

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

TESE DE DOUTORADO

**Neodímio em Sub-Nitretos de Silício
Amorfo Hidrogenado ($a\text{-SiN}_x\text{:H}$)**

Daniel Carlos Biggemann Tejero

Orientador: Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler

Abril de 2005

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

B483n Biggemann Tejero, Daniel Carlos
 Neodímio em sub-nitretos de silício amorfo
 hydrogenado (α -SiN_x:H) / Daniel Carlos Biggemann
 Tejero. -- Campinas, SP : [s.n.], 2005.

Orientador: Leandro Russovski Tessler.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Luminescencia. 2. Terras raras. 3. Compostos
de neodimio. 4. Fotonica. 5. Nitreto de silicio.
I. Tessler, Leandro Russovski. II. Universidade Estadual
de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin".
III. Título.

- **Título em inglês:** Neodymium in hydrogenated amorphous silicon sub-nitrides (α -SiN_x:H)
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Luminescence
 - 2. Rare earths
 - 3. Neodymium compounds
 - 4. Photonics
 - 5. Silicon nitride
- **Área de concentração:** Física da matéria condensada
- **Titulação:** Doutor em ciências
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Leandro Russovski Lesser
 - Prof. Antonio Ricardo Zanatta
 - Prof^a. Sônia Lícia Baldochi
 - Prof. Francisco das Chagas Marques
 - Prof. Peter Alexander Bleinroth Schulz
- **Data da defesa:** 31.03.2005



C.P. 6165
CEP: 13083-970
Tel. (19) 3788-5305
e-mail: secpos@ifi.unicamp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **DANIEL CARLOS BIGGEMANN TEJERO** – RA 991262, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 31/03/2005.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Leandro Russovski Lesser (Orientador do Candidato)
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta – IF/ USP/SÃO CARLOS

Profª Drª Sônia Lida Baldochi – IPEN/SP

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques – DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Peter Alexander Bleinroth Schulz – DFMC/IFGW/UNICAMP

Al que pueda ser sabio no le perdonamos que no lo sea

Josemaría Escrivá de Balaguer

ab Sedes Sapientiæ

Agradecimentos

Ao Prof. Leandro Tessler, pela completa formação recebida nestes anos e pela grande ajuda emprestada para que fosse possível este doutorado.

Ao Prof. Horst Strunk pela possibilidade de trabalhar no seu laboratório em Erlangen e a Dr^a. Saule Aldabergenova pela sua amizade e imensa ajuda nas medidas na Alemanha.

Ao Prof. Daniel Ugarte e ao Dr. Jefferson Bettini pela ajuda com as medidas de *HRTEM*.

À Prof^a. Maria José Brasil e ao Dr. Marcelo Nakaema pela colaboração com as medidas de *PLE*.

Ao Prof. Ricardo Zanatta e à Dr^a. Cristina Ribeiro pela ajuda com as medidas de Raman.

Ao Prof. Francisco Marques e à Maria Izabel pela ajuda nas deposições das amostras e na resolução dos intermináveis problemas do sistema de *sputtering*.

Ao Dr. Gustavo Azevedo e à Dr^a. Anna Paula Sotero pela ajuda nas medidas de *EXAFS*.

Ao Prof. Ivan Chambouleyron pelas observações importantes em alguns pontos do trabalho.

Ao Prof. Fernando Alvarez e ao Dr. Carlos Figueroa pelo exemplo de trabalho durante estes anos.

Aos meus colegas de trabalho Ariathemis Bizuti e Danilo Mustafa pela amizade neste tempo.

Aos estudantes do Grupo de Pesquisas Fotovoltaicas Erika, Pablo, Luis Fernando, Ana Melva, Myriano e tantos outros que fogem da minha memória.

Aos meus grandes amigos de sempre Luis Alberto Blacutt, Marcelo Córdova, Marco Ballón, Antonio Murillo e todos aqueles que estiveram em pé do meu lado. Agradeço muito as pessoas de casa por me alentarem sempre para seguir pra frente.

Aos meus professores Juana Bayá, Roberto del Barco e Freddy Carrasco pela iniciação no mundo da ciência.

De maneira especialíssima agradeço à minha família. À minha mãe Olga, pelo exemplo de luta sem descanso nas adversidades. Aos meus queridos irmãos Jorge, Claudia, Sergio e Martin e também aos meus cunhados Cecilia, José, Alicia e Fabiana. Sem a ajuda deles eu não poderia ter vindo ao Brasil.

Agradeço também aos meus sogros Suely e Adolfo, aos meus cunhados José Manuel e Carlos. De forma muito especial quero agradecer à minha queridíssima cunhada Erika; sua ajuda, além de ser fundamental, foi um exemplo contínuo de generosidade que é necessário aprender. Também agradeço ao Daniel pela sua grande amizade nestes anos.

Finalmente quero agradecer à minha amada esposa Karla por sua incalculável ajuda, carinho e especialmente nos momentos difíceis seus oportunos argumentos me lembrando da atitude que devemos ter em casa.

Resumo

Nesse trabalho apresentamos o estudo da otimização da fotoluminescência (*PL*) de filmes finos de a-SiN_x:H<Nd> preparados pela técnica de RF co-sputtering. A *PL* foi estudada em função da concentração de nitrogênio e de neodímio.

Foi observado que os íons são excitados através da matriz amorfa. O mecanismo de excitação é mais eficiente em amostras com *gap* óptico E_{04} aproximadamente igual ao dobro da transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^3F_{3/2}$, indicando um processo de excitação dos íons predominantemente via recombinações não-radiativas de elétrons da cauda de banda de condução nas *dangling bonds*. O modelo mais adequado para descrever a excitação dos íons Nd³⁺ é o *DRAE* (*Defect Related Auger Excitation*), que foi proposto originalmente para o Er³⁺ em a-Si:H.

Foi feito um estudo da *PL* com o tratamento térmico das amostras até temperaturas de 700°C. Os resultados de medidas de micro-Raman e *HRTEM* (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) mostram que as mudanças na estrutura dos filmes (presença de nano-cristais de Si e/ou Si₃N₄) aparecem quando a *PL* não é mais detectável. Isso implica que o tratamento térmico aumenta a *PL* principalmente deixando o entorno químico dos íons Nd³⁺ mais favorável para as transições $4f$.

Em amostras na geometria de guia de onda planar, fizemos medidas de ganho óptico, tempo de vida da *PL* em função da temperatura e da potência de excitação. Os resultados mostram ganho óptico no material somente a baixas temperaturas e sob excitações acima de 5 kW/cm². A *PL* em função da intensidade de excitação apresenta mudança de derivada também acima de 5 kW/cm². Esses resultados permitem considerar o material como promissor para aplicações em amplificadores ópticos integrados.

Abstract

In this work, we report a study of the photoluminescence (PL) optimization of a-SiN_x:H<Nd> thin films prepared by RF co-sputtering. The PL was investigated as a function of nitrogen and neodymium concentrations.

We observed that the Nd ions are excited through the amorphous matrix. The excitation mechanism is more efficient in samples where the optical gap E_{04} is twice the $^4I_{9/2} \rightarrow ^3F_{3/2}$ transition of Nd ions, showing an excitation process mostly dominated by non-radiative recombinations of electrons from conduction band tails into dangling bonds. The most adequate model to describe the excitation of Nd³⁺ ions is the DRAE model (Defect Related Auger Excitation), originally proposed for Er³⁺ in a-Si:H.

We study the PL of the samples with thermal annealing at temperatures up to 700°C. Micro Raman and HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) measurements show that small structural changes (presence of Si and/or Si₃N₄ nano crystals) appear when no more PL is detectable. This implies that the annealing enhances the PL mainly modifying the chemical neighborhood of the Nd³⁺ ions to be more favorable for the 4f transitions.

In samples with planar waveguide geometry, we performed optical gain measurements, PL lifetime as a function of temperature and excitation power. The results showed optical gain only at low temperatures and under excitation intensities higher than 5 kW/cm². The behavior of the PL as a function of excitation intensity shows a change in its derivate also at an excitation power higher than 5 kW/cm². These results allow us to consider this material as promising for applications in integrated optical amplifiers.

