23] Csutak S.M., Schaub J.D., Wu W.E. and Campbell J.C. *IEEE Photonics Technol. Lett.* **14** (2002) pp. 516
- [24] Winnerl S., Buca D., Lenk S., Buchal Ch., Mantl S. and Xu D-X. *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* **89** (2002) pp. 73
- [25] Gelloz B. and Koshida N. *J. Appl. Phys.* **88** (2000) pp. 4319
- [26] Green M.A., Zhao J., Wang A., Reece P.J. and Gal M. *Nature* **412** (2001) pp. 805
- [27] Dumke W.P., *Phys. Rev.* **127** (1962) pp. 1559.
- [28] Ng W.L., Lourenço M.A., Gwilliam R.M., Ledain S., Shao G. and Homewood K.P., *Nature* **410** (2001) pp. 192.
- [29] Jonsson P., Bleichner H., Isberg M. and Nordlander E., *J. Appl. Phys.* **81** (1997) pp. 2256.
- [30] Kouvatsos D.N., Ioannou-Sougleridis V., Nassiopoulou A.G. *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* **101** (2003) pp. 270.
- [31] Yamazki S., Hatakeyama K., Kagawa I. And Yamashita Y., *IEDM Tech. Dig* (1973) pp. 355.
- [32] Yamazki S., U. S. Patent 3,805,130 (1974).
- [33] International Technology Roadmap for Semiconductors (2003).
- [34] Shin Y., *2005 Symp. VLSI Tech. Dig.* (2005) pp. 156.
- [35] Lopes J.M.J., Nanoestruturas Luminescentes de Ge e Sn em Camadas de SiO<sub>2</sub> Implantadas, 2005, Tese (Doutorado em Física), Inst. de Física, Univ. Fed. do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- [36] Porter D.A., Easterling K.E., Phase transformations in metals and alloys, 2<sup>nd</sup> ed. London, Chapman & Hall, 1992.
- [37] Marcon, E.L., Análise por Simulação Numérica da Dinâmica de Crescimento Competitivo de Precipitados em Matrizes Sólidas, 1997, 91f, Dissertação (Mestrado em Engenharia), Escola de Engenharia, Univ. Fed. do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.
- [38] Woorhees, P. W., The theory of Ostwald ripening, *J. Stat. Phys., New York*, v. **38**, no.1/2 (1985) pp. 231.

- [39] Yao J.H., Elder K.R., Guo H., Grant M., Theory and simulation of Ostwald ripening, *Phys. Rev. B*, Woodbury, **47** (21), pp. (1993) 14110.
- [40] Lifshitz, I.M., Slyosov, V.V., The kinetics of precipitation from supersaturated solid solution, *J. Phys. Chem. Solids*, London, 19, (1-2), (1961) pp. 35.
- [41] Fichmeister H., Grimvall G., Ostwald ripening: a survey. In: Kuczunsk G.C. (Ed.) *Sintering and related phenomena*. London: Plenum (1973) pp. 119.
- [42] Marder M., Correlations and Ostwald ripening. *Phys. Rev. A*, Woodbury 36 (2) (1987) pp. 858.
- [43] Fauchet P.M., *J. Lumin.* **70**, (1996) pp. 294.
- [44] Tysbeskov L., Duttagupta S.P., Hirschman K.D., Fauchet P., *Appl. Phys. Lett.* **68**, (1996) pp. 2058.
- [45] Seifarth H., Grötzschel R., Markwitz A. Matz W., Nitzsche P., Rebohle L., *Thin Solid Films* **330**, (1998) pp. 202.
- [46] Iacona F., Franzò G. Spinella C., *J. Appl. Phys.* **87**, (2000) pp. 1295.
- [47] J. De la Torre *et al.*, *Optical Materials* **27**, (2005) pp. 1004.
- [48] Daldosso N., Luppi M. Ossicini S., Degoli E., Magri R., Dalba G., Fornasini P., Grisenti R., Rocca F., Pavesi L., Boninelli S., Priolo F., Spinella C. Iacona F., *Phys. Rev. B* **68**, (2003) pp. 085327.
- [49] Shimizu-Iwayama T., Kurumado N., Hole D.E, Townsend P.D., *J. Appl. Phys.* **83**, (1998) pp. 6018.
- [50] Trwoga P.F., Kenyon A.J., Pitt C., *J. Appl. Phys.* **83**, (1998) pp. 3789.
- [51] Brus L.E., *J. Phys. Chem.*, **90**, (1986) pp. 2555.
- [52] Haug H., Koch S.W., *Quantum theory of the optical and electronic properties of Semiconductor*. Singapore: World Scientific (1990).
- [53] Xia J.-B., *Phys. Rev. B*, **40**, (1989), pp. 8500.
- [54] Yoffe A.D., *Adv. Phys.* **51**, (2002) pp. 799.
- [55] Fernandez B.G., López M., García C., Pérez-Rodríguez A., Morante J.R. Bonafos C. Carrada M. Claverie A., *J. Appl. Phys.* **91**, (2002) pp. 798.
- [56] Kanemitsu Y., Masuda K., Yamamoto M., Kajiyama K., Kushida T., *J. Lumin.* **87/89**, (2000) pp. 457.

- [57] Yang C.M., Shcheglov K.V. Vahala K.J., Atwater H.A., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **106**, (1995) pp. 433.
- [58] Min K.S., Shcheglov K.V., Yang C.M., Atwater H.A., Brongersma M.L., Polman A., *Appl. Phys. Lett.* **68**, (1996) pp. 2511.
- [59] Ivanda M., Clasen R., Hornfeck M. and Kiefer W, *J. Non-Cryst. Solids* **322** (2003) pp. 46.
- [60] Stevens Kalceff M.A., *Phys. Rev. B* **57**, (1998) pp. 5674.
- [61] Trukhin A.N., Jansons J., Fitting H.-J., Barfels T. and Schmidt B., *J. Non-Cryst. Solids* **331**, (2003) pp. 91.
- [62] Vaccaro L., Cannas M. and Boscaino R., *Solid State Commun.* 146, (2008) pp. 148.
- [63] Roushdey Salh, von Czarnowski A., Zamoryanskaya M.V. and Kolesnikova E.V., *Phys. Status Solidi A-Appl. Mat.* **203**, (2006) pp. 2049.
- [64] Munekuni S., Yamanaka T., Shimogaichi Y., Tohmon R. and Ohki Y., *J. Appl. Phys.* **68**, (1990) pp. 1212.
- [65] Skuja L., *J. Non-Cryst. Solids* **239**, (1998) pp.16.
- [66] Skuja L., *J. Non-Cryst. Solids* **149**, (1992) pp.77.
- [67] *Towards the first silicon laser*, editado por L. Pavesi, S. Gaponenko and L. dal Negro, NATO Science Series (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2003).
- [68] Iacona F., Franzo G., Moreira E.C., Priolo F., *J. Appl. Phys.* **89** (2001) pp. 8354.
- [69] Zhang R.J., Seo S.Y., Milenin A.P., Zacharias M. and Gösele U., *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) pp. 153120.
- [70] Tiwari S., Rana F., Hanafi H., Hartstein A., Crabbé E.F., *Appl. Phys. Lett.* **68** (10) (1996) pp. 1377.
- [71] De Blawe J., Ostraad M., Green M.L., Weber G., Sorch T., Kerber A., Klemens F., Cirelli R., Ferry E., Grazul J.L., Baumann F., Kim Y., Mainsfield W., Bude J., Lee J.T.C., Hillenius S.J., Flagan R.C. and Atwater H.A., *IEDM Tech. Dig.* (2000) pp. 683.
- [72] Steimle R., Rao R., Sadd M., Swift C., Hradsky B., Straub S., Merchant T., Stoker M., Parikh C., Anderson S., Rossow M., Yater J., Acred B., Harber K., Prinz E., White Jr. B. and Muralidhar R., *Proceedings of the 4<sup>th</sup> IEEE Conference on Nanotechnology* (2004) pp. 290.
- [73] Monzio Compagnoni C., Ielmini D., Spinelli A.S., Lacaita A.L., Previtali C. and Gerardi C., *Proceedings of IRPS* (2003) pp. 506.

- [74] Reece Roth J., *Industrial Plasma Engeneering*, Institute of Physics Publishing, Bristol (1995).
- [75] Betanzo, C.R., *Corrosão por plasma para tecnologia CMOS e microssistemas*, Tese de doutorado, Unicamp, Campinas, SP (2003).
- [76] Boninelli S., Iacona F., Franzò G., Bongiorno C., Spinella C. and Priolo F., *J. of Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) pp. 225003.
- [77] Collins R.J. and Fan H.Y., *Phys. Rev.* **93**, (1954) pp. 674.
- [78] Biasotto C., Daltrini A.M., Teixeira R.C., Boscoli F.A., Diniz J.A., Moshkalev S.A., *J. Vac. Sci. Technol. B* **25** (4) (2007) pp. 1166.
- [79] Sari S.O., Hollingsworth Smith P. and Gurev H.S., *Phys. Rev. B* **15** (1977) pp. 4817.
- [80] Pai P.G., Chao S.S., Takagi Y. and Lucovsky G., *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) pp. 689.
- [81] Chao S.S., Takagi Y., Lucovsky G., Pai P.G., Custer R.C., Tyler J.E. and Keem J.E., *Appl. Surf. Sci.* **26** (1986) pp. 575.
- [82] Roushdey Salh, von Czarnowski A., Zamoryanskaya M.V. and Kolesnikova E.V., *Phys. Status Solidi A-Appl. Mat.* **203**, (2006) pp. 2049.
- [83] Kučirková A., Navrátil K. 1, Pajasová L. and Vorlíček V., *Appl. Phys. A* **63**, (1996) pp. 495.
- [84] Fazio B., Vulpio M., Gerardi C., Liao Y., Crupi I., Lombardo S., Trusso S. and Neri F., *J. Electroch. Soc.*, **149** (2002) pp. G376.
- [85] João Antônio Martino, Marcelo Antônio Pavanello e Patrick Bernard Verdonck, *Caracterização Elétrica de Tecnologia e Dispositivos MOS*, São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2003.
- [86] Normand P., Toukalas D., Beltsitos K., Cherkashin N., Soncini V. and Ameen M., *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) pp. 168.
- [87] Yi L.X., Heitmann J., Scholz R. and Zacharias M., *Appl. Phys. Lett.* **81**, (2002) pp. 4248
- [88] Nesbit L.A., *Appl. Phys. Lett.* **46**, (1985) pp. 38.
- [89] Marstein E.S., Gunnas A.E., Serinca U., Jorgensen S., Olsen A., Turan T. and Finstad T.G., *Nucl Instrum. Methods Phys. Res. B* **207**, (2003) pp. 424
- [90] Zhan D.H. and Brodie D.E. *Thin Solid Films* **261**, (1995) pp. 334.

# Apêndice A – Características C-V de capacitores MOS

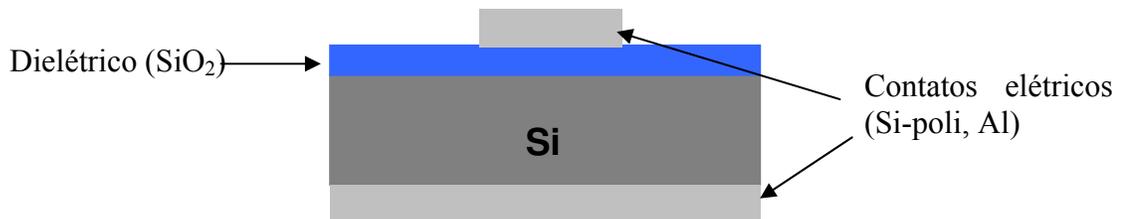
## A.1 Introdução

O objetivo deste apêndice é fazer uma exposição geral a respeito da estrutura e funcionamento de um capacitor MOS, a fim de proporcionar uma melhor interpretação dos resultados a respeito dos capacitores MOS contendo nanoestruturas de Si que fabricamos neste trabalho.

Assim, as seções a seguir tratam da estrutura de um capacitor MOS (tanto física como de bandas de energia), dos regimes de operação do capacitor e dos fatores que têm influência sobre a operação do mesmo.

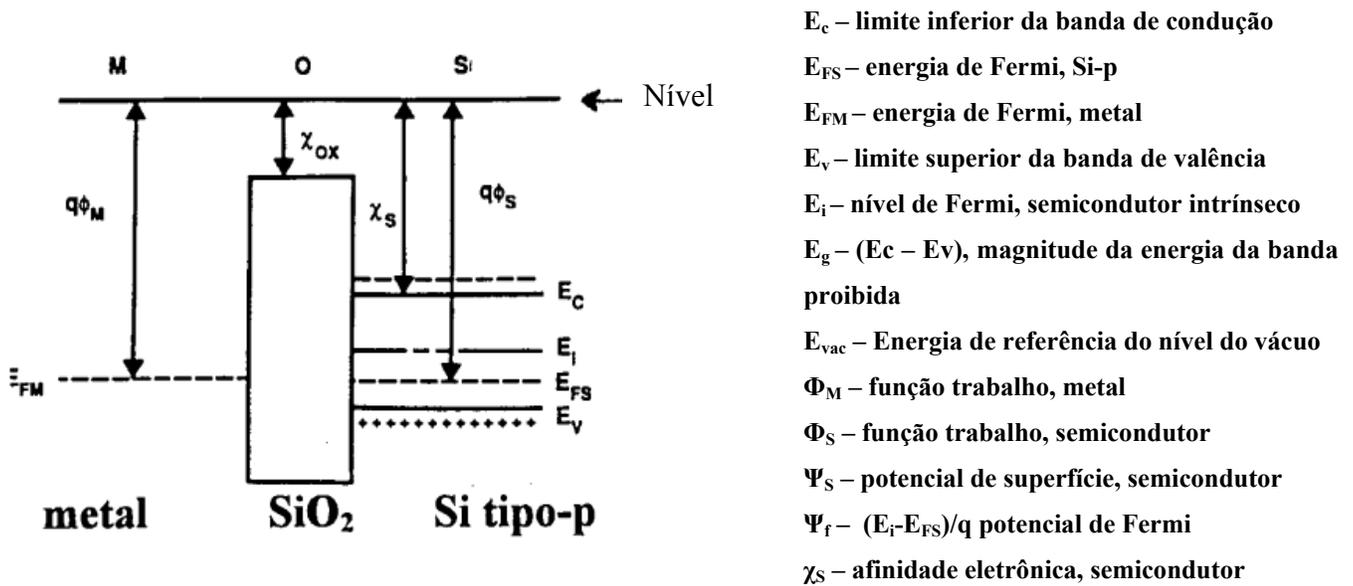
## A.2 O capacitor MOS

O capacitor MOS é uma estrutura básica para caracterização de tecnologias MOS. Sua utilização é bastante ampla, principalmente pela facilidade de sua fabricação e facilidade de análise. A estrutura física de um capacitor MOS é formada por um material condutor (e.g., Al, Si poli-cristalino, Si-poli, com alta dopagem), um material isolante (como  $\text{SiO}_2$ , por exemplo) e um semicondutor (no caso, Si). A diferença entre um capacitor MOS e um capacitor de placas paralelas é a troca de uma das placas metálicas por um semicondutor. Com essa troca, tem-se uma capacitância adicional (do semicondutor) que em série com a capacitância tradicional do isolante, altera o valor da capacitância total do dispositivo. Essa alteração da capacitância total é função da tensão aplicada aos terminais do dispositivo e pode ser observada nas curvas de capacitância-tensão (C-V).



**Figura A.1:** Estrutura física de um capacitor MOS.

Na figura A.2 apresentamos o diagrama de bandas de energia de um capacitor MOS ideal em equilíbrio termodinâmico. Considera-se ideal um capacitor quando: não há presença de cargas no óxido ou na interface Si/SiO<sub>2</sub>, as funções trabalho do semiconductor e do metal são idênticas, e a distribuição de dopantes no substrato (semiconductor) é uniforme.