Conteúdo

Agradecimentos	vi
Resumo	viii
Abstract	ix
1 Introdução	1
Referências.....	3
2 O material: silício amorfo e neodímio	4
2.1 Silício amorfo.....	4
2.2 Terras raras: neodímio.....	12
Referências.....	18
3 Técnicas experimentais	20
3.1 Preparação de amostras (RF <i>co-sputtering</i>).....	20
3.2 Caracterização óptica.....	24
3.3 Composição química por <i>RBS</i> (<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>).....	25
3.4 Vizinhança química: <i>EXAFS</i> (<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>).....	27
3.5 Medidas de fotoluminescência no infravermelho próximo e no visível.....	30
3.6 Medidas de tempo de vida.....	31
3.7 Geometria de guia de onda planar.....	32
3.8 Medidas de <i>PLE</i> e <i>PL</i> sob excitação ressonante.....	33
3.9 Medidas de ganho óptico. Método de fenda variável (<i>Variable Stripe Length Method</i>).....	34

3.10 Tratamento térmico.....	36
3.11 Espectroscopia Raman.....	37
3.12 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (<i>HRTEM</i>).....	39
3.12.1 Preparação das amostras para <i>HRTEM</i>	41
Referências.....	43
 4 Resultados e discussão	 45
4.1 Deposição por RF <i>sputtering</i> e composição química das amostras.....	45
4.1.1 EXAFS.....	51
4.2 Fotoluminescência.....	53
4.3 Tratamento térmico.....	63
4.4 Mecanismos de transferência de energia. Excitação do Nd^{3+} em $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$	69
4.5 Medidas na geometria de guia de onda.....	74
Referências.....	80
 5 Conclusões	 84
 Apêndice.....	 86

Capítulo 1 Introdução

A crescente demanda na transferência de grandes quantidades de informação rápida pode ter a solução na fotônica. Utilizando luz em lugar de elétrons na transmissão de informação, a fotônica oferece uma largura de banda muito maior que os circuitos de cobre tradicionais e permite levar múltiplos sinais simultaneamente sem interferência. Infelizmente, os dispositivos fotônicos atuais são desenvolvidos de materiais como InP e GaAs que não são compatíveis com a atual tecnologia da microeletrônica. Por esse motivo muitos esforços têm sido dedicados ao desenvolvimento de dispositivos fotônicos e, eventualmente, na obtenção de fontes de luz baseadas no silício.¹

Uma forma bastante conveniente e simples de se empregar materiais à base de Si no desenvolvimento de materiais fotônicos compatíveis com a atual tecnologia *CMOS* é mediante a utilização de íons das terra-raras (*RE*).² Estes íons têm como característica a emissão de luz devido a transições internas do nível $4f$ incompleto. Estas transições eletrônicas são proibidas por dipolo elétrico. Para que sejam mais permitidas, é necessária a mistura de funções de onda entre estados $4f$ com outras de paridade oposta, ou que os íons *RE* ocupem sítios não centro-simétricos na matriz hospedeira.³⁻⁵

Quando incorporados em matrizes vítreas, os íons *RE* absorvem energia opticamente sintonizada com determinados níveis $4f$.⁶ Em alguns filmes semicondutores amorfos, o processo de excitação dos íons ocorre através da matriz, mas os modelos propostos até agora ainda continuam sendo alvo de controvérsia.⁷⁻⁹

Um elemento de particular interesse é o íon *RE* neodímio trivalente (Nd^{3+}), devido à sua intensa luminescência no infravermelho próximo. A sua emissão não coincide exatamente com uma das janelas de mínima absorção das atuais fibras ópticas à base de silício¹⁰ como ocorre com o Er^{3+} , mas possui uma ampla utilização na indústria e na ciência. Os lasers de gás, há algum tempo estão sendo substituídos por equipamentos baseados em vidros dopados com Nd.¹¹

Justamente em função de seu comportamento como emissor de luz, estudamos o Nd como dopante em sub-nitreto de silício amorfo hidrogenado ($\text{a-SiN}_x\text{:H<Nd>}$). Durante o trabalho temos considerado como guia alguns resultados encontrados para o Er^{3+} porque já há muito tempo ele vem sendo investigado em filmes de a-Si:H e $\text{a-SiO}_x\text{:H}$, seja em função da composição química,^{12,13} do tratamento térmico,¹⁴ da temperatura,¹⁵ etc.

No presente trabalho apresentamos os resultados da otimização da intensidade de luminescência de filmes finos de $\text{a-SiN}_x\text{:H<Nd>}$ depositados pela técnica de RF *co-sputtering* em função da composição química das amostras. Encontramos evidências que indicam um mecanismo de excitação dos íons através da matriz amorfa e confirmam o modelo *DRAE*¹⁶ em contraste com outros resultados na literatura em outros materiais como a-SiN<Nd> , que sugerem um mecanismo de excitação direta dos íons.¹⁷

Medidas de ganho,¹⁸ tempo de vida e intensidade de emissão em função da potência de excitação na geometria de guia de onda planar mostram fortes indícios de existência de processos de desexcitação dos íons Nd^{3+} por emissão estimulada a baixa temperatura.¹⁹ Esses resultados são encorajadores para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos de $\text{a-SiN}_x\text{:H<Nd>}$ e para estudos futuros mais profundos.

Referências

- ¹ L. Canham, *Nature* **408** (2000) 411.
- ² M. Castagna, S. Coffa, M. Monaco, A. Muscara, L. Caristia, S. Lorenti & A. Messina, *Mater. Sci. & Eng. B* **105** (2003) 83.
- ³ B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127** (1962) 750.
- ⁴ G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 511.
- ⁵ S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds* (Academic Press, New York, 1978).
- ⁶ R. Reisfeld & Ch. K. Jørgensen, *Lasers and Excited States of Rare Earths* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1977).
- ⁷ W. Fuhs, I. Ulber, G. Weiser, M. S. Bresler, O. B. Gusev, A. N. Kuznetsov, V. Kh. Kudoyarova, E. I. Terukov, & I. N. Yassievich, *Phys. Rev. B* **56** (2000) 9545.
- ⁸ A. Janotta, M. Schmidt, R. Janssen, M. Stutzmann & C. Buchal, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 165207.
- ⁹ H. Kühne, G. Weiser, E. I. Terukov, A. N. Kuznetsov & V. Kh. Kudoyarova, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 896.
- ¹⁰ S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, New York, 1981).
- ¹¹ Millenia, da Spectra Physics (10 W CW a 532 nm) e Verdi, da Coherent (10W CW a 532 nm).
- ¹² L. R. Tessler & A. R. Zanatta, *J. Non-Crys. Solids* **277** (1998) 399.
- ¹³ A. R. Zanatta & L. A. O. Nunes, *J. Non-Crys. Solids* **277** (1998) 389.
- ¹⁴ A. R. Zanatta & F. L. Freire Jr., *Phys. Rev. B* **62** (2000) 2016.
- ¹⁵ A. R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 1395.
- ¹⁶ D. Biggemann & L. R. Tessler, *Mater. Sci. Eng. B* **105** (2003) 188.
- ¹⁷ C. T. M. Ribeiro, M. Siu Li & A. R. Zanatta, *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 1068.
- ¹⁸ L. R. Tessler & D. Biggemann, *Opt. Mater.* **27** (2005) 769.
- ¹⁹ D. Biggemann & L. R. Tessler, *Opt. Mater.* **27** (2005) 773.

Capítulo 2 O material: Silício amorfo e neodímio

2.1 Silício amorfo¹

A desordem da estrutura atômica é a principal característica que distingue um material amorfo de seu correspondente cristalino. Isto é de particular importância em semicondutores, porque a periodicidade da estrutura atômica pode ser utilizada para descrever a teoria dos semicondutores cristalinos. O teorema de Bloch é uma consequência direta da periodicidade e trata os elétrons e buracos por funções de onda estendidas no espaço com estados quânticos definidos pelo momento linear.² A ausência de uma estrutura atômica ordenada nos semicondutores amorfos precisa de uma abordagem teórica diferente. A descrição destes materiais é realizada a partir das ligações químicas entre os átomos, com ênfase nas interações de ligação de curto alcance em lugar das de longo alcance.

A existência da desordem na estrutura atômica influencia na estrutura eletrônica. A semelhança das ligações covalentes entre o silício cristalino e o amorfo leva a uma estrutura eletrônica similar. As fases amorfa e cristalina de um mesmo material semicondutor normalmente possuem *gaps* comparáveis. A desordem representada por desvios nas distâncias entre os átomos e ângulos de ligação alarga a distribuição eletrônica nos estados e causa localização de elétrons e buracos devido a um forte

espalhamento de portadores. Defeitos estruturais como ligações pendentes (*DB, dangling bonds*) possuem os seus correspondentes estados eletrônicos dentro do *gap*.

Os semicondutores amorfos não são completamente desordenados. As ligações covalentes entre os átomos de silício são as mesmas que ocorrem no silício cristalino, com o mesmo número de vizinhos e, em média, a mesma distância e ângulos de ligação. A desordem pode ser representada pela probabilidade de encontrar um átomo a uma determinada distância de outro átomo.

Muita informação da ordem local dos átomos de silício vem da função de distribuição radial (*RDF, Radial Distribution Function*) obtida por raios-X ou espalhamento de nêutrons. A *RDF* é a densidade atômica média a uma distância r de qualquer átomo. O padrão de difração do silício amorfo possui anéis difusos característicos dos materiais amorfos, com intensidade radial $I(k)$ para o vetor de espalhamento $k = (2\pi \sin \psi) / \lambda$, onde ψ é o ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda. A análise dos dados começa com a função de espalhamento reduzida:

$$F(k) = k [I(k) / f^2(k) - 1]$$

onde $f(k)$ é o conhecido fator de forma atômico. A transformada de Fourier de $F(k)$ leva à *RDF* reduzida $G(k)$:

$$G(k) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int F(k) \sin(kr) dk \quad (1)$$

onde ρ_0 é a densidade atômica média. A *RDF*, $J(r)$, é obtida da Equação (1) por:

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$$

Na Figura 1 temos um exemplo da *RDF* reduzida do silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) obtida por Schulke³ com a técnica de espalhamento de raios-X.

A *RDF* da Figura 1 mostra uma estrutura estreita para distâncias interatômicas pequenas, tendo progressivamente picos menos definidos para maiores distâncias. A distância de ligação Si-Si, a , dada pelo primeiro pico na *RDF* da Figura 1 é igual à do

silício cristalino (2.35 Å) e a intensidade do primeiro pico confirma a coordenação esperada de 4 átomos.

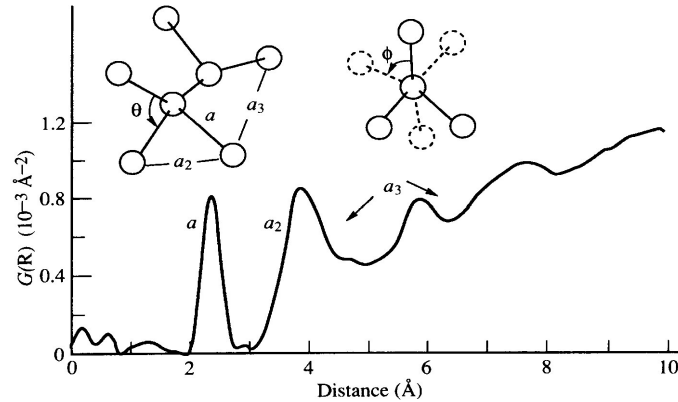


Figura 1. Função de distribuição radial (*RDF*) do a-Si:H obtida por espalhamento de raios-X.³ As distâncias atômicas que correspondem aos picos da *RDF* estão indicadas. Figura retirada da referência 1.

O segundo pico da *RDF* corresponde aos átomos segundos vizinhos a uma distância $2a \sin(\theta/2)$, onde θ é o ângulo de ligação. A distância de 3.5 Å é a mesma que a observada no silício cristalino, correspondendo a um ângulo médio de 109°, e estabelecendo uma ordem tetraédrica no a-Si:H. O segundo pico da *RDF* é significativamente mais largo que do caso cristalino, indicando que existe uma desordem nos ângulos de ligação de aproximadamente $\pm 10^\circ$.³

O pico do terceiro vizinho na *RDF* é mais largo ainda. A distância depende do ângulo diedral ϕ e uma distribuição quase aleatória dos âtomos é deduzida da posição e largura do pico.

A ordem de curto alcance (arranjo regular dos átomos na vizinhança imediata) e a desordem de longo alcance (falta de periodicidade) levou ao modelo de rede aleatória contínua (*CRN*, *Continuous Random Network*) introduzido por Zachariasen⁴ em 1932 para descrever vidros como a sílica. A estrutura periódica cristalina é trocada por uma rede aleatória nas posições dos átomos, mas mantendo um número específico de ligações com seus vizinhos mais próximos (coordenação). Uma rede aleatória tem a propriedade de uma fácil incorporação de átomos de diferente coordenação, ainda em pequenas

concentrações. Isto está em contraste com a rede cristalina na qual as impurezas estão geralmente forçadas a ter a coordenação da matriz devido à ordem de longo alcance.

Uma das propriedades fundamentais de um semicondutor ou de um isolante é a presença de um *gap* que separa a banda de valência ocupada dos estados vazios da banda de condução. De acordo com a teoria do elétron independente, o *gap* é uma consequência da periodicidade. No passado houve um considerável debate sobre o motivo pelo qual os semicondutores amorfos possuem *gap*, sendo este similar ao de seu correspondente cristalino. O *gap* pode ser igualmente explicado em termos do desdobramento em estados ligantes e anti-ligantes das ligações covalentes.^{5,6} As bandas são fortemente influenciadas pela ordem de curto alcance, que é similar em silício amorfo e cristalino e a ausência de periodicidade representa uma pequena perturbação.

As três principais características da estrutura dos semicondutores amorfos são: ordem de curto alcance, desordem de longo alcance e defeitos de coordenação. A presença de ordem de curto alcance resulta em estruturas eletrônicas bastante semelhantes entre um material amorfo e o equivalente cristalino. É assim que, por exemplo, o dióxido de silício é um isolante tanto na fase cristalina como na amorfa e o silício é um semicondutor. As bem definidas e abruptas bordas das bandas de valência e de condução no caso cristalino são substituídas por caudas alargadas de estados dentro do *gap*, que são originados pelos desvios dos ângulos e comprimentos que surgem da desordem estrutural de longo alcance. As caudas de banda são muito importantes porque o transporte eletrônico ocorre na borda da banda e na própria cauda a $T > 0$. Estados eletrônicos dentro do *gap* surgem dos defeitos de coordenação. Estes defeitos determinam muitas propriedades eletrônicas do material, controlando centros de captura e recombinação não-radiativa de portadores.

A Figura 2 mostra (a) um esquema da estrutura eletrônica do silício isolado, hibridizado e formando um sólido, e (b) também da distribuição de densidade de estados quando forma um sólido cristalino e o correspondente caso amorfo.

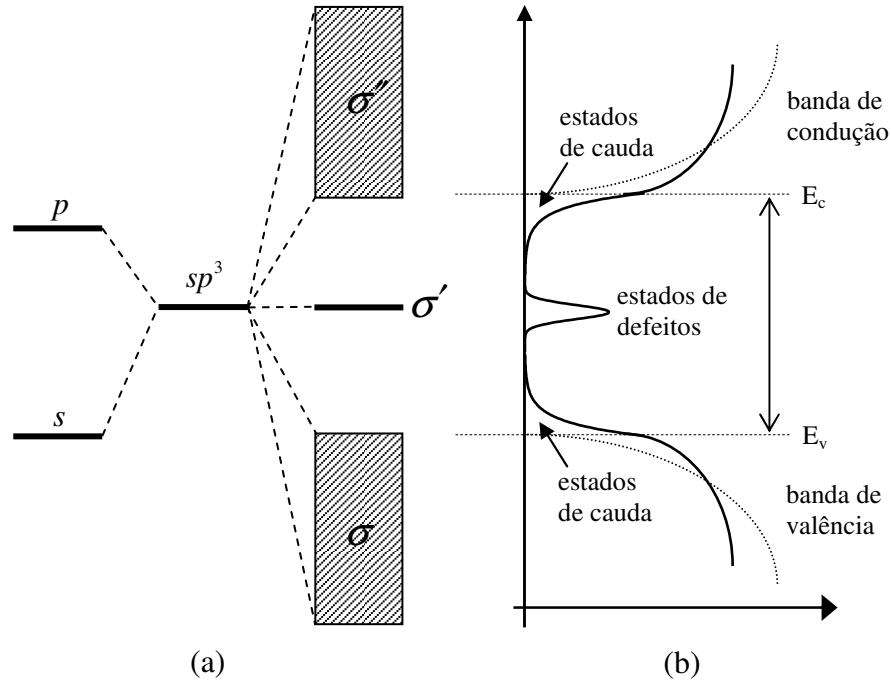


Figura 2. Esquema dos estados eletrônicos do silício. (a) representação dos níveis de energia de um átomo isolado (orbitais s e p), quando hibridizado (sp^3) e quando forma bandas no caso sólido. (b) representação destes estados de energia: as linhas cheias correspondem ao caso amorfo e as pontilhadas ao caso cristalino. Figura retirada e adaptada da referência 1.

Na Figura 2 (b) temos o esquema da distribuição da densidade de estados, nela diferenciamos principalmente 2 regiões, a primeira correspondente as bandas de valência e de condução e a segunda formada pela banda central correspondente ao gap do caso cristalino. Os estados das bandas de valência e de condução estão caracterizados por serem estendidos enquanto que os estados na região dentro do gap por serem localizados.