**Figura A.2:** Estrutura de bandas de energia de um capacitor MOS ideal em equilíbrio térmico (substrato tipo p).

### A.3 Regimes de operação

As características C-V podem ser divididas em três regiões:

1) **Região de acumulação:** aplicando-se uma tensão negativa no eletrodo superior (porta) ( $V_G \ll 0$ ), as lacunas, que são os portadores majoritários (substrato tipo-p), são atraídas à superfície do substrato (interface óxido/semiconductor). A concentração de lacunas aumenta na superfície do silício, formando-se uma região de acumulação de portadores majoritários. O nível de energia de Fermi ( $E_{FS}$ ) aproxima-se da banda de valência. Como este nível mantém-se constante em equilíbrio térmico, há um encurvamento das bandas de energia de valência ( $E_v$ ) e condução ( $E_c$ ). A camada de acumulação, para uma concentração alta de portadores majoritários, pode ser considerada como o segundo eletrodo de um capacitor de placas paralelas, pois o primeiro é o

eletrodo superior, resultando em um campo elétrico  $E_p = -V_G/t_{ox}$  no óxido. Em condição de acumulação forte (alta tensão negativa), desde que ocorra um contato ôhmico direto entre o substrato tipo-p e a região de acumulação das lacunas, a capacitância da estrutura MOS é máxima e aproximadamente igual a capacitância no óxido, que é:

$$C_{max} = C_{ox} = (\epsilon_0 \cdot \epsilon_{ox} \cdot A)/t_{ox} \quad (\text{Eq. A.1})$$

onde:

$C_{ox}$  - capacitância no óxido;  $\epsilon_0$  permissividade no vácuo;

$\epsilon_{ox}$  - permissividade do óxido;  $t_{ox}$  - espessura do óxido;

A - área do eletrodo superior.

Ao se diminuir a tensão negativa na porta ( $V_G < 0$ ), a camada de acumulação de portadores majoritários é reduzida, pois o campo elétrico no óxido fica menos intenso. Quando  $V_G = 0$  a camada de acumulação desaparece e as concentrações de portadores na superfície se assemelham às do corpo do substrato. Nesta condição não há encurvamento das bandas de energia (condição de banda plana) e a tensão aplicada na porta é denominada tensão de banda plana ( $V_{fb}$ ), sendo  $C_{fb}$  a capacitância de banda plana correspondente. Para o capacitor MOS ideal a tensão  $V_{fb}$  é nula.

**2-) Região de depleção:** para uma tensão no eletrodo superior maior que a tensão de banda plana ( $V_G > V_{fb}$ ), ocorre um deslocamento dos portadores majoritários (lacunas) da superfície do substrato, expondo os íons das impurezas aceitadoras (cargas negativas). Assim, forma-se uma região de depleção de portadores na superfície, com largura  $W_d$ , constituída pelos íons aceitadores, que compensa o campo elétrico aplicado. Na condição de depleção, ocorre a aproximação do nível de Fermi em direção ao meio da banda proibida do semiconductor e o encurvamento de bandas. Ressalta-se que a largura  $W_d$  é proporcional ao potencial de superfície  $\psi_s(V_G)$ , que está relacionado com o encurvamento das bandas, ou seja, é função da tensão  $V_G$  aplicada no eletrodo superior.  $W_d$  é dado por [10]:

$$W_d = [(2 \cdot \epsilon_{si} \cdot \psi_s)/(q \cdot N_{A,D})]^{1/2} \quad (\text{Eq. A.2}),$$

onde:

$\epsilon_{si}$  - coeficiente de permissividade elétrica do silício;

$q$  - carga do elétron;

$N_{A,D}$  - concentração de dopantes aceitadores ou doadores no silício.

A capacitância relacionada a região de depleção ( $C_{sd}$ ) é associada em série com a capacitância do óxido do eletrodo superior, resultando em uma capacitância total da estrutura do capacitor MOS:

$$C_t(V_G) = [(1/C_{ox}) + (1/C_{sd}(V_G))]^{1/2} \quad (\text{Eq. A.3}),$$

onde:

$C_t(V_G)$  – capacitância total da estrutura MOS;

$C_{ox}$  – capacitância do óxido (Eq.1);

$C_{sd}(V_G)$  – capacitância da região de depleção, que é dada por:

$$C_{sd}(V_G) = \epsilon_{si} / W_d(V_G) \quad (\text{Eq. A.4}),$$

onde:

$\epsilon_{si}$  – constante dielétrica do silício.

**3-) Região de inversão:** No caso de  $V_G \gg V_{fb}$ , consegue-se igualar as concentrações de portadores (minoritários e majoritários) com a concentração do nível intrínseco do semiconductor ( $n = p = n_i$ ). Neste caso, os níveis intrínsecos e o de Fermi no diagrama de bandas assumem valores iguais. Ocorre a atração de portadores minoritários (elétrons) em direção a superfície do substrato. Forma-se uma camada de inversão do tipo-n na interface Si/SiO<sub>2</sub>. Com um valor maior de  $V_G$  (mantendo-se as condições de equilíbrio), há um aumento na concentração de elétrons na superfície do substrato,  $\psi_s(V_G)$  torna-se saturado e  $W_d$  torna-se constante, alcançando um valor máximo. Esta é a condição de inversão forte ( $V_G > 2V_{fb} \Rightarrow \psi_s > 2\psi_f$ ), com  $W_d = W_{max}$  (região de depleção com largura máxima). O nível de Fermi aproxima-se da banda de condução próxima da superfície.

O valor da capacitância da estrutura MOS, em condição de inversão, é função da frequência do sinal ac de polarização aplicado no eletrodo superior [10]. Para as medidas C-V em baixa frequência, tipicamente entre 5 a 100 Hz, o período de um sinal ac é muito maior que o tempo de resposta dos portadores minoritários. Então, quando formada a camada de inversão, ocorre a

geração de pares elétron-lacuna suficiente para compensar o sinal aplicado, ou seja, os elétrons (portadores minoritários) em alta concentração acompanham o sinal ac de baixa frequência, mantendo-se um estado de equilíbrio. Assim, a capacitância total para a condição de inversão torna-se igual a  $C_{ox}$  (Eq. A.1).

Para medidas C-V em alta frequência ( $> 1$  kHz), em condições de acumulação e depleção, há portadores majoritários em concentração suficiente para responder a um sinal ac deste tipo. Mas, na inversão, a capacitância é determinada pelo tempo de resposta dos portadores minoritários. Para um sinal de polarização em alta frequência, há um atraso dos portadores minoritários em relação a este sinal ac, ou seja, estes portadores não são gerados em taxa alta suficiente para compensar o sinal aplicado no eletrodo superior. Ocorre a modulação da camada de depleção de largura máxima e constante. Na condição de inversão forte, portanto, a capacitância total da estrutura MOS torna-se mínima:

$$C_{min} = [(1/C_{ox}) + (W_{dmax}/\epsilon_{si})]^{1/2} \quad (\text{Eq. A.5}),$$

onde:

$C_{min}$  - capacitância total mínima para condição de inversão; utilizando-se sinal de polarização de alta frequência;

$W_{dmax}$  - largura máxima da camada de depleção;

$C_{ox}$  - capacitância no óxido;

$\epsilon_{si}$  - constante dielétrica do silício.

Numa estrutura MOS não ideal, há a presença de cargas no óxido e na interface Si/SiO<sub>2</sub>, e as funções trabalho do metal e do semiconductor são diferentes. Isto provoca um deslocamento da curva C-V da estrutura MOS real em relação à ideal [4], pois a diferença de potencial entre os eletrodos do capacitor MOS ( $V_G$ ) depende diretamente da diferença das funções trabalho ( $\phi_{MS}$ ), da tensão no óxido ( $V_{ox}$ ), que é relacionada com as cargas efetivas no óxido ( $Q_{ef}$ ), e do potencial de superfície ( $\psi_s$ ):

$$V_G = V_{ox} + \phi_{MS} + \psi_s \quad (\text{Eq. A.6}),$$

(a) Para um capacitor MOS ideal, a Eq. C.3.6 torna-se:

$$V_G = \psi_s, \text{ pois } V_{ox} = 0 \text{ e } \phi_{MS} = 0.$$

Para  $V_G = V_{fb}$  (condição de banda plana);  $\psi_s = 0$ , portanto,  $V_{fb} = 0$

(b) Para um capacitor MOS real:

$$V_{ox} = Q_{ef} \cdot A / C_{ox},$$

onde:

$C_{ox}$  é dado pela Eq. A.1;

A - área do dispositivo;

$Q_{ef}$  - carga efetiva no óxido.

Para condição de banda plana:

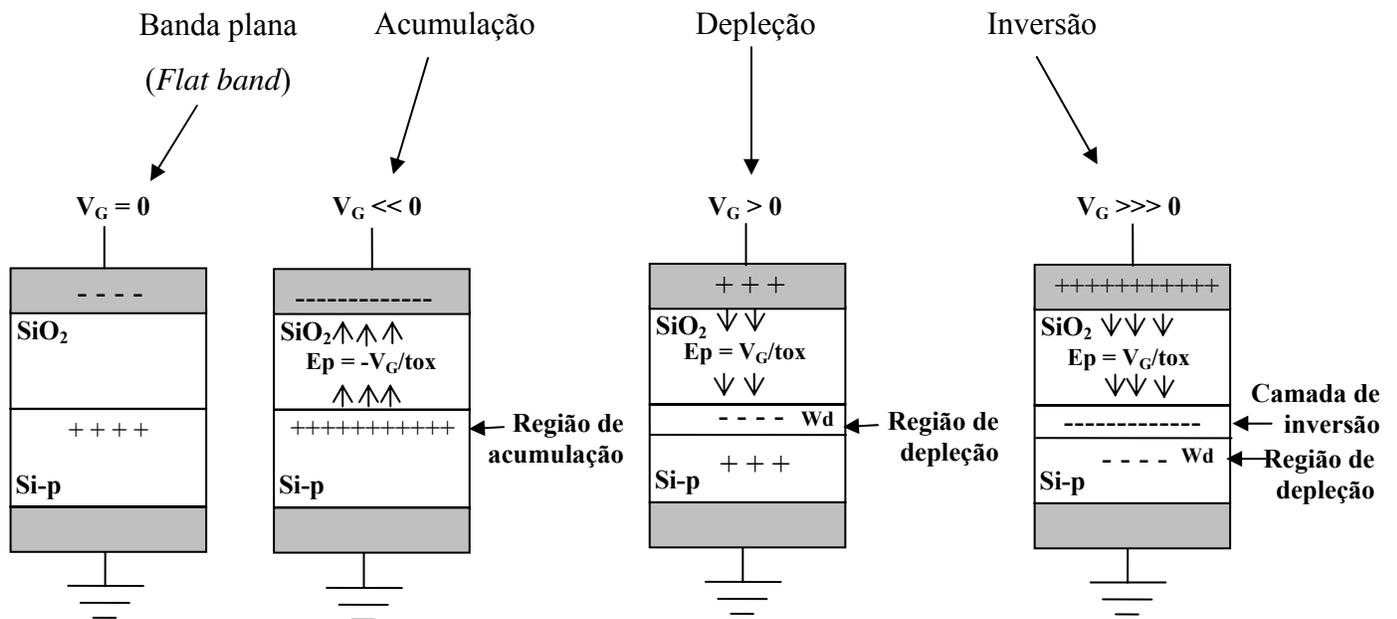
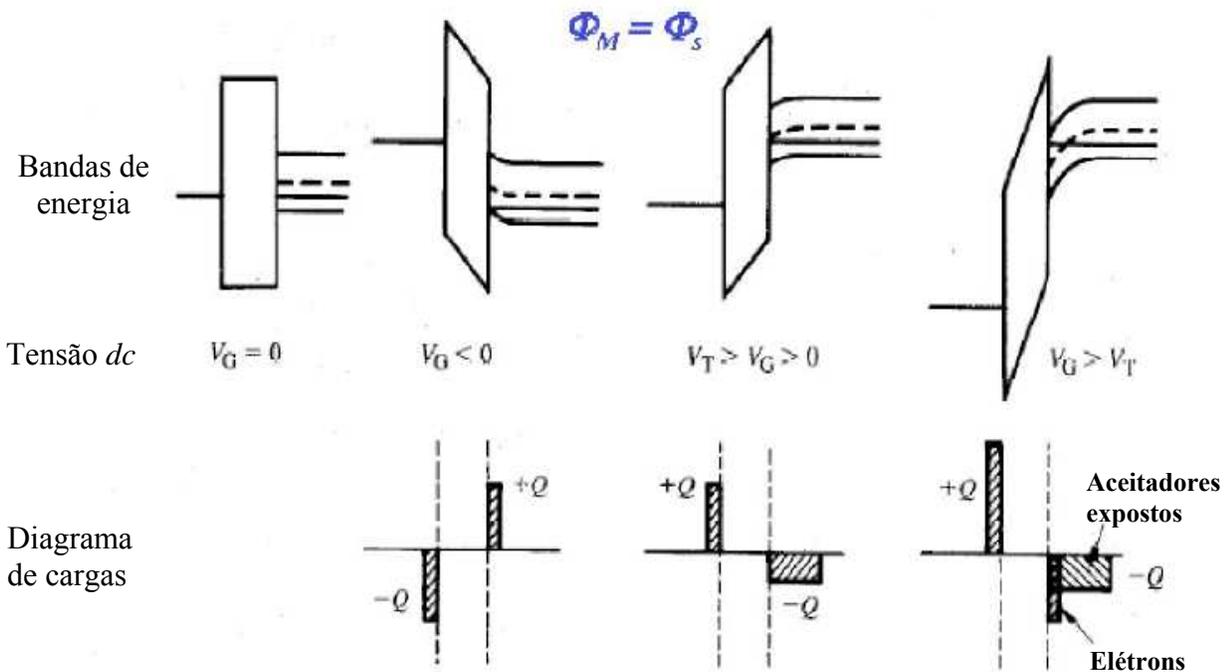
$$\psi_s = 0; V_G = V_{fb} = \phi_{MS} + Q_{ef} \cdot A / C_{ox} \quad (\text{Eq. A.7}).$$

Da expressão A.7, tem-se que:

$$Q_{ef} = [ \phi_{MS} - V_{fb} ] \cdot C_{ox} / A \quad (\text{Eq. A.8})$$

Desta maneira, verifica-se um deslocamento no eixo da tensão (de  $V_{fb} = 0$  para  $V_{fb} = V_G$ ) da curva C-V experimental (real) em relação à teórica (ideal). A técnica C-V permite determinar importantes propriedades elétricas das estruturas MOS, através de comparação das curvas experimentais e teóricas [9]. Diferentes procedimentos de medidas e métodos (recursivo, gráficos e de deslocamentos das curvas C-V) são utilizados para determinar estas propriedades, como: capacitância de banda plana ( $C_{fb}$ ), tensão de banda plana ( $V_{fb}$ ), largura da camada de depleção ( $W_d$ ), espessura do óxido ( $t_{ox}$ ), concentração efetiva de dopantes eletricamente ativos ( $N_{A,D}$ , sendo A - dopantes aceitadores e D - dopantes doadores), densidade de carga efetiva no óxido ( $Q_{ef}$ ), densidade de cargas capturadas na interface ( $Q_{it}$ ), densidade de cargas móveis ( $Q_m$ ), densidade de cargas fixas ( $Q_f$ ) e densidade de cargas capturadas ( $Q_{ot}$ ) no óxido [10].

A figura A.3 mostra os diagramas de banda para cada uma das condições discutidas acima e também os diagramas de carga, para cada uma das condições. Esquemas ilustrativos da estrutura física dos capacitores MOS em cada uma das condições também são mostrados.



**Figura A.3:** Condições de operação e estrutura física de um capacitor MOS (adaptado de [15]).

## A.4 Cargas no óxido de silício [10-14]

Há quatro tipos de cargas que normalmente são observadas na estrutura do SiO<sub>2</sub> e na interface SiO<sub>2</sub>/Si: cargas móveis, cargas capturadas no óxido, cargas fixas e cargas capturadas na interface.

A carga efetiva  $Q_{ef}$  no óxido compreende estes quatro tipos de cargas. A presença delas no óxido ou na interface óxido/semicondutor diminui a integridade do filme isolante e aumenta a instabilidade do comportamento dos dispositivos MOS, gera ruídos, aumenta as correntes de fuga das junções e da superfície, diminui a tensão de ruptura dielétrica, altera o potencial de superfície  $\psi_s$ , afeta a tensão de limiar  $V_t$ . Níveis aceitáveis de densidade de carga efetiva no óxido em circuitos *ULSI* são da ordem de  $10^{10}$  cm<sup>-2</sup>.

### a) $Q_m$ - Cargas Móveis

As cargas móveis  $Q_m$  são associadas à contaminação do óxido de silício por íons dos metais alcalinos Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e Li<sup>+</sup> e íons H<sup>+</sup> e H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Estes íons são móveis no óxido sob efeito de campo elétrico à temperatura ambiente. Alteram o potencial de superfície  $\psi_s$  e provocam instabilidade das características elétricas dos dispositivos MOS.

Estas cargas, principalmente os íons de sódio Na<sup>+</sup>, podem incorporar-se ao óxido de silício nos processos de evaporação, oxidação térmica, recozimento térmico, aplicação de fotorresiste e em qualquer etapa da fabricação, em que se utiliza o manuseio das lâminas. A contaminação do óxido por cargas móveis pode ser reduzida para níveis aceitáveis da ordem de  $10^{10}$  cm<sup>-2</sup>, através de diversos métodos que são empregados em tecnologia CMOS [10-14].

### b) $Q_{it}$ - Cargas capturadas na interface

Por localizar-se na interface entre o SiO<sub>2</sub> (material amorfo) e o Si (material cristalino), as cargas capturadas na interface  $Q_{it}$  ocorrem devido aos defeitos de posicionamento atômico de uma estrutura silício-oxigênio (Si parcialmente oxidado ou Si não saturado) e a presença de impurezas metálicas. Estados quânticos de energia são introduzidos na banda proibida do silício por estas cargas  $Q_{it}$ , permitindo uma maior facilidade de comunicação elétrica entre as bandas de

valência e condução do silício. Conforme o potencial de superfície, esta facilidade de comunicação elétrica permite variar o estado da carga  $Q_{it}$  capturando (carregando) ou emitindo (descarregando) portadores [10-14]. Portanto, estas cargas são positivas ou negativas. A presença de  $Q_{it}$  na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  depende de vários parâmetros das etapas de fabricação dos dispositivos MOS [10-14], tais como: orientação cristalográfica dos substratos de silício, que determina a densidade relativa de ligações na interface, sendo  $Q_{it}(111) > Q_{it}(110) > Q_{it}(100)$ ; temperatura de oxidação; ambiente de oxidação ( $Q_{it}$  de ambiente de  $\text{H}_2\text{O} > Q_{it}$  de ambiente de  $\text{O}_2$ ); recozimento pós-oxidação em  $\text{N}_2$  em alta temperatura por tempo prolongado; contaminação por impurezas interfaciais (em ambientes de difusão, oxidação e implantação); recozimento a baixa temperatura em ambientes sem a presença de hidrogênio; e processos radioativos (litografia por feixe de elétrons, raio-X e UV, evaporação por feixe de elétrons, implantação iônica, plasma e pulverização) que quebram ligações atômicas.

A neutralização efetiva das cargas  $Q_{it}$  é executada por processos de recozimento pós-metalização (sinterização) em baixa temperatura (aproximadamente  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ) em ambientes com a presença de hidrogênio [10-14]. O hidrogênio reduz a presença de  $Q_{it}$ , pois satura as ligações dos átomos de oxigênio e de silício e remove os defeitos estruturais na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . A unidade de densidade de cargas capturadas na interface  $D_{it}$  é normalmente representada por número de cargas/ $\text{cm}^2\text{-eV}$  e valores da ordem de  $10^{10}/\text{cm}^2\text{-eV}$  são aceitáveis para tecnologia *ULSI*.

### **c) $Q_f$ - Cargas fixas**

As cargas fixas  $Q_f$  localizam-se na camada do óxido a menos de 2,5 nm da interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , que é a região de óxido tensionado (óxido não-estequiométrico, com composição do tipo  $\text{SiO}_x$ ). As cargas fixas  $Q_f$  não se comunicam eletricamente entre as bandas de valência e condução do silício (não há troca de portadores com o semiconductor) e mantêm seu estado de carga (são cargas positivas). A presença de  $Q_f$  no óxido depende de vários parâmetros, que são: a orientação cristalina dos substratos de silício ( $Q_f(111) > Q_f(110) > Q_f(100)$ ), o ambiente de oxidação (seco ou úmido), a temperatura de oxidação, as condições de resfriamento dos substratos de silício após a oxidação e a pressão de  $\text{O}_2$  no ambiente de oxidação [10-14].

#### d) $Q_{ot}$ - Cargas capturadas no óxido

As cargas capturadas no óxido  $Q_{ot}$  localizam-se por todo o volume do filme de  $SiO_2$  e são lacunas ou elétrons em armadilhas (*traps*) no corpo do óxido. Estas armadilhas são impurezas e ligações atômicas quebradas (provocadas por tensões e defeitos no óxido). Normalmente são neutras, mas tornam-se carregadas quando elétrons ou lacunas são introduzidos no óxido por: tunelamento de portadores do substrato de silício ou da porta (pode ocorrer para dispositivos MOS com óxidos de porta ultrafinos); injeção de portadores por avalanche (pode ocorrer quando há grande diferença de potencial entre as várias regiões de um dispositivo em operação, provocando a aceleração de portadores por avalanche para dentro do óxido); e exposição à radiação ionizante (com energia  $> 8.8$  eV (energia do *gap* do  $SiO_2$ ) [10-14]. Além disso, as cargas capturadas no óxido  $Q_{ot}$  não variam com a polarização da porta, como ocorre com as cargas capturadas na interface. Recozimentos em ambiente com hidrogênio em aproximadamente  $450$  °C são eficazes na minimização das cargas  $Q_{ot}$ .

### A.5 Variações nas características C-V

As Figuras A.4 (a), (b), (c) e (d) apresentam as variações básicas da característica C-V de um capacitor medida em alta frequência, provocadas pela presença das cargas  $Q_m$ ,  $Q_f$ ,  $Q_{it}$  e  $Q_{ot}$ , respectivamente. Os deslocamentos no eixo da tensão das curvas C-V são as variações produzidas pela presença de  $Q_m$ ,  $Q_f$  e  $Q_{ot}$  no óxido. As curvas tracejadas representam a característica C-V de um dispositivo MOS ideal. Como estas variações são similares, necessita-se de uma identificação completa da origem de cada carga [14]:

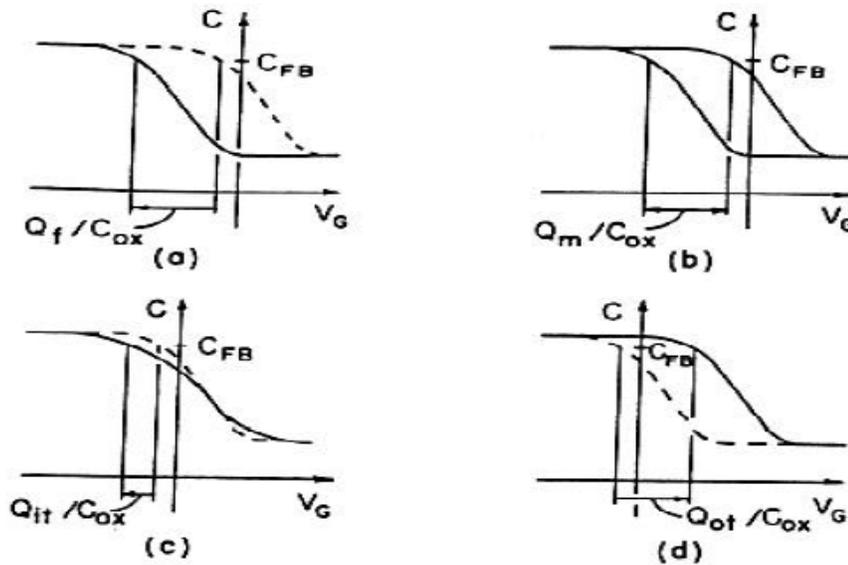
A presença da carga fixa  $Q_f$  no óxido, que é geralmente positiva, provoca um deslocamento negativo no eixo da tensão e não exhibe histerese (deslocamento para sinais de rampa crescentes e decrescentes) na curva C-V (figura A.4 (a)).

A presença da carga móvel  $Q_m$ , que é geralmente devida a íons positivos que respondem a aplicação de campos locais no óxido mesmo em temperatura ambiente, provoca histerese na

curva C-V devido à movimentação desses íons no óxido, causada pela tensão em rampa aplicada durante a medida (figura A.4 (b)).

A presença da carga capturada  $Q_{ot}$  no óxido provoca principalmente um deslocamento positivo (causado por elétrons capturados) ou negativo (causado por lacunas capturadas) no eixo da tensão, resultante em perturbações como a passagem de uma corrente eletrônica no óxido ou a geração de pares de elétrons-lacunas móveis dentro do óxido (figura A.4 (d)). As cargas  $Q_{ot}$  no óxido também podem provocar histerese na curva C-V.

A carga capturada na interface  $Q_{it}$  provoca uma distorção na curva C-V de alta frequência (figura A.4 (c)). Ela está associada à densidade  $D_{it}(E)$  de estados quânticos de energia introduzidos por defeitos na banda proibida do silício (onde as cargas podem ser capturadas), o que causa uma maior comunicação elétrica entre as bandas de valência e condução do silício, resultando em um deslocamento  $\Delta V_{fb}$  da tensão de banda-plana na medida [14].



**Figura A.4:** Variações básicas nas características C-V de alta frequência provocadas pela presença das cargas (a)  $Q_f$ , (b)  $Q_m$ , (c)  $Q_{it}$  e (d)  $Q_{ot}$  num óxido sobre substrato  $p$  [14]. A característica C-V de um capacitor MOS ideal está representada pelas linhas tracejadas.

Assim, a presença de nanoestruturas de Si dentro de uma matriz de óxido provoca deslocamentos na  $V_{fb}$ , pois podem atuar com armadilhas para cargas. Logo, a presença de cargas dentro das nanoestruturas vai criar deslocamentos nas curvas C-V para a direita, caso as cargas

presas nas nanoestruturas sejam negativas ou para a esquerda, caso as cargas sejam positivas. Durante a varredura em tensão esse efeito será visto como histereses nos gráficos de C-V.

## A.6 Referencias

- [1] J.E. Lilienfeld, U.S. Patent, 475175 (1926), 1877140 (1928) e 190018 (1928).
- [2] O. Heil, British Patent, 439457 (1935).
- [3] W. Shockley and G.L. Pearson, *Phys. Review* **74**, (1945) pp. 547
- [4] G.J. Frosch and L. Derrick, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 547 (1957).
- [5] J.A. Hoerni, “Planar Silicon Transistors and Diodes”, IRE Electron Devices Meeting - Washington D.C. (1960).
- [6] D. Khang and M.M. Atalla, “Silicon-Silicon Dioxide Field-Induced Surface Devices”, IRE/IEEE Solid-State Device Research Conference, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa. (1960).
- [7] S.R. Hofstein and F.P. Heiman, *Proc. IEEE*, **51**, 1190 (1963).
- [8] E.H. Snow, *J. Appl. Phys.*, **36(5)**, 1664 (1965).
- [9] J.A. Diniz, Tese de Mestrado-FEEC/UNICAMP (1992).
- [10] D.F. Takeuti, Tese de Mestrado-FEEC/UNICAMP (1992).
- [11] F. Damiani, Tese de Doutorado-FEEC/UNICAMP (1982).
- [12] N.G. Fontela, Tese de Mestrado- LME/USP (1978).
- [13] E.H. Nicollian and J.R. Brews, “MOS (Metal Oxide Semiconductor) Technology”, John Wiley & Sons, New York (1982).
- [14] F.J. Feigl, “VLSI Electronics - Microelectronic Science”, Ed. N.G. Einspruch e G.B. Larrabee, Academic Press, **6**, 147 (1983).
- [15] J.A. Diniz, Tese de Doutorado - FEEC/UNICAMP (1996).

## **B – Trabalhos relacionados**

### **Propriedades ópticas e estruturais de ns-Si produzidos por implantação iônica.**

#### **B.1 Introdução**

Produzimos, no Centro de Componentes Semicondutores (CCS – Unicamp), amostras contendo ns-Si pelo método de implantação iônica com o intuito de investigar suas propriedades estruturais e de PL. Diferentes doses de implantação iônica foram usadas e vários tempos de tratamento foram realizados. O método de implantação iônica apresenta a vantagem de permitir controle na profundidade da distribuição de íons, que é muito útil na fabricação de dispositivos. No entanto, os nossos resultados mostram que esta técnica produz muitos defeitos não-radiativos que não são totalmente curados mesmo com tratamentos térmicos a 1100 °C por pelo menos 1 hora. Esses defeitos não-radiativos puderam ser passivados com gases como o gás verde (FG) e H<sub>2</sub>. Tratadas em baixas temperaturas (450 °C) em ambientes saturados com esses gases, nossas amostras apresentaram um aumento considerável da intensidade de PL.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (obtidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS) mostraram a presença de nc-Si em uma amostra tratada por três horas. As imagens mostram ns-Si com estrutura cristalina muito bem definida (nc-Si), imersos numa matriz amorfa de SiO<sub>2</sub>.

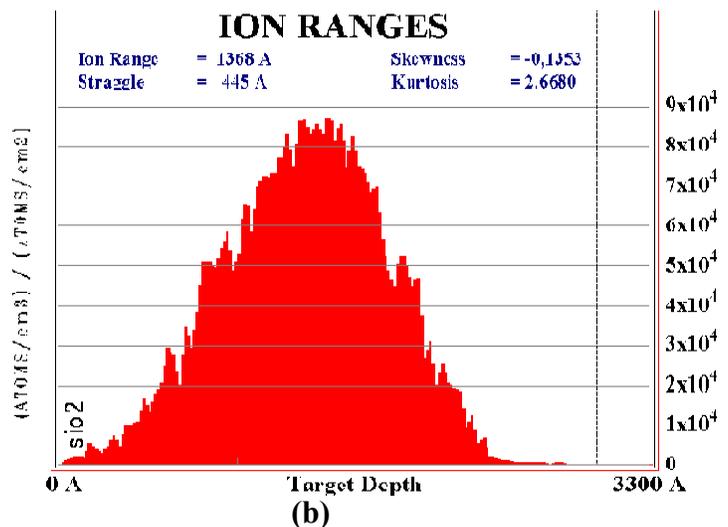
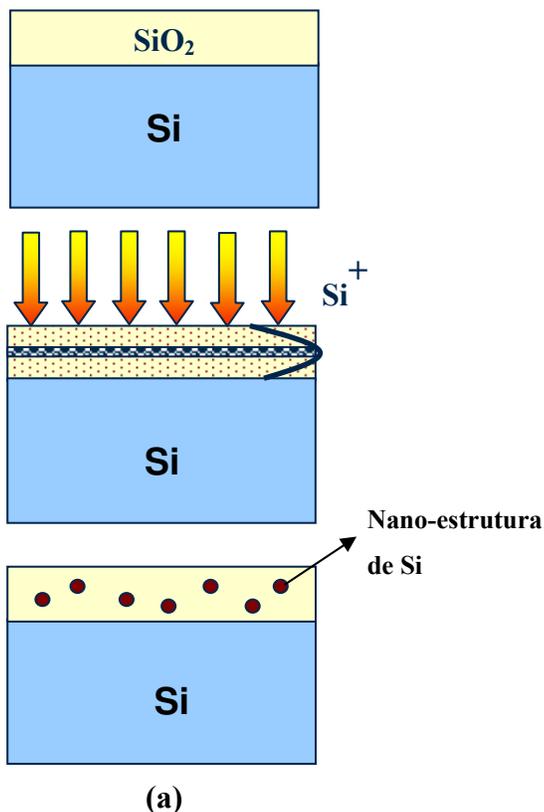
#### **B.2 Procedimento experimental**

As amostras foram obtidas sobre substratos de Si tipo n com orientação (100) e resistividade entre 1-10 Ω.cm. A matriz de óxido foi obtida com uma mistura de passos de oxidação seca e úmida, num tempo total de 105 minutos a 1000 °C. Esse processo resultou em camada de óxido com espessura de 300 a 320 nm. Usando o programa *TRIM (Transport of Ions in Matter)* obtivemos as energias de 105 keV a 115 keV, para que o pico da distribuição de íons

$^{28}\text{Si}^+$  se localizasse a uma profundidade aproximadamente igual à metade do filme de  $\text{SiO}_2$ . Após a oxidação do substrato e implantação do Si, procedemos aos tratamentos térmicos para formação das ns-Si. Usamos a temperatura de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  para todas as amostras, porém experimentamos diferentes tempos de tratamento (de 30 minutos a 4 horas). Esses tratamentos para formação das ns-Si foram sempre realizados em ambiente de  $\text{N}_2$ .