As funções de onda dos estados eletrônicos são soluções da equação de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(\vec{r})\psi = E\psi \quad (2)$$

onde E é a energia do elétron e $V(r)$ é a energia potencial devida a estrutura atômica. O potencial periódico de um cristal ordenado leva às soluções de Bloch para as funções de onda:

$$\psi(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) U_k(\vec{r}) \quad (3)$$

onde $U_k(\vec{r})$ tem a periodicidade da rede. Existe uma relação de fase entre a função de onda em diferentes sítios da rede. A função de onda tem o momento, k , bem definido, e se estende ao longo do cristal. As bandas de energia são descritas por relações de dispersão energia-momento do tipo $(E-k)$.

Estas soluções da equação de Schrödinger não se aplicam em um semicondutor amorfo porque o potencial $V(r)$ não é periódico. Uma pequena variação no potencial resulta numa pequena perturbação da função de onda e tem o efeito de espalhamento de um elétron de estado de Bloch para outro. O efeito da desordem num semicondutor amorfo é suficientemente forte para causar freqüentes espalhamentos que fazem com que a função de onda perca coerência de fase a um ou dois espaços atômicos. A Figura 3 mostra esquematicamente a função de onda de estados eletrônicos estendidos em semicondutores cristalinos e amorfos, e também mostra a rápida mudança de fase induzida pela desordem.

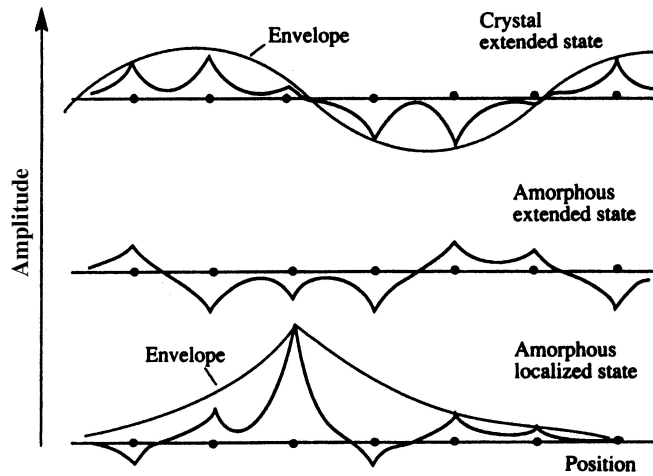


Figura 3. Ilustração das funções de onda de estados estendidos e localizados em um material amorfo, comparados com os estados estendidos no cristal. Figura retirada da referência 1.

O forte espalhamento ocasiona uma grande incerteza no momento do elétron, devido ao princípio de Heisenberg:

$$\Delta k = \hbar / \Delta x \approx \hbar / a_0 \approx k \quad (4)$$

onde Δx é o comprimento de espalhamento e a_0 é o espaçamento interatômico. Da equação (4) vemos que a incerteza em k é similar que a própria magnitude de k . Isso implica que o momento não é um bom número quântico e ele não é conservado em transições eletrônicas.

A perda de conservação em k é um dos mais importantes resultados da desordem e muda muito a descrição básica dos estados eletrônicos. Como consequência da perda de conservação em k , as bandas de energia não podem ser descritas por relações de dispersão ($E-k$), mas sim pela densidade de estados eletrônicos $N(E)$, ilustrada na Figura 2 (b). As regras de seleção do momento não são aplicáveis para as transições ópticas nos semicondutores amorfos. Como consequência não se aplica a distinção entre *gap* direto e indireto, tendo no último caso transições proibidas pela conservação do momento. Em lugar disto ocorrem transições entre estados que se superpõem no espaço real. Esta distinção é mais óbvia em silício, que tem *gap* indireto em sua fase cristalina, mas não na fase amorfa.

A desordem reduz a mobilidade dos portadores devido ao freqüente espalhamento e é a causa da localização da função de onda.

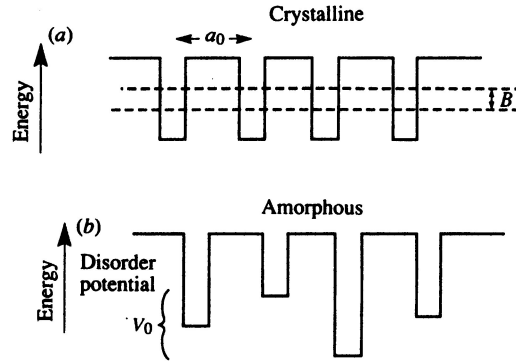


Figura 4. O modelo de Anderson dos poços de potencial para (a) a rede cristalina e (b) uma rede amorfa V_0 é o potencial de desordem. Figura retirada da referência 1.

O aumento de desordem do potencial ocasiona primeiro um forte espalhamento de elétrons e finalmente a localização dos mesmos. A função de onda é confinada a um pequeno volume em lugar de ser estendida. A forma da função de onda localizada está representada esquematicamente na Figura 3. A teoria que descreve a localização,

proposta por Anderson⁷ usa o modelo ilustrado na Figura 4. O cristal é descrito por um arranjo de poços de potencial idênticos, e a correspondente banda dos estados eletrônicos é alargada a uma largura de banda B devido à interação entre os átomos. O estado desordenado é representado pelo mesmo arranjo de sítios nos quais é adicionado um potencial aleatório com amplitude média V_0 . Anderson mostrou que quando V_0/B excede certo valor crítico, existe uma probabilidade nula para um elétron em qualquer sítio ser difundido para longe de sua posição. Todos os estados eletrônicos do material são localizados e não há condução elétrica a temperatura zero.

O valor crítico de V_0/B para localização completa é aproximadamente 3. Considerando que as larguras de banda são da ordem de 5 eV, é necessário um potencial de desordem muito grande para localizar todos os estados eletrônicos. Os semicondutores amorfos possuem desordem de potencial menores porque a ordem de curto alcance restringe as distorções das ligações. No entanto, ainda quando a desordem de um semicondutor amorfo é insuficiente para o critério de Anderson, alguns estados são localizados e ficam nas bordas das bandas. Os estados estendidos e localizados estão separados pela borda de mobilidade na energia E_c . A temperatura zero somente elétrons acima de E_c são móveis e contribuem na condução. Esta é a essência do modelo básico dos semicondutores amorfos proposto por Mott.⁸ Estes estados localizados se apresentam na forma de caudas exponenciais que aparecem alargando as bandas de condução e de valência para dentro do *gap*. Os estados de defeito, que por estarem relacionados a estados não ligantes: σ' na Figura 2 e se encontram no meio do *gap*, são localizados.

Nos semicondutores amorfos é possível definir uma pseudo-banda proibida[†] utilizando as bordas de mobilidade em cada uma das bandas de valência e condução. Embora a definição de *gap* nos materiais amorfos seja um tanto arbitrária, porque as bordas de banda não são abruptas como no caso cristalino e as caudas de banda se estendem para dentro do *gap*, pode-se considerar como valor de *gap* a energia para qual a absorção do material é 10^4 cm^{-1} . Esta definição do *gap*, chamada de *gap* E_{04} ou simplesmente E_{04} (o 4 é devido ao expoente da absorção) não é a única forma de definir

[†] No presente trabalho nos referimos à pseudo-banda proibida simplesmente como *gap* ou indistintamente E_{04} .

o *gap* nos semicondutores amorfos, mas proporciona uma boa medida da diferença de energia entre as bordas de mobilidade.

Os estados das *DB* são centros de recombinação não-radiativa e tornam o material pobre desde o ponto de vista de fenômenos de transporte. A banda de estados próximos ao centro do *gap* pode ser grandemente reduzida através da introdução de hidrogênio na rede, melhorando as propriedades eletrônicas do material e permitindo a sua utilização na fabricação de dispositivos eletro-eletrônicos. O hidrogênio substitui também as ligações fracas Si-Si⁹⁻¹¹ e aumenta o valor do *gap*.¹²

O Si em a-Si:H pode formar ligas com elementos que podem fazer uma ligação covalente. Como a estrutura é muito tolerante (ausência de vínculos cristalinos) em princípio podem ser formadas ligas com qualquer estequiometria. Quando as ligações têm maior energia do que a ligação Si-Si, como no caso de N, O ou C *sp*³ o *gap* aumenta. Assim, é possível preparar ligas com o *gap* entre 1.9 e 6.2 eV com a composição genérica a-SiN_x:H,¹³ considerando o valor de $x=4/3$ para Si₃N₄.

2.2 Terras raras: neodímio

Neste trabalho nós estudamos as propriedades ópticas de a-SiN_x:H<Nd>. O Nd é um elemento das terras raras (*RE*, *rare earth*) que apresenta propriedades ópticas interessantes quando incorporado em uma matriz sólida transparente.

Os elementos das terras raras formam um grupo de elementos quimicamente semelhantes ao La, tendo em comum a camada 4*f* incompleta.¹⁴ Devido a sua estrutura eletrônica [Xe]4*f*^{*N*}6*s*², eles em geral assumem a configuração trivalente quando diluídos em sólidos. Portanto, no estado trivalente (perdem os dois elétrons 6*s* e um elétron 4*f*), eles são equivalentes a [Xe]4*f*^{*N*-1}, tendo em comum os 54 elétrons do Xe e, além disso, *N*-1[‡] elétrons 4*f*, com *N* indo de um para o La³⁺ até 15 para o Lu³⁺.¹⁵ A Figura 5 mostra um esquema da configuração eletrônica das *REs* no estado trivalente com o caso particular do íon trivalente Nd³⁺: [Xe] 4*f*³.

[‡] Escrevemos *N*-1 elétrons 4*f* no caso de íons trivalentes para ressaltar a perda de um elétron dessa camada.

Na notação espectroscópica, o estado fundamental de um átomo é representado por $^{2S+1}L_J$, onde S é o spin total, L o número quântico orbital e o J o momento angular total tendo como limites mínimo $|L-S|$ e máximo $|L+S|$. De acordo com a Regra de Hund,¹⁶ o estado fundamental de um átomo terá as seguintes características:

- Máximo S
- Máximo L
- Mínimo J se a camada esta ocupada abaixo da metade
Máximo J se a camada está ocupada acima da metade

Para o caso concreto do Nd^{3+} (ver o esquema da Figura 5) o spin total $S = 3/2$, $L = 6$ ($\sum m_l = 3+2+1$) representado pela letra I e $J = 6 - 3/2 = 9/2$ deve ser o mínimo porque o íon tem 3 elétrons (abaixo da metade). O estado fundamental é, por tanto, o $^4I_{9/2}$. O primeiro, segundo e terceiro estados excitados são: $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$, respectivamente.

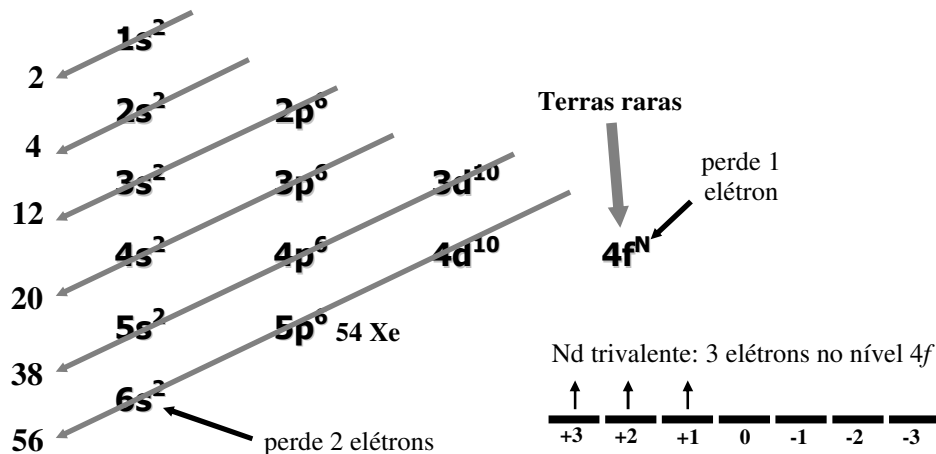


Figura 5. Esquema da configuração eletrônica das terras raras mostrando todas as camadas cheias e a 4f semi-preenchida. No caso particular do Nd^{3+} o nível 4f tem 3 elétrons.

Na Figura 6 temos um esquema dos níveis de energia dos estados excitados de todas as terras raras trivalentes,¹⁷ começando pelo Pr^{3+} (2 elétrons 4f) até o Yb^{3+} (13

elétrons 4f). O estado fundamental e os primeiros estados excitados do Nd^{3+} estão marcados.

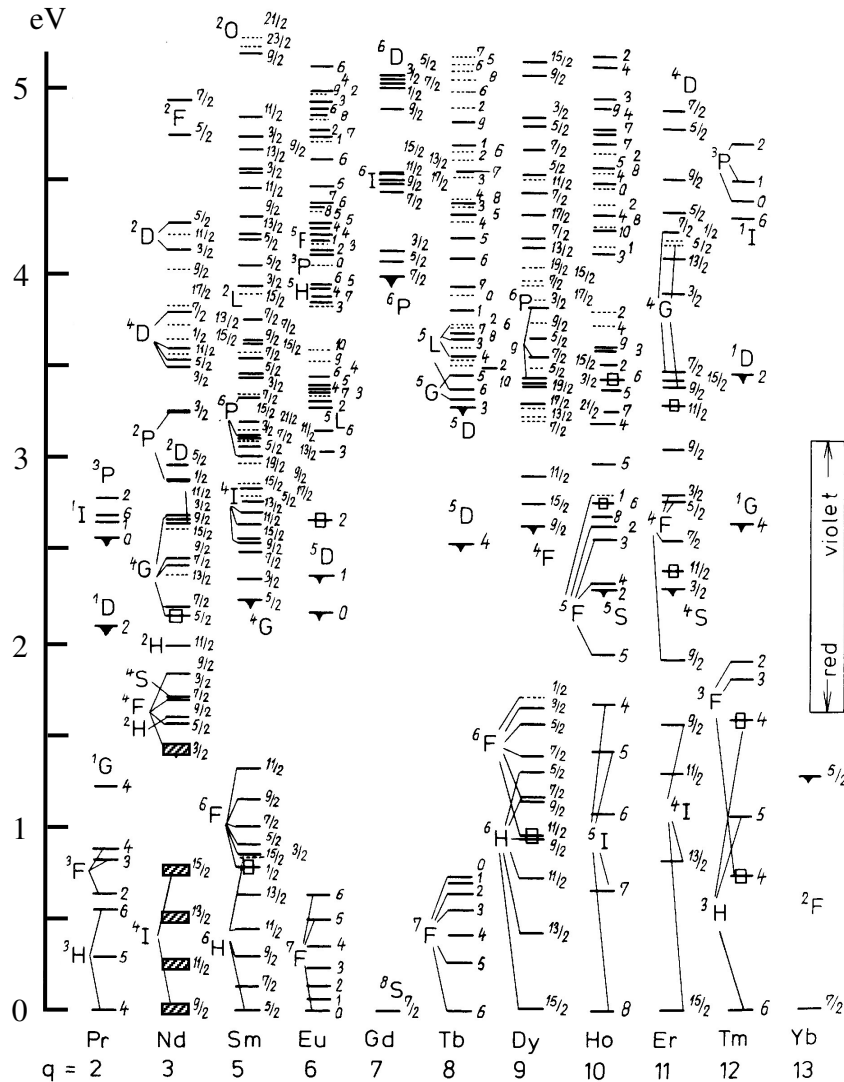


Figura 6. Níveis de energia das terras raras trivalentes como função do número q dos elétrons 4f. Figura retirada da referência 17.

Uma das principais características dos elementos das *REs* é que, quando incorporadas em matrizes sólidas, os espectros de absorção e emissão (no visível e no *IR*) possuem linhas muito estreitas como as observadas nos espectros de gases. Dado que os espectros de absorção dos sólidos usualmente apresentam bandas muito largas, claramente os espectros das *REs* são originados de transições entre estados que

permanecem quase atômicos. Na Figura 7^{15,18} vemos a função de distribuição radial (*RDF*, *Radial Distribution Function*) dos elétrons *4f*, *5s*, *5p* e *6s* para o Gd^{3+} na aproximação de Hartree-Fock. A figura mostra que os elétrons *4f* são elétrons internos com valores de $\langle r \rangle$ relativamente pequenos. A interação destes elétrons com um meio externo (quando presentes num sólido, por exemplo), sendo proporcional a $\langle r \rangle$,¹⁵ é pequena nas *REs* em geral.

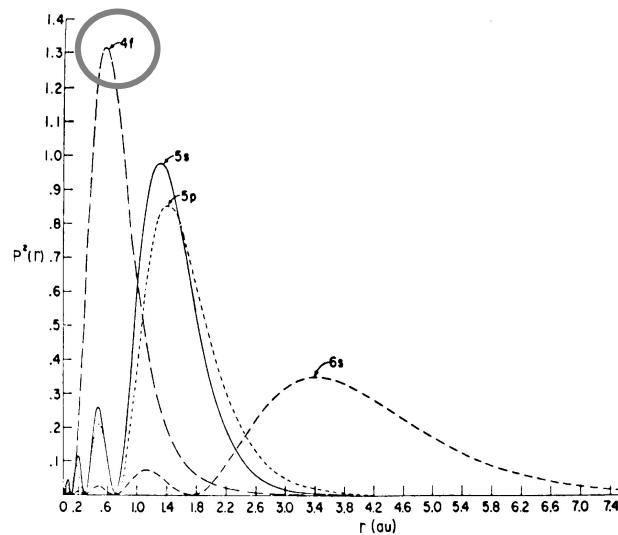


Figura 7. Função de distribuição radial para os elétrons *4f*, *5s*, *5p* e *6s* no Gd^{3+} .¹⁸ Notar que os orbitais *5p* são mais espalhados que os *4f*.
Figura retirada da referência 15.