Foram utilizadas as seguintes doses de implantação:  $5 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ ,  $1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ ,  $5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$  e  $8 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ .

Os tratamentos de passivação de defeitos foram realizados após os tratamentos para formação dos ns-Si. Foram usados gás verde (FG) (95% de  $\text{N}_2$  + 5%  $\text{H}_2$ ) e  $\text{H}_2$  puro. A temperatura de tratamento nesses casos foi de  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Este mesmo tratamento foi também realizado em ambiente de  $\text{N}_2$  para comparação.



**Figura B.1:** (a) Representação do processo de obtenção das ns-Si por implantação iônica. (b) Perfil de implantação dos íons de Si numa camada de  $\text{SiO}_2$ .

Os passos do processo de oxidação consistem no seguinte:

- 1-)  $N_2$  – 5 minutos
- 2-)  $O_2$  – 30 minutos
- 3-)  $H_2O + O_2$  – 30 minutos
- 4-)  $O_2$  – 30 minutos
- 5-)  $N_2$  – 10 minutos

A temperatura do processo foi sempre mantida em 1000 °C, o fluxo de gases foi de 1 litro/minuto. Antes da entrada das amostras no forno e seqüência dos passos acima a atmosfera do forno foi saturada com  $N_2$ .

As medidas de PL foram realizadas em dois sistemas diferentes. Usamos nos dois casos a linha de 514 nm do laser de Argônio (potência de excitação entre 100-120 mW) e um arranjo padrão de lentes para focalização do feixe sobre a fenda do espectrômetro. Para o primeiro sistema foi usado um espectrofotômetro de 0,5 m e uma câmara CCD resfriada por  $N_2$  líquido como detector. Para o segundo sistema o sinal foi amplificado usando-se um *chopper* mecânico e um *lock-in* e foi medido por um detector de Si.

Para as medidas de FTIR foi usado um espectrômetro Digilab FTS 2000 na configuração de transmitância, com incidência normal e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

As espessuras dos filmes de  $SiO_2$  crescidos foram medidas *ex situ* por um elipsômetro Rudolph Auto EL NIR2 usando um laser de comprimento de onda de 632,8 nm com um ângulo de incidência de  $70^\circ$ .

Foi usado um microscópio HRTEM-JEM 3010 URP para a obtenção das imagens mostradas nas figuras B.7 e B.8.

As medidas de elipsometria e FTIR foram realizadas no CCS. A PL foi feita nos departamentos de física aplicada (DFA) e eletrônica quântica (DEQ) do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) da Unicamp. As imagens de HRTEM foram feitas no LNLS.

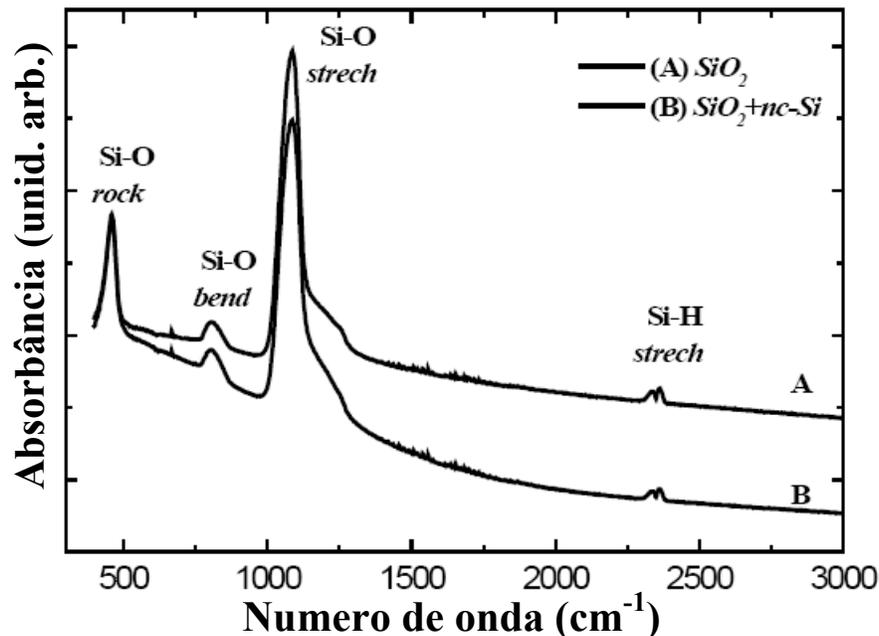
## B.3 Caracterizações

### B.3.1 FTIR

Inicialmente fizemos medidas de FTIR no SiO<sub>2</sub> crescido para avaliar a qualidade do óxido utilizado. Sua espessura é de 320 nm, medida por elipsometria. Os resultados obtidos pelas medidas de FTIR são mostrados na tabela B.I abaixo. Os espectros de FTIR da matriz de SiO<sub>2</sub> e de uma amostra obtida pela implantação de uma dose de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  tratada termicamente por 3 horas são mostrados na figura B.2. Os espectros exibem as características típicas de modos de vibração das ligações Si–O e Si–H [1-3].

**Tabela B.I:** Posição dos picos de modos normais de vibração das ligações Si–O e Si–H ( $W_{FTIR}$  denota a posição do pico indicado).

Modo	$W_{FTIR} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ amostra A (SiO <sub>2</sub> )	$W_{FTIR} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ amostra B (SiO <sub>2</sub> + nc-Si)
Si–O–Si <i>rocking</i>	457	461
Si–O–Si <i>bending</i>	807	806
Si–O–Si <i>stretching</i>	1085	1085
Si–H <i>stretching</i>	2237	2237
Si–H <i>stretching</i>	2362	2362



**Figura B.2:** Resultados de FTIR medidos para uma matriz de SiO<sub>2</sub> e para uma amostra contendo ns-Si (dose  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , 3h de recozimento).

O pico duplo que aparece nas posições  $2237\text{ cm}^{-1}$  e  $2362\text{ cm}^{-1}$  está relacionado ao modo *stretching* da ligação Si–H e pode ser observado nas duas curvas, (A) e (B). Os outros três picos são característicos dos modos *stretching*, *bending* e *rocking* da ligação Si–O–Si e não apresentam diferença significativa com relação às suas posições quando comparamos as duas amostras. A pequena diferença observada em seus valores para as duas amostras está contida dentro do intervalo de resolução do equipamento ( $4\text{ cm}^{-1}$ ). A única diferença observada entre as duas curvas se refere ao ombro localizado em números de onda acima do pico *stretching* para as ligações Si–O (posição média em torno de  $1150\text{ cm}^{-1}$ ). De acordo com [1] este ombro está relacionado a um movimento fora de fase do bloco básico  $\text{SiO}_{4/2}$ , e à medida que a concentração de oxigênio do filme decresce a distinção entre o pico *stretching* e o ombro diminui. Isto pode ser facilmente observado no gráfico da figura B.2. A curva (A) apresenta o ombro muito bem distinto à direita do pico *stretching*, e essa distinção diminui na curva (B) que tem uma concentração de oxigênio relativa menor, pois foi implantada com Si. A largura do pico *stretching* está relacionada com uma distribuição estatística dos vários arranjos das ligações Si–O no sítio do Si. Como vemos na figura B.2, os picos *stretching* para ambas as curvas não apresentam variação. Logo, após os processos de implantação e formação das ns-Si não são evidentes alterações significativas no arranjo espacial das ligações Si–O dentro da matriz de óxido.

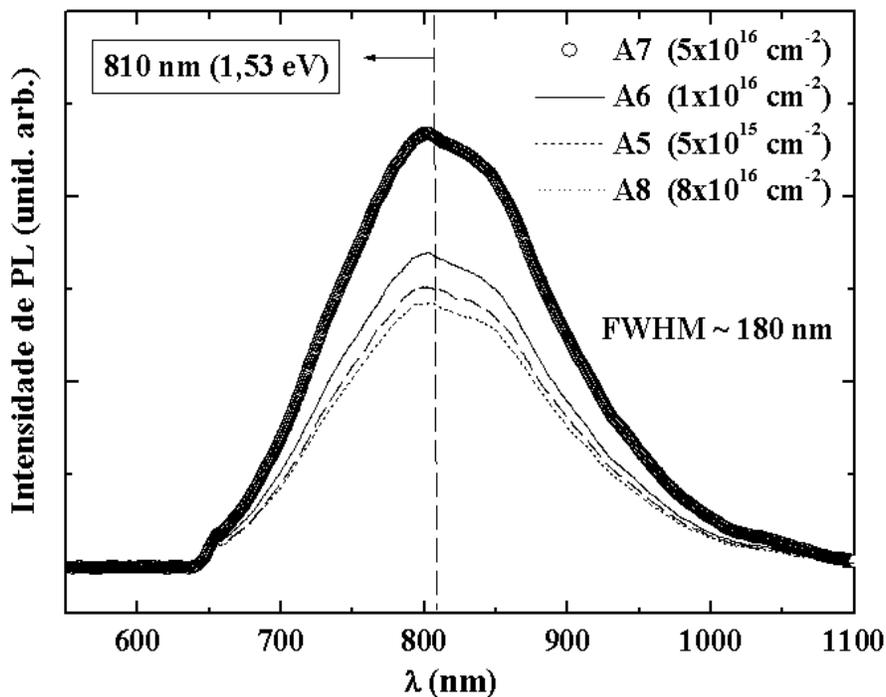
### B.3.2 Fotoluminescência

As primeiras medidas de PL foram feitas no intuito de verificar a dose de implantação que produzisse as mais altas intensidades de emissão fotoluminescente.

Na figura B.3 vemos as intensidades de PL para várias doses de implantação. Nesse caso a energia de implantação foi de  $115\text{ keV}$  numa matriz de  $\text{SiO}_2$  de  $320\text{ nm}$ . Podemos observar que a mais alta intensidade de PL após 3 horas de tratamento a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , em atmosfera de  $\text{N}_2$ , ocorre para a amostra implantada com uma dose de  $5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ . Não foi observado nenhum desvio na posição do pico de PL, o qual ocorre em  $810\text{ nm}$ . Também a forma das curvas é independente da dose de implantação.

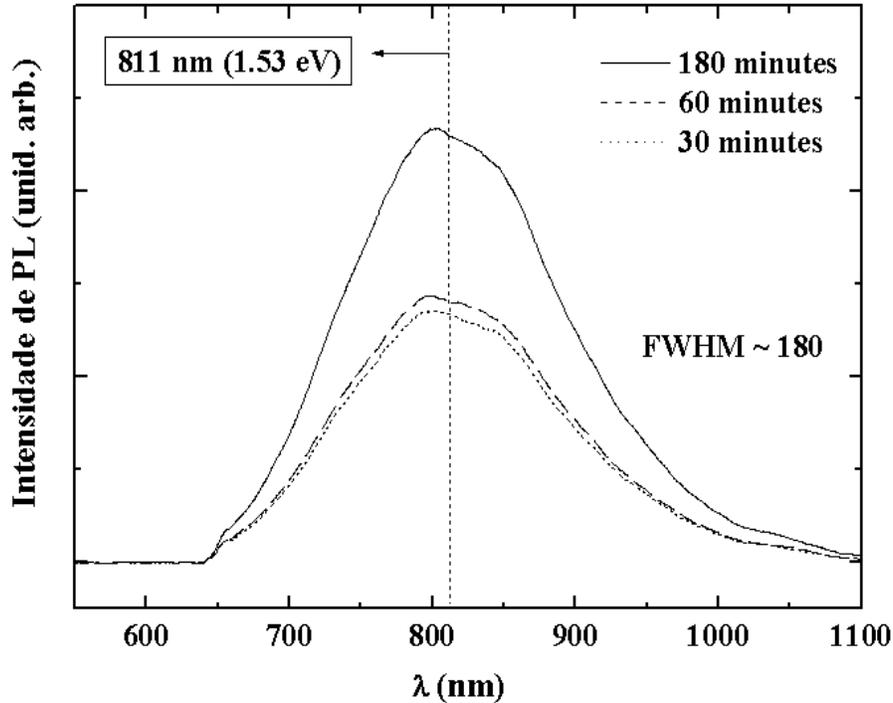
Com relação ao decréscimo da intensidade de PL para doses acima de  $5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ , pode-se supor três hipóteses: (1) uma mais efetiva extinção da PL por estados de superfície não-radiativos

em ns-Si maiores; (2) diminuição da energia do oscilador por ns-Si quando estas crescem e (3) devido à perda de confinamento por efeito de proximidade entre as ns-Si [4]. Como em nosso caso não observamos nenhum deslocamento (*shift*) do pico de PL para as diversas doses, supomos que a hipótese (2) não é válida. Assim, teríamos um decréscimo na razão  $R_R/R_{NR}$  (recombinação radiativa / recombinação não-radiativa) o que levaria a queda na intensidade de PL para mais altas doses de implantação (no nosso caso acima de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ). Além disso, supostamente, teríamos uma densidade maior de ns-Si para a mais alta dose, e a interação entre ns-Si próximas levaria à perda de confinamento e à diminuição da intensidade de PL.



**Figura B.3:** Espectros de PL para camadas de SiO<sub>2</sub> implantadas com diferentes doses ( $5 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$ ,  $5 \times 10^{16}$  e  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ), tratadas a 1100 °C por 3 horas em forno convencional.

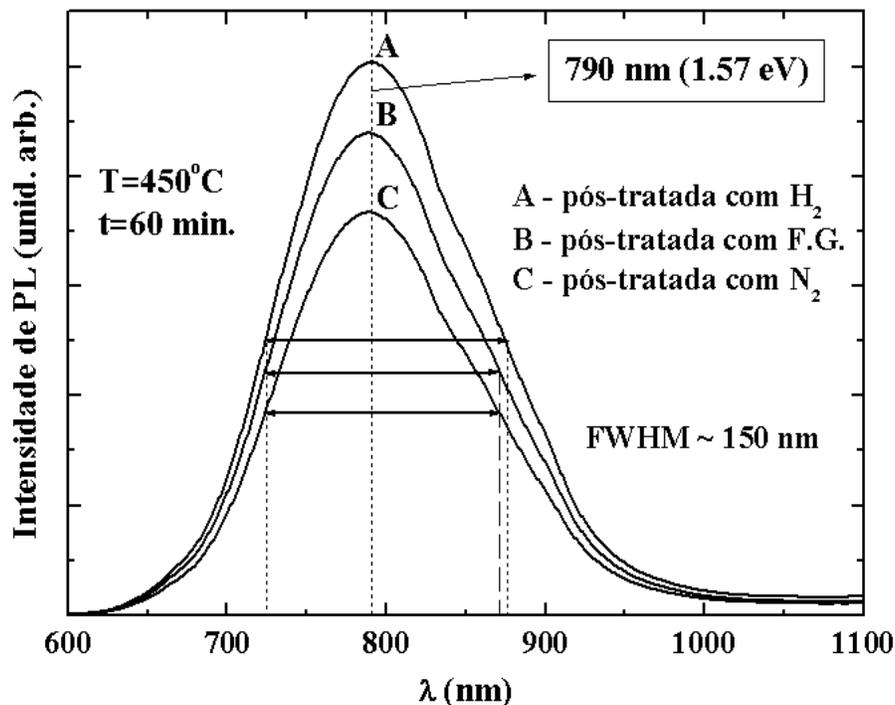
A figura B.4 mostra os espectros obtidos para a amostra implantada com uma dose de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  tratada 1100 °C por três diferentes tempos. Observa-se também neste caso que não há mudança na forma das curvas e nem na posição dos picos de PL para os diferentes tempos de tratamento térmico. Apenas a intensidade de emissão muda com o tempo de tratamento, crescendo com o aumento do tempo. Este efeito já foi observado e associado a um processo de cura de centros não-radiativos, principalmente os defeitos chamados centros P<sub>b</sub>, os quais são ligações quebradas de Si (*dangling bonds*) localizadas nas interfaces Si-SiO<sub>2</sub> [4,5,6].