Os níveis de energia de um *RE* livre são usualmente interpretados considerando somente interações entre os elétrons *4f*.¹⁵ Quando o íon é introduzido num cristal, ele experimenta um campo eletrostático não homogêneo, chamado de campo cristalino, que é produzido pela distribuição de carga no cristal. O campo cristalino modifica as camadas eletrônicas fechadas do íon *RE*. O efeito que ele tem na camada semi-preenchida *4f* é somente remover a degenerescência M_J dos níveis *4f* do íon.¹⁵ Espectros de absorção e emissão em compostos com *REs* sugerem que os vários grupos de linhas são devidos a transições entre estados de íons livres desdobrados pela interação das *REs* com as cargas circundantes da matriz. Este desdobramento é uma medida da magnitude da interação dos

elétrons $4f$ com o campo cristalino. As transições entre estes estados $4f$ são proibidas por dipolo elétrico pela regra de seleção de paridade. No entanto, van Vleck¹⁹ sugeriu que nos cristais a interação com o campo cristalino ou com as vibrações da rede pode misturar estados de diferente paridade com os estados $4f$, fazendo com que essa mistura de funções de onda de outra paridade torne transições menos proibidas.

A interação da camada $4f$ com o cristal é fraca, mas a diferença dos níveis de energia de uma configuração $4f$ particular num sólido e de suas posições no íon livre é pequena. Os resultados dos níveis de energia para o íon livre de vapor de Pr^{3+} obtidos por Sugar²⁰, inicialmente medidos para mostrar que as transições observadas são transições intra- $4f$, foram utilizados para comparar as posições dos picos das linhas de absorção observados em espectros de cristais. A coincidência na posição dos picos em ambos os casos permitiu interpretar os níveis de energia dos íons num cristal como se fossem os níveis da configuração $4f$ em um íon livre.

Conhecer a simetria da matriz permite determinar as regras de seleção que governam as transições ópticas entre diferentes níveis do campo cristalino. As transições por dipolo elétrico $4f \rightarrow 4f$ são parcialmente permitidas devido a misturas de configurações de diferente paridade na configuração $4f$. Normalmente a magnitude da intensidade de transição pode ser calculada através da teoria de Judd-Ofelt.^{21,22} Esta teoria é, em essência, uma quantificação das idéias formuladas por van Vleck. Os estados de diferente paridade (estados $|f^N J'\rangle$) são misturados nos estados $4f$ (descritos por $|f^N J\rangle$) dando como resultado^{15§} a intensidade da transição para o operador dipolo elétrico entre os estados a e a' :

$$f_{aa'}^{el} = \sum_{\lambda=2,4,6} \frac{8\pi^2 m \nu}{3h} \chi (2J+1)^{-1} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N J \| U_{\lambda} \| f^N J' \rangle \right|^2 \quad (5)$$

onde m é a massa do elétron, ν a frequência da transição $a \rightarrow a'$, $\chi = n(n^2 + 2)/9$ é uma correção do índice de refração do sólido, Ω_{λ} são os parâmetros de Judd-Ofelt e $\langle \| U_{\lambda} \| \rangle$ são os elementos de matriz do operador tensorial de dipolo elétrico duplamente reduzido.

[§] Maiores detalhes da teoria de Judd-Ofelt podem ser consultados nas referências 15, 21 e 22.

Os parâmetros de Judd-Ofelt Ω_λ dependem fortemente das características da matriz porque contêm implicitamente termos de simetria do sólido, integrais radiais e denominadores de perturbação.

Todos estes parâmetros envolvidos na equação (5) normalmente podem ser utilizados para otimizar as combinações de íons e hospedeiros para obter lasers de boa qualidade.

O Nd foi escolhido para o presente trabalho devido a seu ótimo desempenho como emissor de luz em matrizes sólidas, em especial no conhecido YAG (*Yttrium Aluminum Garnet*). A sua emissão no infravermelho próximo (*NIR*) devido à intensa transição a 1064 nm entre o nível $^4F_{3/2}$ e o estado fundamental $^4I_{9/2}$ é muito utilizada na fabricação de lasers alta potência.²³

Referências

- ¹ R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).
- ² N. W. Ashcroft & N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Harcourt College Publishers, India, 2001).
- ³ W. Schulke, *Philos. Mag. B* **43** (1981) 451.
- ⁴ W. H. Zacharisen, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 3481.
- ⁵ D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971) 1541.
- ⁶ M. F. Thorpe & D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971) 1581.
- ⁷ P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109** (1958) 1492.
- ⁸ N. F. Mott & E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Oxford University Press, Oxford, 1979).
- ⁹ J. I. Pankove & D. E. Carlson, *Proc. Seventh International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors* (W. E. Stear, Editor, University of Edinburgh, Edinburgh, 1977).
- ¹⁰ A. J. Lewis, G. A. N. Connell, W. Paul, J. R. Pawlik & R. J. Temkin, *Proc. of the International Conference on Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors* (M. H. Brodsky, S. Kirkpatrick & D. Weaire, Editors, American Institute of Physics, New York, 1974).
- ¹¹ A. Triska, D. Dennison & H. Fritzsche, *Bull. Am. Phys. Soc.* **20** (1975) 392.
- ¹² J. D. Joannopoulos & G. Lucovsky, *Hydrogenated Amorphous Silicon II* (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- ¹³ I. G. Austin, W. A. Jackson, T. M. Searle, P. K. Bhat & R. A. Gibson, *Philos. Mag. B* **52** (1985) 271.
- ¹⁴ G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (Interscience Publishers, New York, 1968).
- ¹⁵ S. Hübner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds* (Academic Press, New York, 1978).
- ¹⁶ R. Eisberg & R. Resnick, *Física Quântica – Átomos, Moléculas, Sólidos e Partículas* (Editora Campus, São Paulo, 1994).

-
- ¹⁷ R. Reisfeld & Ch. K. Jørgensen, *Lasers and Excited States of Rare Earths* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1977).
- ¹⁸ A. J. Freeman & R. E. Watson, Phys. Rev. **127** (1962) 2058.
- ¹⁹ J. H. van Vleck, J. Phys. Chem. **41** (1937) 67.
- ²⁰ J. Sugar, Phys. Rev. Lett. **14** (1965) 731.
- ²¹ B. R. Judd, Phys. Rev. **127** (1962) 750.
- ²² G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. **37** (1962) 511.
- ²³ M. J. Weber, *Handbook of Lasers* (CRC Press, Boca Raton, 2001).

Capítulo 3 Técnicas experimentais

3.1 Preparação de amostras (RF *co-sputtering*)

Sputtering é o processo físico pelo qual átomos são removidos de um alvo devido à transferência de momento de íons e/ou átomos energéticos de um gás ou plasma.¹ Parte dos átomos removidos neste processo irão se depositar sobre a superfície do substrato formando um filme.

O número de átomos arrancados por partícula incidente é conhecido como *sputtering yield*. Essa grandeza determina a taxa de erosão do alvo e seu valor pode aumentar com a energia e a massa da partícula incidente. Em geral, o número de átomos arrancados numa determinada direção é proporcional ao co-seno do ângulo em relação à normal do alvo.² Isto quer dizer que a maior parte dos átomos que ejetam do alvo saem na direção da normal deste.

Na Figura 1 temos um esquema do sistema de *sputtering* utilizado para as deposições de nossas amostras. O equipamento utilizado é um sistema comercial modelo Z400 Leybold-Heraeus modificado. Ele é basicamente composto por: dois eletrodos, um aterrado e outro ligado à fonte de rádio frequência (RF), um sistema de bombas de vácuo, um dedo frio para nitrogênio líquido e controladores de fluxo de gases na entrada da câmara. Acima do alvo são posicionados os substratos sobre os quais são depositadas as amostras. Os substratos podem ser aquecidos controladamente durante as deposições.