**Figura B.4:** Evolução da intensidade de PL para amostras implantadas com dose de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  tratadas a  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

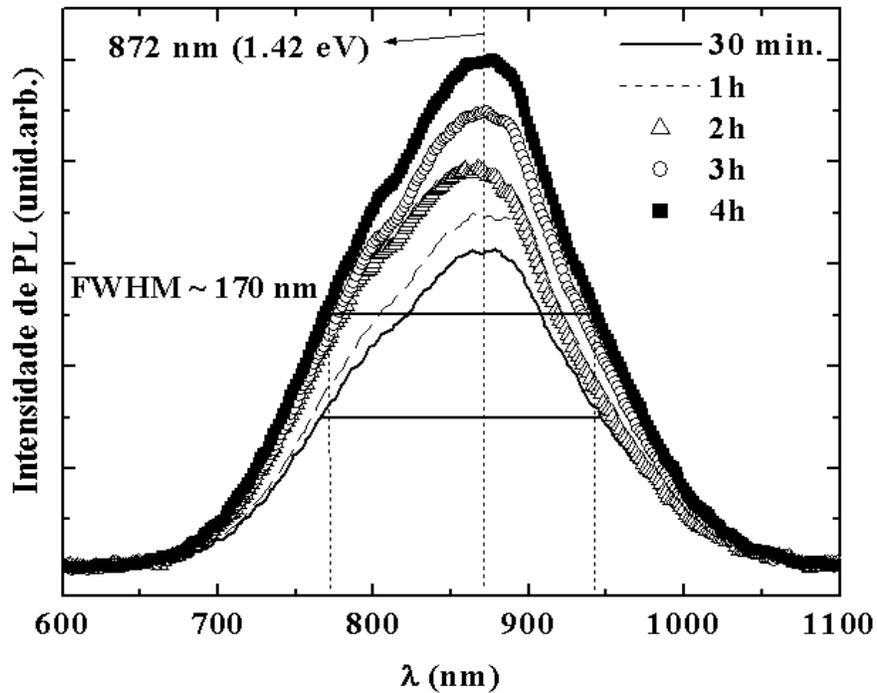
A invariância na forma e na posição do pico de PL, como observado nas figuras B.3 e B.4, nos leva a admitir que a dose de implantação e o tempo de tratamento térmico que utilizamos não tiveram influência no tamanho médio final das ns-Si. Sabe-se que o processo de nucleação do excesso de Si no filme ocorre já nos primeiros instantes de tratamento térmico [4,6]. Logo, o processo posterior, o crescimento competitivo, via difusão, não altera de maneira significativa o tamanho médio das ns-Si, para tempos de 30 minutos ou mais. Ou seja, as ns-Si atingem seus tamanhos finais em tempos menores que 30 minutos de tratamento térmico para uma temperatura de  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na figura B.5 são apresentados espectros de PL para amostras implantadas com a dose de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  e tratadas a  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas. Após esses tratamentos as amostras receberam outro tratamento térmico (pós-tratamento) em ambiente com três gases diferentes,  $\text{N}_2$ , gás verde (FG) e  $\text{H}_2$ . Pode-se ver que a amostra pós-tratada com  $\text{H}_2$  apresenta a mais alta intensidade. A PL para a amostra A (curva A) é  $\sim 37\%$  mais intensa que a PL da amostra C (curva C) e  $\sim 15\%$  mais intensa que a da amostra B.



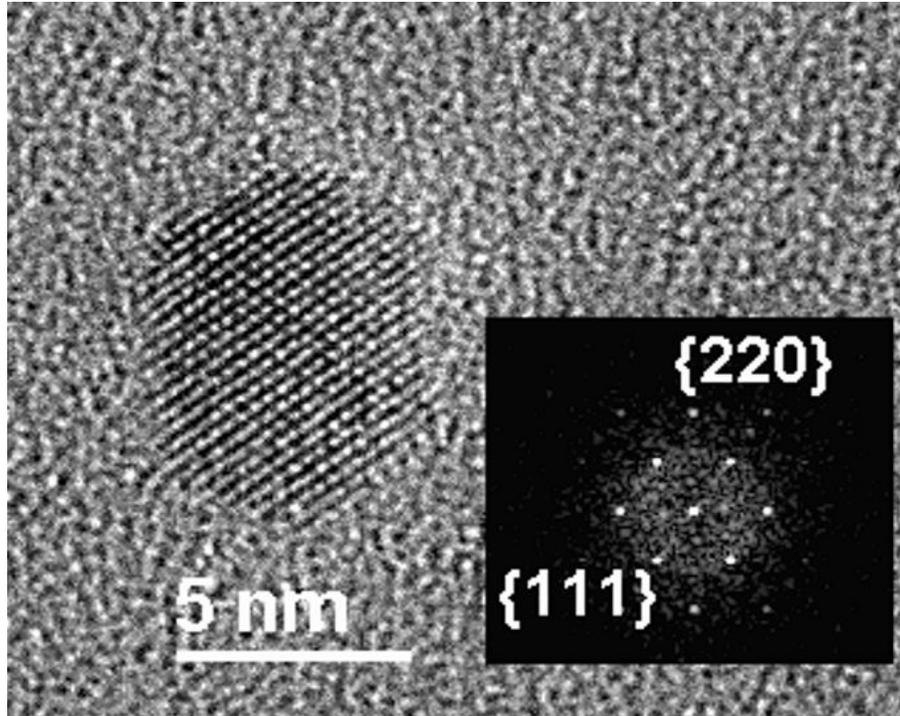
**Figura B.5:** Espectros de PL para amostras pós-tratadas a  $450^{\circ}\text{C}$  por 60 minutos. A mais alta intensidade é alcançada para a amostra tratada com  $\text{H}_2$  puro.

As três curvas apresentam largura a meia-altura (FWHM) de  $\sim 150\text{ nm}$ , mesma forma de curva e mesma posição de pico. Este resultado sugere que centros não-radiativos estão sendo passivados (centros  $\text{P}_b$ ) e que o  $\text{H}_2$  é o gás mais eficiente neste processo. Como as curvas não apresentam mudança em posição de pico e largura a meia-altura, o resultado mostra que as distribuições de tamanhos das ns-Si e tamanho médio não são alteradas durante o tratamento. A figura B.6 mostra tratamentos para passivação de amostra com ns-Si por vários tempos. O efeito continua se processando mesmo a longos tempos de tratamento. Mais uma vez, características das curvas, como FWHM e posição do pico, não são alteradas. O que sugere novamente que este tratamento não altera a densidade e distribuição de tamanhos das ns-Si. Após quatro horas de processo o aumento na intensidade de PL foi de aproximadamente 60%.

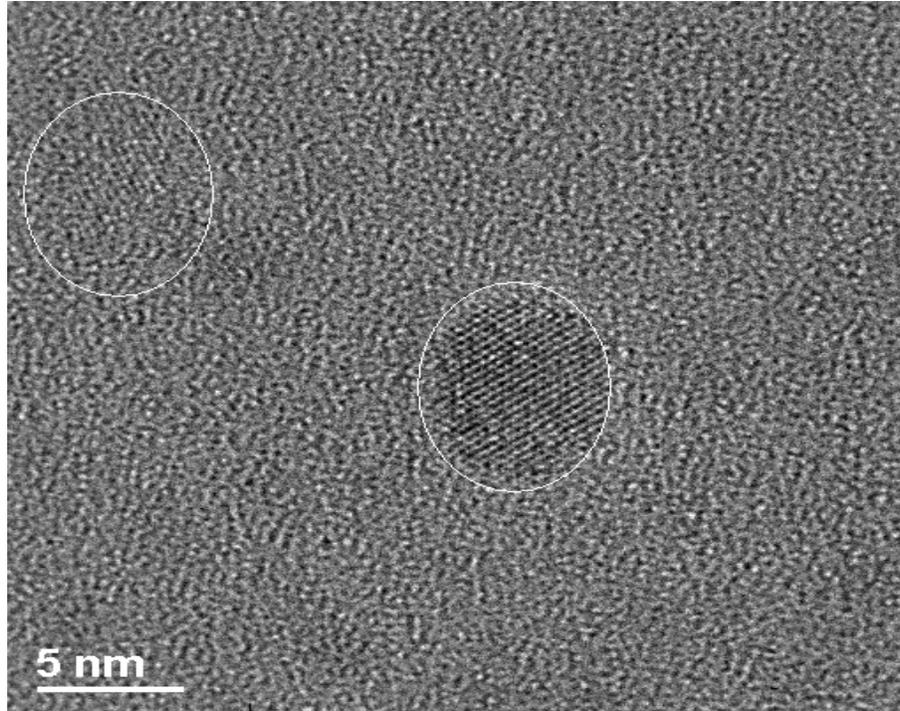


**Figura B.6:** Passivação com H<sub>2</sub> por diferentes tempos. O efeito de passivação continua se processando mesmo para longos tempos tratamento.

As figuras B.7 e B.8 mostram imagens em HRTEM de ns-Si. As imagens foram obtidas de uma amostra implantada com dose de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  tratada a  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas. Vê-se ns-Si de tamanhos  $\sim 6 \text{ nm}$  com estrutura perfeitamente cristalina (nc-Si) e imersas numa matriz amorfa. Distâncias interplanares de 0,31, 0,19 e 0,16 nm puderam ser identificadas na figura B.7, o que corresponde às famílias de planos  $\{111\}$ ,  $\{220\}$  e  $\{311\}$ , respectivamente. Na imagem só estão indicadas duas famílias de planos.



**Figura B.7:** Imagem HRTEM de nc-Si formado em amostra implantada com dose de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  e tratada por 3 horas. Duas famílias de planos são indicadas no difratograma.



**Figura B.8:** Dois nc-Si. Imagem obtida na mesma amostra da figura 5.

## B.4 Conclusões

Amostras implantadas com Si tiveram a dose ajustada de forma a maximizar a intensidade de PL. O comportamento da PL sugere uma emissão devido à recombinação de éxcitons confinados nas ns-Si e que defeitos não-radiativos estão presentes nas amostras. Tratamentos térmicos a baixa temperatura (450 °C) em ambientes de gases passivantes (H<sub>2</sub> e FG) produziram aumentos consideráveis nas intensidades de PL, sugerindo a passivação de defeitos não-radiativos do tipo P<sub>b</sub> (*dangling bonds* de Si nas interfaces nc-Si/SiO<sub>2</sub>), que é sustentado pela literatura. Comparativamente a intensidade de PL final obtida para a amostra passivada por H<sub>2</sub> puro é a mais alta. O que sugere que o hidrogênio é o elemento que efetivamente passiva os defeitos P<sub>b</sub>. Após todos os passos do processo, implantação e tratamentos térmicos, a matriz de SiO<sub>2</sub> parece ser quase completamente reconstituída, pois não existem alterações muito significativas nos espectros de FTIR para uma camada de SiO<sub>2</sub> pura e uma contendo as ns-Si. As imagens de HRTEM mostram nc-Si de tamanhos ~ 6 nm e com estrutura cristalina muito bem definida, sendo possível a identificação de algumas famílias de planos cristalográficos. Estes resultados mostram boas características ópticas de amostras produzidas por implantação iônica e que tratamentos compatíveis com o processo CMOS (passivação de interfaces) podem melhorar muito suas propriedades de emissão, constituindo-se num primeiro passo na tentativa de utilizar esses materiais em dispositivos ópticos integrados à área de optoeletrônica.

## B.5 Refêrencias

- [1] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 689 (1986).
- [2] D. V. Tsu, G. Lucovsky and M. J. Mantini, *Phys. Rev. B* **33**, 7069 (1986).
- [3] N. Banerji, J. Serra, P. Gonzáles, S. Chiussi, E. Parada, B. León, M. Pérez-Amor, *Thin Solid Films* **317**, 214 (1998).
- [4] B. Garrido, M. López, A. Pérez-Rodríguez, C. García, P. Pellegrino, R. Ferré, J.A. Moreno, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie, J. de la Torre and A. Souifi, *Nucl. Instrum. Meth. B* **216** (2004) pp. 213.

- [5] J.Y. Jeong, S. Im, M.S. Oh, H.B. Kim, K.H. Chae, C.N. Whang, J. H. Song, *J. of Luminescence* **80**, (1999) pp. 285.
- [6] M. López, B. Garrido, C. García, P. Pellegrino, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada and A. Claverie, *Appl. Phys. Lett.* **80**, (2002) pp. 1637.

## **Apêndice C – Trabalhos relacionados**

### **Propriedades ópticas e estruturais de nc-Si obtidos por LPCVD.**

**(Trabalho feito em colaboração com o grupo de microeletrônica do INAOE/México).**

#### **C.1 Introdução**

Filmes de SRSO foram obtidos por LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) através da deposição de  $N_2O$  e  $SiH_4$ . A PL de filmes de SRSO com diferentes concentrações de Si e tratamentos térmicos a diferentes temperaturas e tempos foi analisada. Foram realizadas também medidas de espectroscopia Raman para investigar a distribuição de tamanhos (DT), o tamanho médio (TM) e a estrutura dos clusters de Si imersos na matriz de  $SiO_2$ . Medidas de espectroscopia UV/VIS foram realizadas para se investigar a influência da concentração de Si no *band gap* óptico dos filmes. Uma relação quase linear foi observada entre a razão de fluxo dos gases usados na deposição e o *band gap* óptico. Esse resultado é bastante interessante, pois o conhecimento dessa relação permite desenvolver filmes de SRSO com *band gap* óptico específico para aplicações como dispositivos ópticos. A influência de parâmetros como substrato, concentração de Si, tempo e temperatura de tratamento térmico sobre as propriedades ópticas é discutida e os possíveis mecanismos de PL são comparados com nossos dados experimentais.

#### **C.2 Parte experimental**

Antes das deposições realizamos limpeza RCA em todos os substratos. Os filmes de SRSO foram depositados sobre substratos de safira ( $Al_2O_3$ ). O reator usado na deposição foi um LPCVD do tipo parede quente; a pressão foi controlada e monitorada por controladores de fluxo e um sensor de pressão Baratron. Foram usados os gases silana ( $SiH_4$ ) e óxido nitroso ( $N_2O$ ) para a deposição dos filmes. As deposições foram realizadas usando-se diferentes razões de pressões parciais desses gases ( $R_o$ ), de acordo com:

$$Ro = \frac{p[N_2O]}{p[SiH_4]}$$

Foram depositados sobre os substratos filmes com três diferentes Ro, logo três diferentes estequiometrias (Ro = 10 (SiO<sub>1,22</sub>), Ro = 20 (SiO<sub>1,38</sub>), Ro = 30 (SiO<sub>1,58</sub>)). O excesso de Si nos filmes, listado na tabela C.I, é definido como o percentual adicional de Si em comparação com o SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>: 33,33% de Si atômico).

Durante a deposição a temperatura do substrato foi mantida em 700 °C. Após as deposições todas as amostras passaram por tratamento térmico (TT) a 1000 °C por 30 minutos (tratamento chamado de TT\_1), para evitar efeitos de envelhecimento (*ageing effects*) [1]. Depois desse primeiro passo algumas das amostras foram tratadas a 1100 °C por diferentes tempos (tratamentos chamados de TT\_2), conforme mostrado na tabela C.I.

Filmes de SRSO foram depositados também sobre substratos de Si tipo *n* para medida da espessura através de elipsometria. A espessura dos filmes resultou em torno de 550 nm. A espessura e o índice de refração dos filmes foram medidos usando um elipsômetro Gärtner L117 equipado com um laser de comprimento de onda de 632,8 nm.

A PL dos SRSO foi medida à temperatura ambiente usando um espectrômetro Perkin Elmer modelo LS50B, controlado por computador. As amostras foram excitadas usando radiação de 250 nm (4,96 eV). Foi feita uma varredura entre 400 e 900 nm (3,1 a 1,37 eV), com resolução de 2,5 nm.