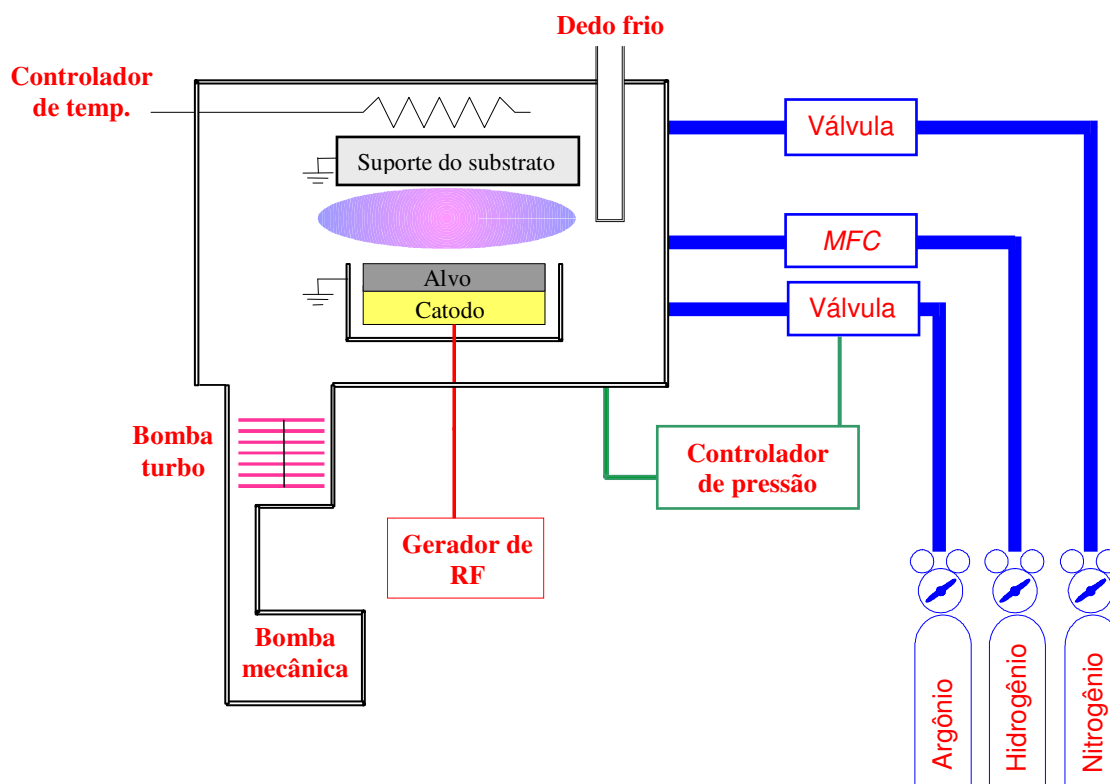


Figura 1. Esquema ilustrativo do *sputtering* utilizado nas deposições das amostras. O sistema possui basicamente dois eletrodos, um sistema de vácuo composto por uma bomba mecânica e uma turbo molecular, um dedo frio para nitrogênio líquido, um sistema de controladores de fluxo de gases na câmara e um controlador de temperatura do substrato.

Partindo de uma pressão base (da ordem de 10^{-6} mbar) é introduzida controladamente na câmara uma mistura de N_2+H_2+Ar . Todos os gases utilizados são de alta pureza (99.999%). Primeiramente é introduzido um fluxo estável de nitrogênio, controlado por uma válvula de agulha. Sua pressão parcial é registrada com um *Baratron*. Depois é introduzido hidrogênio usando um controlador de fluxo de massa (*MFC, Mass Flow Controller*) e finalmente é introduzido argônio até completar uma pressão total cumulativa determinada. Desta maneira, variando os fluxos de N_2 e H_2 e mantendo fixa a pressão total cumulativa, obtemos diferentes misturas de N_2+H_2+Ar e, em consequência, diferentes concentrações de N, H e eventualmente Ar nas amostras.

Quando o sistema de RF é acionado, a mistura gasosa ioniza-se formando um plasma que é acelerado em direção do catodo onde é colocado o alvo do material que será

depositado (nós utilizamos um alvo circular de silício de 99.999% de pureza e de 3 polegadas de diâmetro).

A estrutura e qualidade do material obtido dependem de vários parâmetros que devem ser controlados durante a deposição. Um dos mais importantes é a tensão de auto-polarização (*self-bias*, ou *bias*). O *bias* é proporcional à potência de RF aplicada. Quanto maior for o *bias*, maior a energia média dos íons do plasma e, conseqüentemente, dos átomos do alvo arrancados por eles. Dependendo da energia com que os átomos do alvo chegam à superfície do filme em formação, a amostra pode apresentar estruturas distintas. A energia também é influenciada pela pressão do gás na deposição. Para altas pressões ocorre uma redução no livre caminho médio dos íons, o que provoca uma diminuição na energia cinética média dos mesmos. A temperatura do substrato durante a deposição é também determinante para a estrutura do material, pois ela determina o tempo de permanência das espécies atômicas antes de se fixarem no substrato. A concentração de H ligado ao Si e ao N também depende diretamente dela.³

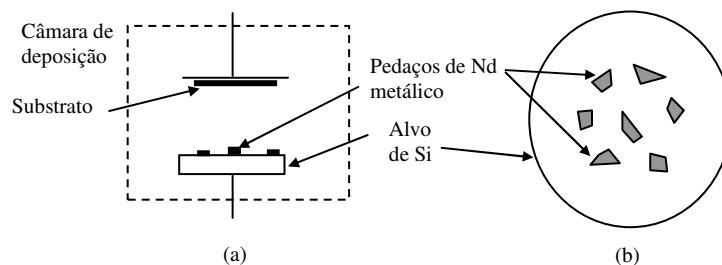


Figura 2. (a) Esquema da posição do alvo de Si, do substrato e dos pedaços de Nd metálico dentro da câmara de deposição de RF *sputtering*. (b) Posição dos pedaços de Nd sobre o alvo de Si.

Sobre o alvo foram colocados pequenos pedaços de Nd metálico (tipicamente de $\sim 6 \text{ mm}^2$), de acordo ao esquema da Figura 2. A concentração de Nd na amostra é proporcional à área relativa do Si coberta pelos pedaços de Nd e ao *sputtering yield*. A concentração de Nd nos filmes foi controlada variando o número de pedaços em cima do alvo.

A concentração de nitrogênio nas amostras foi variada usando diferentes pressões parciais de N_2 . Um total de mais de 80 amostras foram preparadas sob diferentes pressões parciais de N_2 e com diferentes quantidades de pedaços de Nd. Algumas delas foram

preparadas com diferentes fluxos de H_2 . Todas as amostras foram preparadas com a mesma pressão total da mistura dos gases N_2+H_2+Ar ($\sim 8 \cdot 10^{-3}$ mbar).

A pressão base na câmara antes da adição dos gases foi sempre menor que $1.8 \cdot 10^{-6}$ mbar. Essa pressão foi alcançada colocando nitrogênio líquido (N_2L) no dedo frio da câmara. Os substratos utilizados para as deposições foram Si cristalino $\langle 111 \rangle$ e/ou $\langle 100 \rangle$ polidos nas duas faces, vidro *Corning 7059*, polido para medidas de transmitância e também despolido para as medidas de *PL* (para evitar interferência e aprisionamento da luz no filme). Para medidas da composição química usamos substratos de carbono de alta densidade.

Antes de cada deposição foi feito um pré-*sputtering* de pelo menos 60 min; isto é, o plasma foi formado, mas o substrato foi posicionado de forma a impedir que os átomos retirados do alvo fossem depositados sobre ele. Isso tem como função limpar a camada de óxido que invariavelmente se forma sobre a superfície do silício e principalmente dos pedaços de Nd metálico. Alguns parâmetros foram mantidos fixos durante as deposições como a pressão base, a pressão total da mistura N_2+H_2+Ar , a tensão *bias*, a temperatura do substrato, o tempo de pré-*sputtering* e o tempo de deposição, ver Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros mantidos fixos durante todas as deposições.

Pressão de base	$< 1.8 \cdot 10^{-6}$ mbar
Pressão total N_2+H_2+Ar	$\sim 8 \cdot 10^{-3}$ mbar
RF <i>bias</i>	-1000 V
Temperatura do substrato	250°C
Tempo de pré- <i>sputtering</i>	≥ 60 min
Tempo de deposição	120 min

Os limites dos parâmetros variados nas séries de deposições para a pressão parcial de N_2 foram: entre 0 e $4 \cdot 10^{-3}$ mbar, da quantidade de pedaços de Nd metálico sobre o alvo: de 1 a 10 pedaços, e para o fluxo de hidrogênio somente os valores de 2 e 8 sccm.

3.2 Caracterização óptica

É importante conhecer os parâmetros como a espessura do filme depositado d , o índice de refração n e o coeficiente de absorção α . O processo comumente usado para determinar esses parâmetros em semicondutores amorfos é baseado em medidas de espectros de transmitância no visível e infravermelho próximo (VIS-NIR).

Os espectros de transmitância foram obtidos usando o espectrômetro de feixe duplo Perkin Elmer $\lambda 9$ do Laboratório de Espectrofotometria e Ensino de Óptica do IFGW da UNICAMP.