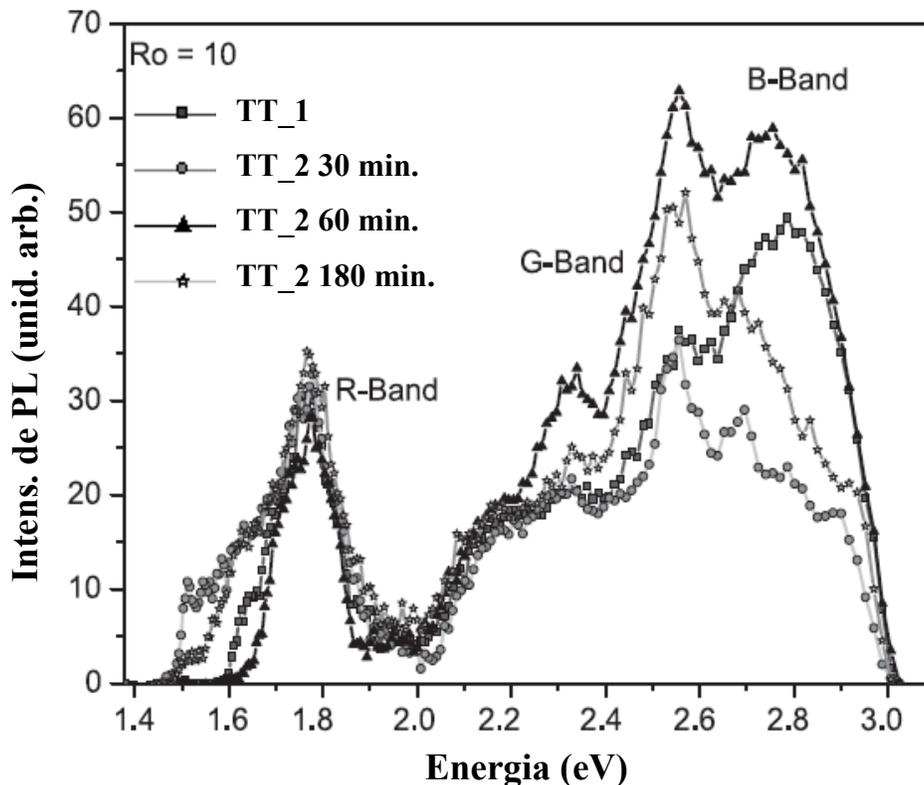
As medidas Raman foram realizadas no modo retroespalhamento a temperatura ambiente, usando um monocromador micro-Raman triplo para micro-Raman (DILOR XY) e a linha de excitação do laser de Ar usada foi 514,5 nm (2,41 eV). Um microscópio com lente objetiva com aumento de 100x foi usado para focalizar o laser sobre a amostra e para coletar a luz espalhada. O *spot* do laser foi de ~ 1µm de diâmetro sobre a amostras e a densidade de potência foi de ~ 7x10<sup>5</sup> W/cm<sup>2</sup>. O tempo de integração foi de 100 segundos para cada medida.

As medidas de transmitância foram realizadas na faixa entre o ultravioleta (UV) e o infravermelho próximo (IVP), à temperatura ambiente, usando um espectrofotômetro Perkin Elmer LMBD 3B UV/VIS.

## C.3 Resultados

### C.3.1 Fotoluminescência

Nas figuras C.1.a a C.1.c são mostrados os espectros para  $R_o = 10$ ,  $R_o = 20$  e  $R_o = 30$  após diferentes tempos de TT. Pode-se notar três diferentes bandas nos espectros, uma em 1,7 eV (725 nm – vermelho, chamada R-Band), outra em 2,4 eV (515 nm – verde, chamada G-Band) e outra em 2,8 eV (440 nm – azul chamada B-Band). As intensidades da PL crescem com o decréscimo do excesso de Si nos filmes, o que é coerente com a literatura [2, 3-6]. As intensidades para  $R_o = 20$ , comparando com  $R_o = 10$ , podem ser de duas a três vezes mais altas, e para  $R_o = 30$  as intensidades (para B-Band) podem ser até dez vezes mais altas que aquelas para  $R_o = 10$  (tabela C.I).



**Figura C.1a.** PL para  $R_o = 10$  após diferentes tempos de TT. TT\_1 denota o tratamento térmico realizado a 1000 °C; TT\_2 refere-se aos tratamentos térmicos a 1100 °C.

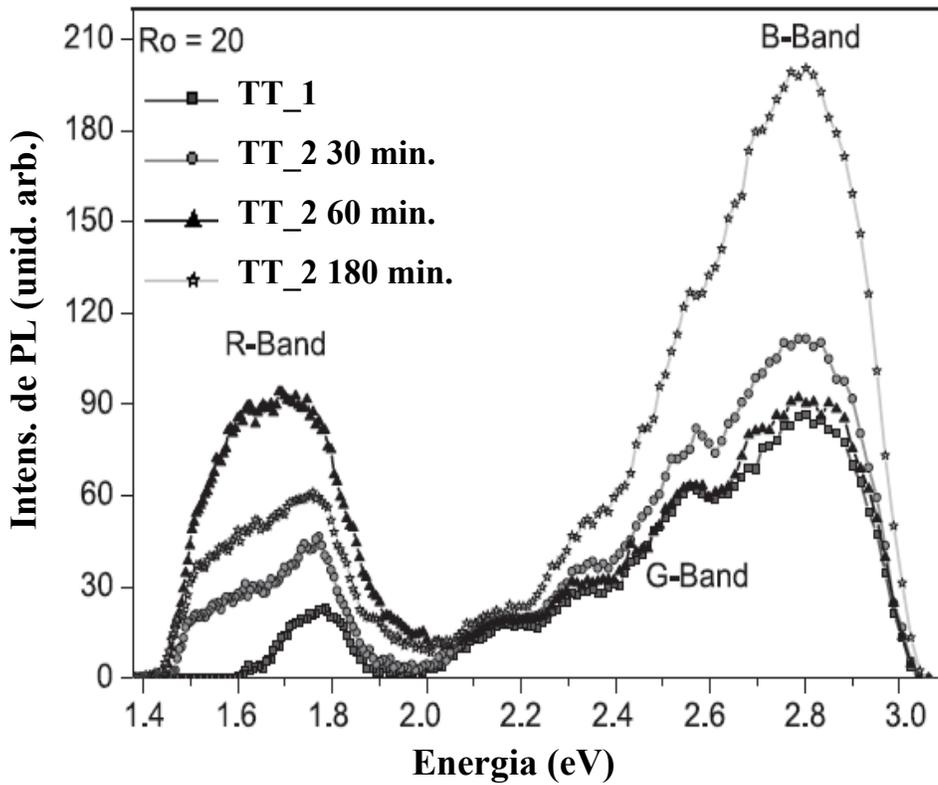


Figura C.1.b: PL para  $R_o = 20$  após diferentes tempos de TT (comparação também com TT\_1)

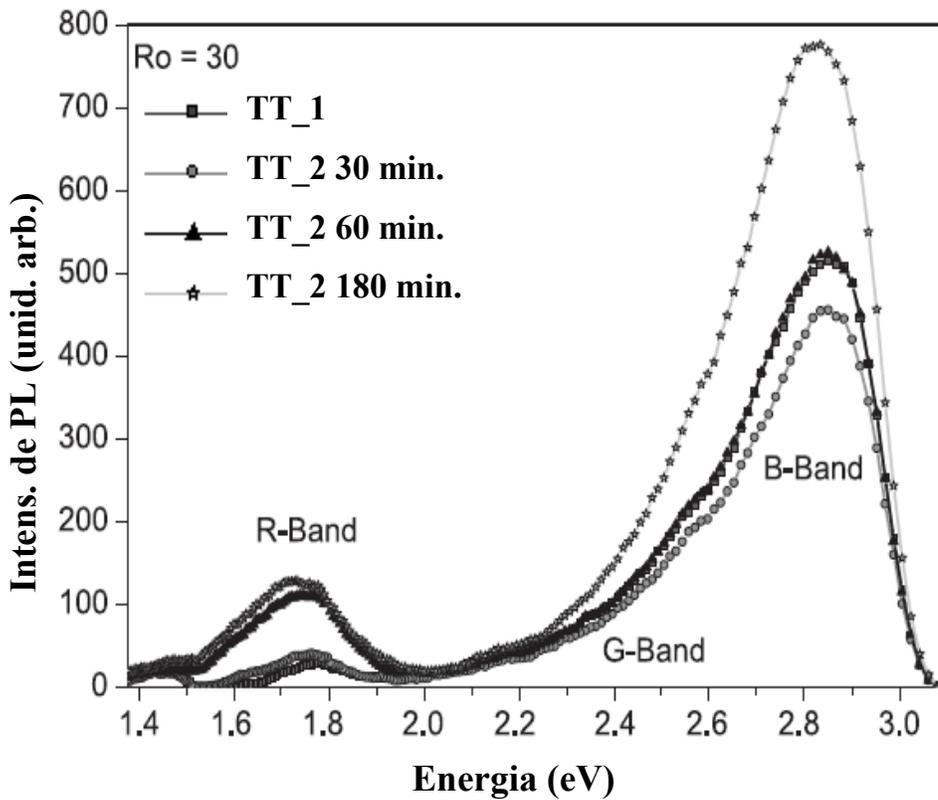


Figura C.1.c: PL para  $R_o = 30$  após diferentes tempos de TT (comparação também com TT\_1).

Na tabela C.I apresentamos as intensidades de PL para todas as amostras. É também apresentada a mudança percentual para R-Band e B-Band depois do TT a 1100 °C, comparado com as intensidades antes deste tratamento (lembramos que todas as amostras passaram por um primeiro TT a 1000 °C por 30 minutos). Nenhuma tendência muito consistente pôde ser observada.

**Tabela C.I:** Condições de deposição, estequiometria, intensidades de PL e *band gap* óptico para as diferentes amostras produzidas.

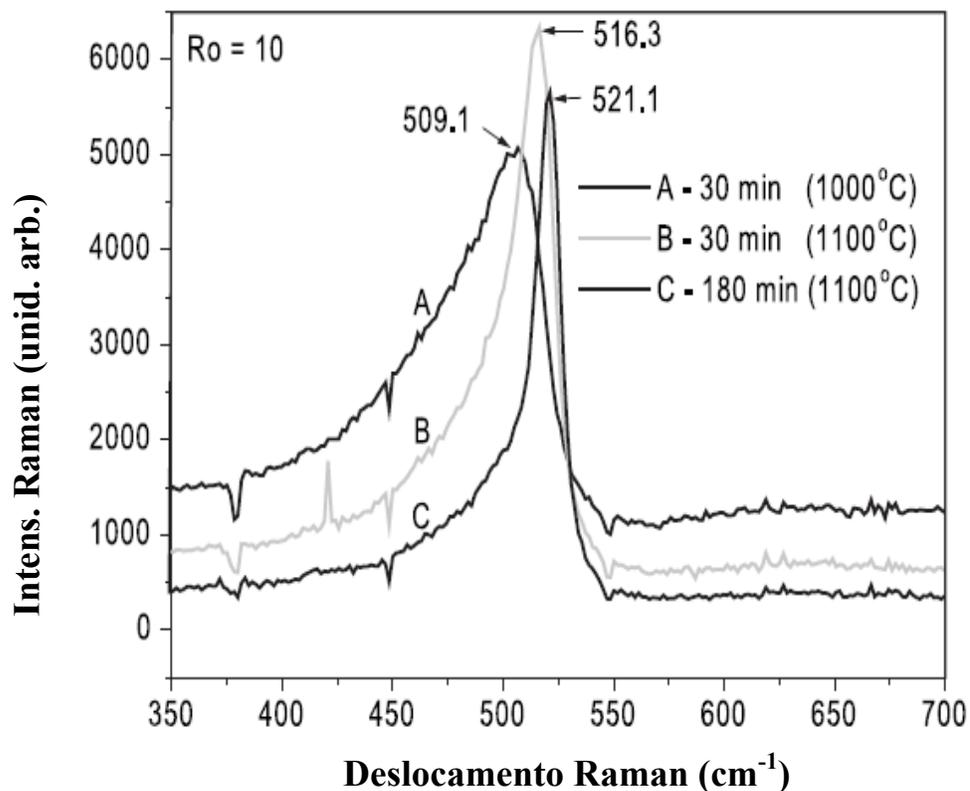
Amostra	TT (min.)	Exc. Si* (%) e Fórmula	Intens. R-Band (u.a.) e variação (%)	Intens. B-Band (u.a.) e variação (%)	<i>Band-gap</i> óptico (eV)
R10_0	0	11,7 SiO <sub>1,22</sub>	31	49	1,63
R10_30	30		33 (+ 6,8)	23 (-53,7)	1,65
R10_60	60		28 (-8,3)	55 (+ 12,8)	1,65
R10_180	180		35 (+ 15,7)	29 (-41,7)	1,66
R20_0	0	8,7 SiO <sub>1,38</sub>	22	84	2,37
R20_30	30		43 (+ 99,1)	112 (+ 33,5)	2,35
R20_60	60		91 (+ 321,3)	91 (+ 9,5)	2,42
R20_180	180		60 (+ 175,9)	200 (+ 139,5)	2,36
R30_0	0	5,5 SiO <sub>1,58</sub>	13	514	2,64
R30_30	30		35 (+ 169,2)	451 (-12,4)	2,67
R30_60	60		107 (+ 723,1)	516 (+ 0,2)	2,65
R30_180	180		126 (+ 869,2)	772 (+ 49,9)	2,65
* Excesso de (Si <sub>ex</sub> ) calculado para SiO <sub>x</sub> : $Si_{ex} (\%) = \left[ \frac{100}{1+x} \right] - 33.3$					

Para  $R_o = 10$  nenhuma mudança na R-Band foi observada, enquanto que as intensidades da G-Band e da B-Band passam por um máximo depois de 60 minutos de tratamento, seguido de um decréscimo para tempos maiores, principalmente para a B-Band. Deve-se notar que as mudanças na intensidade em função do tempo de tratamento térmico são pequenas para  $R_o = 10$ , e quase insignificantes quando comparadas com as mudanças ocorridas para  $R_o = 20$  e  $R_o = 30$ . Para  $R_o = 20$  a banda R-Band passa por um máximo depois de 60 minutos de tratamento. Tempos de tratamento até 60 minutos têm uma pequena influência na G-Band e na B-Band, mas um aumento significativo é observado depois de 180 minutos de tratamento (ver tabela C.I). A tendência de mudança de intensidade causada pelo TT na G-Band e na B-Band para a amostra  $R_o = 30$  é comparável a da amostra  $R_o = 20$ , mas o percentual das mudanças para  $R_o = 30$  é mais que três vezes maior. Além disso, a R-Band para  $R_o = 30$  aumenta de intensidade aumentando-se o tempo de TT, diferindo do que ocorre para a R-Band de  $R_o = 20$ .

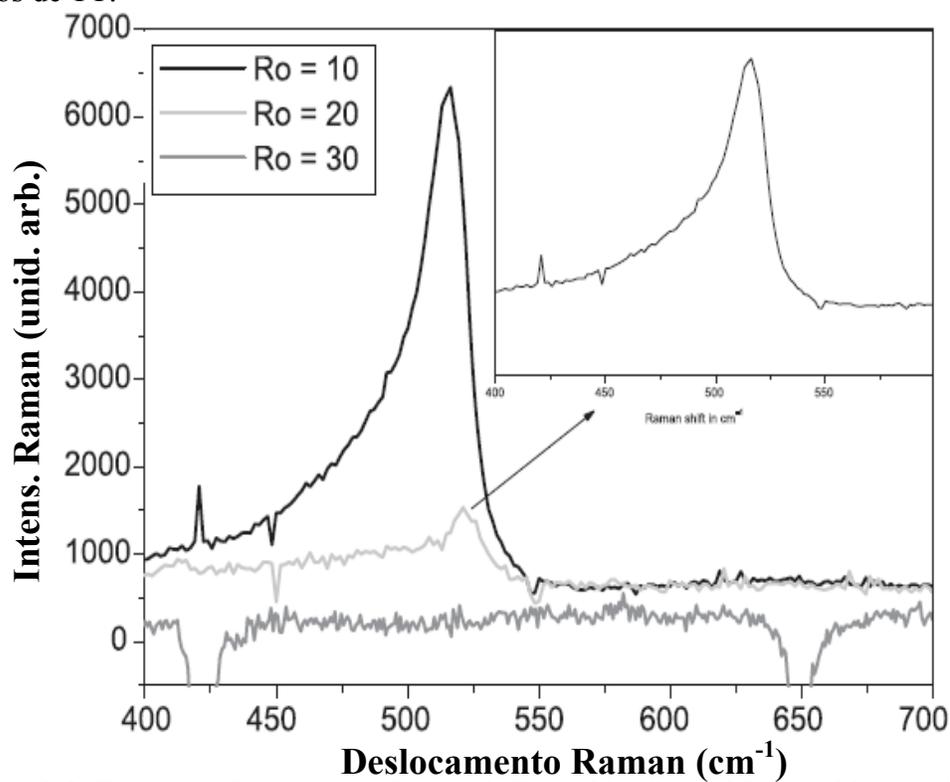
### C.3.2 Espectroscopia Raman

A técnica de espalhamento Raman é comumente usada para determinação semiquantitativa de DT, TM e cristalinidade de nc-Si [6-8]. Com o objetivo de obter essas informações, medimos os espectros Raman para as amostras tratadas a 1000 °C por 30 minutos, 1100 °C por 60 minutos e 1100 °C por 180 minutos (tabela C.II).

Pode-se observar em nossos espectros contribuições de silício amorfo (a-Si) tanto quanto de silício cristalino (c-Si). A banda larga em torno de 480  $\text{cm}^{-1}$  é tipicamente associada ao a-Si, enquanto que o silício *bulk* apresenta um pico estreito em torno de 521  $\text{cm}^{-1}$ . O desvio desse pico para números de onda menores em amostras de  $\text{SiO}_2$  contendo nc-Si, têm sido extensamente reportado como função do TM dos nc-Si, tendo como causa o confinamento quântico de fônons pelos nc-Si.



**Figura C.2.** Espectros Raman na região de  $350\text{ cm}^{-1}$  a  $700\text{ cm}^{-1}$  para  $R_o = 10$ , após diferentes tempos de TT.



**Figura C.3.** Espectros Raman para  $R_o = 10$ ,  $R_o = 20$  e  $R_o = 30$  após 30 min. de TT. No detalhe, espectro Raman para  $R_o = 20$ .

Para as amostras  $R_o = 20$  e  $R_o = 30$  tratadas apenas a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos, nenhum pico Raman típico de nc-Si foi observado, mas para  $R_o = 20$  uma banda larga em  $485\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de a-Si. No entanto, a amostra  $R_o = 10$  mostra um intenso pico Raman para nc-Si localizado em  $509,1\text{ cm}^{-1}$  (figura C.2), indicando que para filmes com alta concentração de Si mesmo após um tratamento de 30 minutos a temperatura de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  nc-Si são formados. Depois de 30 minutos de tratamento a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura C.3) um pequeno pico Raman em torno de  $521,1\text{ cm}^{-1}$  para  $R_o = 20$  é observado (detalhe da figura C.3), enquanto que para  $R_o = 30$  nenhum pico foi encontrado. Para 180 minutos de tratamento a mesma tendência é observada, para  $R_o = 20$  é observado um aumento na intensidade do pico, enquanto que para  $R_o = 30$  nenhum pico relativo a fases do Si é observado. Isto mostra que tratamentos térmicos favorecem a formação de nc-Si apenas em amostras com um excesso de Si adequado, ou que o volume total dos nc-Si para amostras com baixo excesso de Si (como  $R_o = 30$ ) é muito pequeno para ser observado nos espectros Raman [7,9].

Um desvio no pico Raman em função do aumento de tempo de TT para a amostra  $R_o = 10$  indica que os nc-Si estão crescendo. Depois de 30 minutos de tratamento a  $1100^\circ\text{C}$  um pico foi encontrado em  $516,3\text{ cm}^{-1}$ , depois de 180 minutos de tratamento a posição do pico em  $521,1\text{ cm}^{-1}$  é comparável ao Si *bulk* (figura C.2). O pico Raman do Si *bulk* em  $521\text{ cm}^{-1}$  corresponde à frequência do fônon óptico no centro da zona de Brillouin, devido à transição com conservação de momento. Para os nc-Si o momento não é bem definido e as transições ocorrem sempre a frequências mais baixas, causando desvios para o vermelho (*red-shifts*) e alargamento neste pico Raman de  $521\text{ cm}^{-1}$ . A intensidade desses desvios e alargamentos vai depender da DT, TM e forma dos nc-Si. A tabela C.II mostra a posição do pico principal, a largura a meia altura (FWHM) e a assimetria (sendo essas duas últimas características uma medida da largura do pico Raman). A assimetria é definida como a razão entre a meia largura em direção a frequências mais baixas ( $\Gamma_a$ ) sobre a meia largura em direção a frequências mais altas ( $\Gamma_b$ ). Assimetria igual  $\Gamma_a/\Gamma_b = 1$  é associada com materiais *bulk* cristalinos (e.g., Si *bulk*, que tem um pico simétrico em  $\sim 521\text{ cm}^{-1}$ ). Pode-se notar que depois dos tratamentos térmicos os valores de assimetria e FWHM (para as amostra  $R_o = 10$  e  $R_o = 20$ ) decrescem consideravelmente, indicando que a DT dos nc-Si decresce. Além disso, o desvio para o azul (*blue shift*) observado para  $R_o = 10$  indica que o TM dos nc-Si está crescendo com o tempo de TT. Se supusermos nc-Si esféricos o pico localizado em  $509,1\text{ cm}^{-1}$  corresponde a nc-Si com TM de  $\sim 3\text{ cm}^{-1}$  (dispersão de tamanho em torno de 30 %).

Para a posição de pico em  $516,3 \text{ cm}^{-1}$  um TM  $\sim 5\text{nm}$  pode ser assumido. Acima desse valor os efeitos de *red shift* e alargamento dos picos Raman são muito fracos [10]. Para  $R_o = 20$  os valores para a posição do pico são muito similares ao Si *bulk*; a assimetria e FWHM decrescem com o tempo de TT, sugerindo decrescimento DT, mas com mesmo TM.

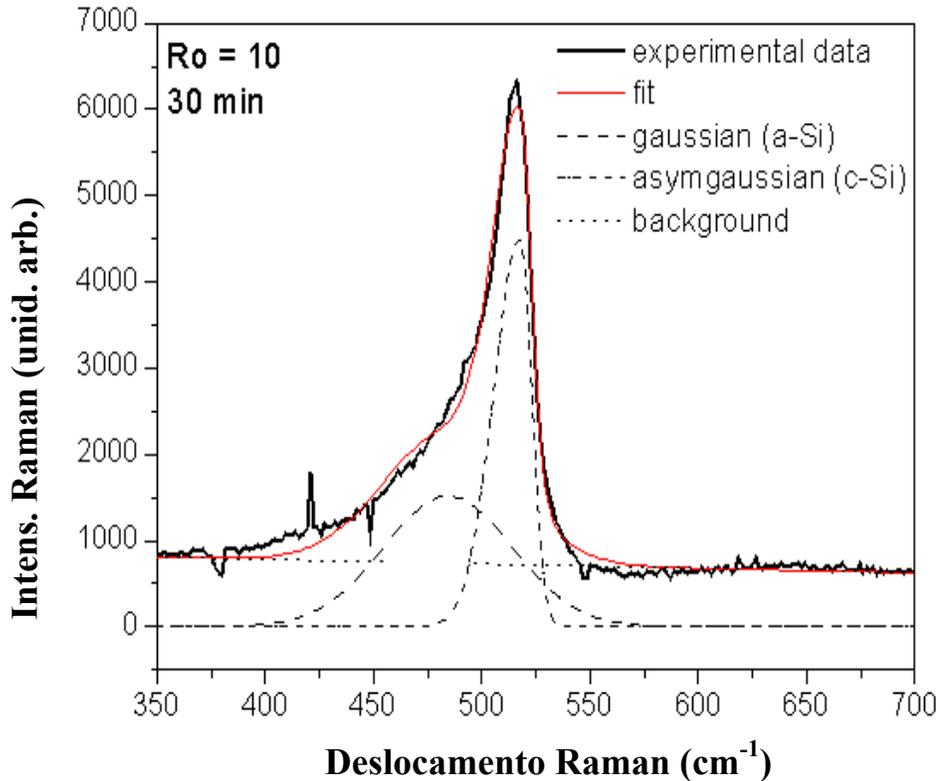
**Tabela C.II:** Dados obtidos das análises de espectroscopia Raman.

Amostra	TT (min.)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Pico ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assimetria ( $\Gamma_a/\Gamma_b$ )
$R_o = 10$	30	1000	509,1	41	3,00
$R_o = 10$	60	1100	516,3	16,7	1,55
$R_o = 10$	180	1100	521,1	10,06	1,4
$R_o = 20$	30	1000	485	168	2,04
$R_o = 20$	60	1100	521,1	31	1,93
$R_o = 20$	180	1100	519,5	12,4	1,14

Para todas as amostras que apresentaram sinal da fase c-Si, uma banda larga adicional centrada  $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$  é observada; esta banda está relacionada à presença de Si amorfo. Para avaliar a evolução da razão entre a fase amorfa e a fase cristalina os espectros Raman foram ajustados na região entre  $400$  e  $700 \text{ cm}^{-1}$  (figura C.4). Para reproduzir o pico cristalino uma função Gaussiana assimétrica foi usada levando em consideração o alargamento pelo pico devido ao confinamento de fônons [11]. A banda do a-Si foi ajustada por uma Gaussiana e uma função polinomial adicional foi usada para reproduzir o background. Amostra  $R_o = 10$  tratada a  $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$  apresenta uma razão a-Si/c-Si relativamente baixa - 0,445 - e os valores crescem a 1,135 e 1,348 para os tratamentos por 30 e 180 minutos a  $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Para  $R_o = 20$  depois de 30 minutos de tratamento a  $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  a razão foi de 3,524, e decresce a 2,061 depois de 180 minutos de tratamento. Em termos gerais, podemos dizer que a razão a-Si/c-Si para  $R_o = 20$  é mais alta, mas não encontramos nenhuma tendência única dentro de uma mesma estequiometria.

Assim, para amostras que apresentam um excesso de Si suficiente, podemos assumir que o excesso de Si é distribuído em pequenos clusters depois da deposição. Durante o primeiro passo

de TT, 1000 °C, grandes aglomerados de a-Si são formados. No segundo passo de TT, 1100 °C, estes aglomerados evoluem para estruturas cristalinas como nc-Si. No entanto, mesmo após 180 minutos de TT uma grande quantidade de a-Si é encontrada, indicando equilíbrio entre a-Si e nc-Si.



**Figura C.4:** Espectro Raman na região de 350 cm<sup>-1</sup> to 700 cm<sup>-1</sup> para Ro = 10 após 30 minutos de TT. Foram ajustadas as contribuições das fases amorfa e cristalina.

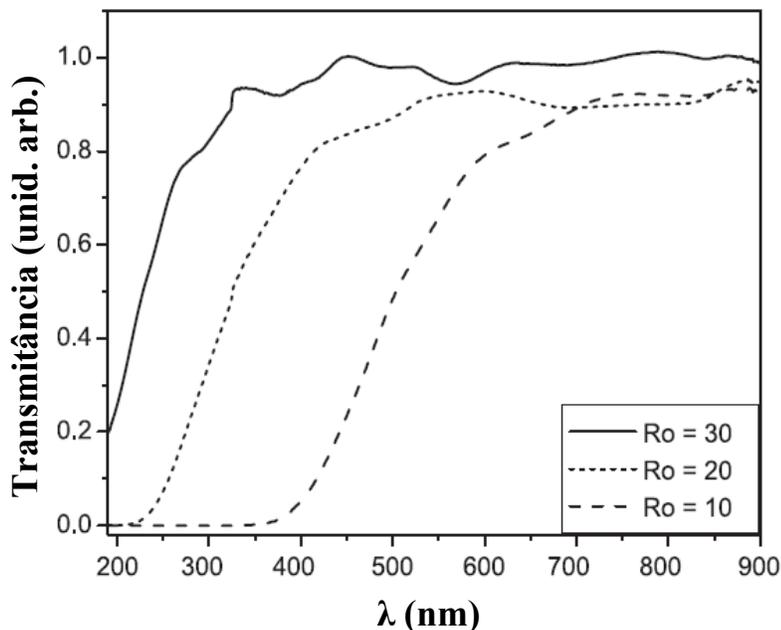
### C.3.3 Espectroscopia UV/Vis

A figura C.5 mostra as transmitâncias UV/Vis para os filmes de SRSO depositados com todas as diferentes Ro e tratados a 1000 °C. Para todas as amostras uma borda de absorção bem definida é observada. A posição da borda de absorção difere significativamente em função do excesso de Si. Uma clara tendência é observada; um crescimento do excesso de Si desvia a borda de absorção em direção a comprimentos de onda mais longos. É interessante notar que os TT não têm influência nas propriedades de absorção destes materiais. Nos espectros UV/Vis das amostras tratadas (não mostrados aqui) nenhuma mudança significativa foi observada.

O *band gap* óptico ( $E_g$ ) pode ser estimado a partir da seguinte equação, conhecida como *Tauc plot* [12]:

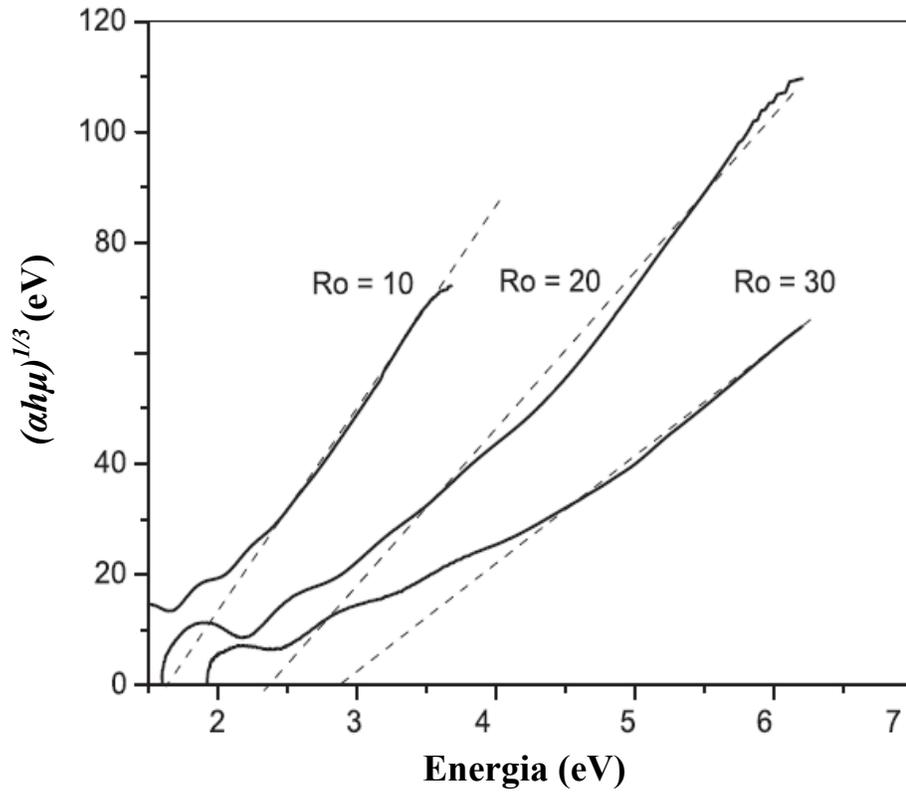
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

onde  $E_g$  refere-se à energia de *band gap* correspondente a uma transição particular no filme,  $A$  é uma constante,  $\nu$  é a frequência de transmissão e o expoente  $n$  caracteriza a natureza da transição. Valores de  $n = 1/2$  e  $3/2$  correspondem a uma transição direta permitida e uma transição direta proibida, respectivamente. Os valores  $n = 2$  e  $n = 3$  estão relacionados a uma transição indireta permitida e uma transição indireta proibida, respectivamente [12]. Se plotarmos  $(\alpha h\nu)^{1/n} \times h\nu$  o *band gap* pode ser extrapolado por uma linha reta até  $h\nu = 0$ . Para todos os diferentes  $R_o$  e temperaturas a melhor reta ajustada foi observada para  $n = 3$  (figura C.6), indicando mecanismo de transição indireta proibida.

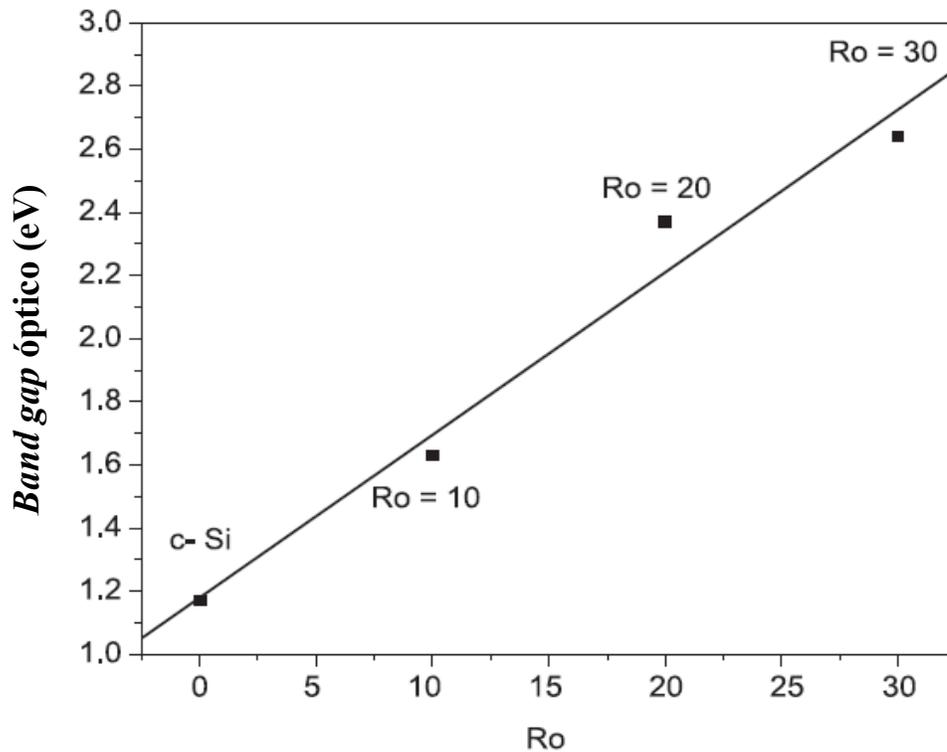


**Figura C.5.** Transmitância UV/Vis para  $R_o = 10$ ,  $R_o = 20$ ,  $R_o = 30$  após TT de  $1000^\circ\text{C}$ .

O *band gap* de todas as amostras está acima do *band gap* do Si (1.12 eV). Um desvio em direção a energias mais altas é observado em função do decréscimo do excesso de Si, para  $R_o = 10$  o valor é de 1,63 eV, para  $R_o = 20$  é de 2,37 eV e para  $R_o = 30$  é de 2,64 eV. É interessante notar a relação linear entre o *band gap* e a razão de gases (figura C.7). Enquanto a razão de gases tem grande influência no valor do *band gap*, os TT não têm nenhuma influência significativa. Os valores encontrados não diferem mais que 0,05 eV para os diferentes TT (tabela C.I).



**Figura C.6.** Tauc plots com  $n = 3$  para  $R_o = 10$ ,  $R_o = 20$ ,  $R_o = 30$ . As linhas tracejadas são os ajustes da parte linear das curvas.



**Figura C.7.** Correlação do *band gap* óptico com as diferentes concentrações de Si nos filmes.

## C.4 Discussão

Discutiremos agora a influência do substrato, do excesso de Si e do tempo e temperatura de TT nas propriedades de nossas amostras.

### C.4.1 Influência do substrato

Primeiramente discutimos a influência dos substratos nas propriedades ópticas de nossas amostras. Nos espectros de PL a elevada intensidade da B-Band é notavelmente incomum. Para experimentos de PL realizados em filmes de SRSO depositados sobre substratos de Si sob as mesmas condições de deposição daqueles depositados sobre safira, as intensidades mais elevadas são observadas na R-Band. Estes resultados indicam que o substrato tem influência em propriedades estruturais do filme SRSO depositado. Rani et al. [13] compararam a influência de diferentes substratos de Si (com superfícies de diferentes rugosidades) sobre PL. Para substratos com maior rugosidade um deslocamento para azul e um aumento da intensidade de PL foram observados. Para a explicação deste resultado foi argumentado que diferentes mecanismos de oxidação levam os nc-Si a ter terminações diferentes. O Si pode ser terminado pela ligação dupla a um átomo de oxigênio (Si=O) ou por uma ligação a um grupo de hidroxílico (Si-O-H), o *gap* de energia, e em consequência a emissão de PL é diferente, explicando o deslocamento. Em nosso caso, podemos supor que o substrato de safira é mais rugoso do que a lâmina de Si, o que poderia explicar um deslocamento para azul. Até agora, nenhum experimento pôde demonstrar uma mudança na quantidade de Si=O ou de ligações Si-O-H que desaprovem este modelo. Comparado com os nossos resultados para amostras em substrato de Si [2] a posição do pico da B-Band e da R-Band são idênticas enquanto suas intensidades diferem muito significativamente. Tomando estes resultados em consideração, parece que os tipos de canais para transições radiativas são os mesmos, mas dependendo do substrato estruturas específicas de defeito são formadas no filme. Lin et al. [14] relataram que defeitos do tipo vacâncias neutras do oxigênio (NOV – *Neutral Oxygen Vacancies*) são responsáveis pela emissão na B-Band. Assim, os substratos de safira estariam levando à formação de um maior número de defeitos do tipo NOV, explicando a alta emissão na B-Band para os filmes depositados sobre estes substratos.

## C.4.2 Influência da concentração de Si

Um segundo fator que tem grande influência na PL é a concentração de Si nos sistemas Si-SiO<sub>x</sub>. A fase (cristalina ou amorfa) e a estrutura (o tamanho médio e a distribuição de tamanhos) dos nc-Si e em especial a condição química em torno das interfaces nc-Si/SiO<sub>2</sub> têm influência significativa nas propriedades ópticas.

A diminuição observada na intensidade de PL, para B-Band assim como para a R-Band, com o aumento da concentração de Si está de acordo com a literatura [2, 3-6]. A baixa intensidade de PL encontrada para Ro = 10 é típica para materiais de SRSO com elevado excesso do Si. Os espectros de Raman para Ro = 10 (fig. C.3, C.4) indicam uma concentração elevada da fase c-Si. Pode-se supor que o tamanho das áreas cristalinas é grande o bastante para permitir transições não-radiativas, comparável com os processos de recombinação encontrados no Si bulk, explicando a baixa intensidade de PL. Além disso, tamanhos maiores levam a um fraco confinamento dos níveis de energia dos nc-Si e a uma mais baixa eficiência na emissão fotoluminescente.

Também para Ro = 20, após TT um pico de Raman indicando a presença de fase cristalina do Si é encontrada, mas a intensidade deste pico é baixa, comparado à Ro = 10. É interessante também notar que a PL cresce com o tempo de TT, mas pode-se excluir que os nc-Si observados são responsáveis diretos pela forte PL. Para o Ro = 30 uma intensidade muito mais elevada de PL é encontrada (seis a sete vezes mais elevada) enquanto nenhum pico característico para fase cristalina é observado.

Estes resultados assumem que as espécies Si/SiO<sub>x</sub> responsáveis pela emissão de PL não são diretamente observáveis pela espectroscopia Raman devido a seus tamanhos muito pequenos [6] ou sua estrutura amorfa. É possível que grãos muito pequenos sejam invisíveis nos espectros de Raman devido a sua organização estrutural específica similarmente às camadas amorfas ultrafinas [15]. É também sabido que o ordenamento de pequenos cristais de Si depende da ligação dos átomos de superfície, e os cristalitos oxidados mostram uma desordem mais forte [16]. Em nosso caso a aparência dos picos que indicam fase cristalina do Si nos espectros Raman deve ser interpretada como uma separação de fase entre o Si e o SiO<sub>2</sub>, induzida pelo TT. Estes resultados validam os modelos que consideram os defeitos na interface entre nc-Si e o SiO<sub>2</sub> como centros emissores. A intensidade elevada da PL em Ro = 30 e Ro = 20 pode ser explicada pelos tamanhos

reduzidos e a desordem dos cristalitos de Si. Nestas amostras o ambiente da matriz deve ser mais rico de defeitos do que aquele encontrado para grandes aglomerados cristalinos de Si, como proposto para  $R_o = 10$ .

### C.4.3 Influência do tempo e temperatura de tratamento térmico

Outros fatores importantes são a temperatura e o tempo dos TT. O TT parece favorecer a formação de nc-Si (obtido por Raman) assim como a formação de (defeito) estruturas responsáveis pela emissão de PL (obtida pela espectroscopia de PL). Enquanto o TT tem uma forte influência na PL, a influência no *band gap* óptico é quase insignificante. Isto significa que fatores como tamanho de partícula, morfologia e separação de fase não têm quase nenhuma influência no *band gap* óptico. Somente a estequiometria parece ter influência na posição da borda de absorção (tabela C.I). Interessante, a tendência observada que o *gap* óptico aumenta com o conteúdo crescente de oxigênio é comparável com a tendência que Chu et al. [17] calcularam para os *band gaps* HOMO-LUMO (*Highest-Occupied-Molecular-Orbital* – *Lower-Unoccupied-Molecular-Orbital*) de pequenos clusters de  $Si_xO_y$ . Também nestes cálculos o *gap* aumenta para um conteúdo de oxigênio mais elevado. A dependência quase linear do *band gap* devido à razão de gases torna possível produzir materiais com propriedades ópticas desejadas. Mas deve-se mencionar que é duvidoso que esta tendência linear continue para um  $R_o$ 's mais elevado. O valor estimado para  $SiO_2$  seguindo a relação linear seria significativamente mais baixo que os  $\sim 8$  eV do  $SiO_2$  *bulk*.

Uma correlação direta entre o *band gap* óptico e a PL é difícil. Variando a concentração de Si nos filmes mudamos a posição do *band gap*, enquanto os picos da PL (não a intensidade) permanecem na mesma posição. Para uma compreensão destes resultados os processos de absorção e emissão devem ser considerados separadamente. Um aumento do excesso de Si conduz a um deslocamento da borda de absorção, em consequência luz com comprimento de onda maior é absorvida. Mas os comprimentos de onda da emissão na região visível não se deslocam, somente suas intensidades variam. Isto significa que os canais de recombinação radiativa não mudam. Conseqüentemente, uma mudança nos processos de recombinação não-radiativos pode ser esperada com aumento do conteúdo de Si.

Se considerarmos a grande variedade de fatores que podem ser usados para influenciar as propriedades ópticas desses materiais, podemos tê-los como bons candidatos para aplicações. É possível ajustar o *band gap* óptico variando a razão entre os gases reagentes. Além disso, a emissão de PL pode ser, em alguma escala, ajustada pelo TT e pela escolha dos substratos.

## C.5 Conclusões

A influência de fatores diferentes nas propriedades ópticas de SRSO foi discutida em dados experimentais. Foi encontrado que a PL aumenta com tempo de TT e diminui com concentrações mais elevadas de Si. O uso da safira como substrato conduz a uma PL forte na região azul comparada com as amostras com substrato de Si. A formação e o crescimento de nc-Si e formação de a-Si nas amostras com diferentes razões Si:O após diferentes tempos de TT foi investigada com espectroscopia Raman. A presença de uma fase cristalina (nc-Si) parece não ser necessária para a observação de PL. Um resultado interessante foi que o *band gap* óptico está fortemente correlacionado com a razão Si:O e é ajustável sobre uma grande faixa de energia através da razão de gases reagentes (usados na deposição dos filmes de SRSO).

## C.6 Referências

- [1] Komenkova, L.; Korsunskaya, N.; Sheinkman, M.; Stara, T.; Torchynska, T.V.; Vivas Hernandez, A. *J. Lumin.* **2005**, *115*, 117-121.
- [2] Flores Gracia, F.; Aceves, M.; Carrillo, J.; Domínguez, C.; Falcony, C. *Superfices y Vacío* **2005**, *18*, 7-13.
- [3] Wang, X.X.; Zhang, J.G.; Ding, L.; Cheng, B.W.; Ge, W.K.; Yu, J.Z.; Wang, Q.M. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 195313.
- [4] Nesheva, D.; Raptis, C.; Perakis, A.; Bineva, I.; Aneva, Z.; Levi, Z.; Alexandrova, S.; Hofmeister, H. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 4678-4683.
- [5] Khomenkova, L.; Korsunskaya, N.; Yukhimchuk, V.; Jumayev, B.; Torchynska, T.; Vivas Hernandez, A.; Many, A.; Goldstein, Y.; Savir, E.; Jedrzejewski, J. *J. Lumin.* **2003**, *102-103*, 705-711.

- [6] Khriachtchev, L.; Novikov, S.; Lahtinen, J. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 5856-5862. [7] Lin, G.-R.; Lin, C.-J.; Lin, C.-K.; Chou, L.-J.; Chueh, Y.-L. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 094306.
- [7] Fazio, B.; Vulpio, M.; Geradi, C.; Liao, Y.; Lombardo, S.; Trusso, S.; Neri, F. *J. Elec. Soc.* **2002**, *149*, G376-G378.
- [8] Soni, R.K.; Foneseca, L.F.; Resto, O.; Buzaianu, M.; Weisz, S.Z. *J. Lumin.* **1999**, *83-84*, 187-191.
- [9] Comedi, D.; Zalloum, O.H.Y.; Irving, E.A.; Wojcik, J.; Flynn, M.J.; Mascher, P. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 023518.
- [10] Islam, N.; Pradhan, A.; Kumar, S. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 24309.
- [11] Richter, H.; Wang, Z.P.; Ley, L. *Solid State Commun.* **1981**, *39*, 625-629.
- [12] Pankove, J.I., in: *Optical Process in Semiconductors*; Prentice Hall; Englewood; Cliffs; NJ; **1971** p. 34.
- [13] Rani, J.R.; Mahadevan, Pillai, V.P.; Ajimshav, R.S.; Jayaraj, M.K.; Jayasree, R.S. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 014302.
- [14] Lin, G.-R.; Lin, C.-J.; Lin, C.-K.; Chou, L.-J.; Chueh, Y.-L. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 094306.
- [15] Khriachtchev, L.; Räsänen, M.; Novikov, S.; Kilpelä, O.; Sinkkonen, J. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 5601-5608.
- [16] Tsang, J.C.; Tischler, M.A.; Collins, R.T. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 2279-2281.
- [17] Chu, T.S.; Zhang, R.Q.; Cheung, H.F. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1705-1709.

## Publicações

O presente trabalho gerou as seguintes publicações:

### Artigos em revista

1. Kiebach R., Luna-Lopes J.A., Osvaldo-Dias G., Aceves-Mijares M., Swart J.W., Characterization of Silicon Rich Oxides with Tunable Optical Band-gap on Sapphire Substrates by Photoluminescence, UV/VIS and Raman Spectroscopy. *Journal of the Mexican Chemical Society*, v. 52, p. 215-224 (2008).

2. Photoluminescence and high hysteresis effect observed in ECR-PECVD SRSO films, Dias G. O. and Swart J. W..

Submetido à *Journal of Electrochemical Society* (2008).

### Proceedings

1. DIAS, G. O.; Mestanza, S.N.M.; QUEIROZ, J. E. C.; MARINS, E. S. V. P.; DOI, I.; RODRIGUEZ, E.; TEJERO, D. C. B.. Growth and Characterization of Silicon Nanocrystals Obtained by Ion Implantation. In: 20th Symposium on Microelectronics Technology and Devices - SBMicro, 2005, Florianópolis. *Electrochemical Society Proceedings*, 2005. v. 1. p. 297-303.

2. Mestanza, S.N.M.; DIAS, G.O.; QUEIROZ, J.E.C.; RODRIGUEZ, E.; TEJERO, D.C.B.; GAZOTO, A.L.; MARTINHO, H.; DOI, I.; SWART, J.W.. Fabrication and Characterization of Si Nanocrystals grown by Ion Implantation in SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. In: 16<sup>th</sup> International Vacuum Congress, Venice, 2004.

3. Mestanza, S.N.M.; DIAS, G.O.; QUEIROZ, J.E.C.; RODRIGUEZ, E. ; NEVES, A.A.R.; MARTINHO, H.; DOI, I.; SWART, J.W.. Preparation and Characterization of Silicon Nanocrystals Obtained by Ion Implantation. In: SBMICRO, 2004, Porto de Galinhas. *Electrochemical Society Proceedings*, 2004. v. 2004-3. p. 169-174.