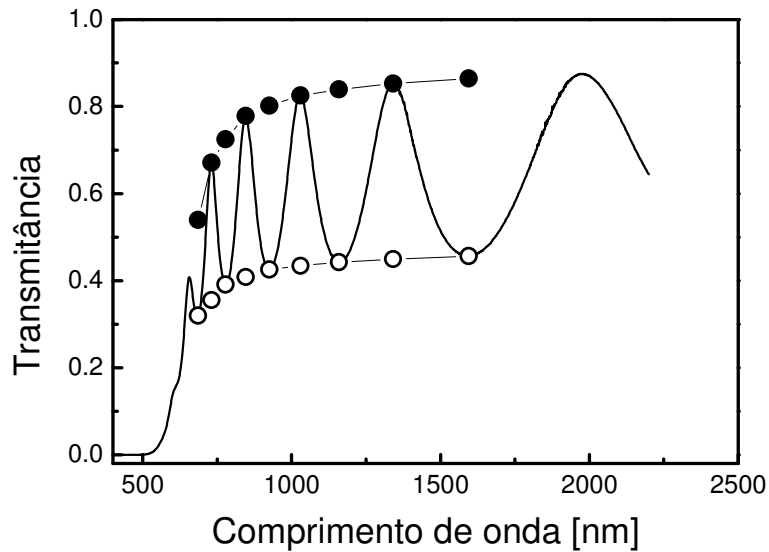


Figura 3. Espectro típico de transmitância de um filme fino no VIS-NIR. As envoltórias são calculadas como parte do processo de obtenção de parâmetros ópticos.

A Figura 3 mostra um espectro típico de transmitância no VIS-NIR (400-2200 nm). Os parâmetros obtidos para todas as amostras estão representados no Capítulo de Resultados e Discussão.

Através de um processo chamado de método de Swanepoel⁴ podemos calcular os parâmetros como espessura, índice de refração e coeficiente de absorção da amostra. De maneira simplificada, este método consiste do seguinte: para cada um dos máximos e mínimos de transmissão na região transparente (ver Figura 3), determina-se o valor de n e o correspondente valor de λ . Fazendo uso da expressão $n = n_0 + a/\lambda^2$, onde n_0 é o índice de refração extrapolado para comprimento de onda infinito e a é uma constante que

depende do material, podemos fazer um gráfico de n vs. $1/\lambda^2$. O valor do coeficiente linear da reta que melhor se ajusta aos valores experimentais corresponde ao valor de n_0 . Através da relação entre o índice de refração e o comprimento de onda, calcula-se a espessura do filme fino utilizando a equação básica para franjas de interferência ($2nd = m\lambda$, onde d é a espessura do filme e m é um inteiro para os máximos e semi-inteiro para os mínimos). Posteriormente $\alpha(\lambda)$ é calculado utilizando expressões como $x = \exp(-\alpha d)$ onde x é uma variável que descreve a transmitância através de expressões que relacionam a transmissão, o índice de refração e a espessura com o coeficiente de absorção. A aplicabilidade deste método depende da existência de franjas de interferência na curva de transmitância e de que a amostra seja homogênea. Para filmes muito finos ou com valores de *gap* muito grandes (> 4 eV), as franjas não aparecem no espectro e outra técnica deve ser empregada. No entanto, no caso de todos nossos filmes foi possível determinar os parâmetros ópticos utilizando esta técnica.

3.3 Composição química quantitativa por *RBS* (*Rutherford Backscattering Spectrometry*)

A análise da composição química quantitativa foi realizada usando a técnica de *RBS*⁵ no LAMFI (Laboratório de Análises por Feixes Iônicos) na USP com a colaboração do Prof. Dr. Manfredo Tabacniks.

A técnica de *RBS* está baseada na detecção de partículas α retro-espalhadas pela amostra. Numa colisão elástica, a massa atômica do centro espalhador determina a energia da partícula espalhada, enquanto a perda de energia da partícula no interior da amostra permite obter informação de espessura e de perfil em profundidade.⁶ Uma limitação da técnica de *RBS* é que é difícil medir hidrogênio e hélio por terem massa muito pequena.

A razão K (que determina a natureza do átomo espalhador) entre a energia do íon incidente He^+ (E_0) com a do íon retro-espalhado (E') esta dada pela equação:

$$K \approx \frac{1 - M_1/M_2}{1 + M_1/M_2} \quad (1)$$

onde M_1 é a massa do íon He^+ e M_2 a massa do átomo espalhador. Esta equação mostra que o processo de espalhamento depende fortemente da massa do átomo espalhador.

A técnica é muito bem adaptada para a detecção de elementos pesados com concentrações muito baixas ($< \sim 1\%$), como é o caso do Nd em nosso material.

Na Figura 4 mostramos um espectro típico de *RBS* na geometria de retro-espalhamento de uma amostra de $\text{a-SiN}_x\text{:H<Nd>}$ depositada sobre substrato de carbono. No espectro aparecem os picos característicos de cada elemento. As posições dos picos determinam a natureza do átomo espalhador (KE_0). Conforme o feixe vai penetrando na amostra, ele vai perdendo energia até atingir um valor mínimo E_1 . A diferença ΔE entre KE_0 e E_1 (a mesma para todos os elementos), depende só da espessura da amostra e não do elemento espalhador.

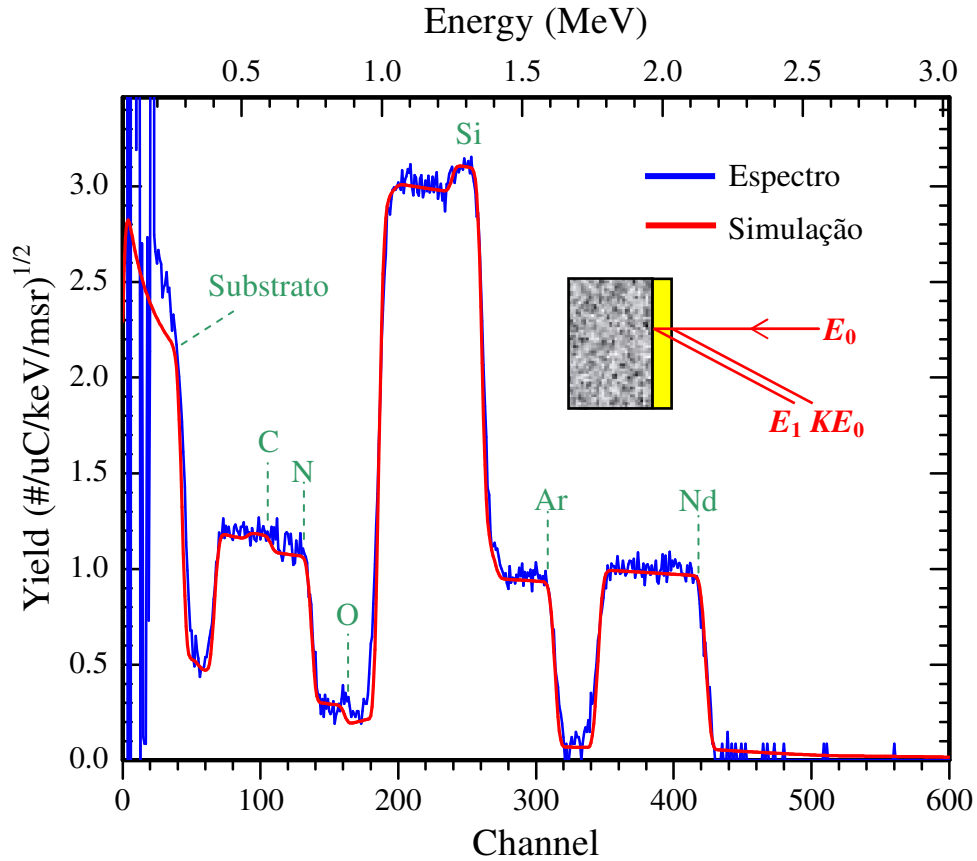


Figura 4. Espectro e simulação de *RBS* de uma amostra de $\text{a-SiN}_x\text{:H<Nd>}$ mostrado como exemplo. A posição dos picos, caracterizada por KE_0 determina a natureza química dos elementos. A largura do pico, igual para todos eles, é determinada pela espessura da amostra e a quantidade relativa de elementos na amostra é determinada pela altura dos picos.

Do espectro de *RBS* podem-se obter normalmente três tipos de informação: a espessura da amostra, os elementos que compõem o material e da intensidade dos picos (proporcional à altura deles), a quantidade relativa entre os átomos dos elementos presentes. Embora seja possível determinar a espessura da amostra por esta técnica, devido ao fato de não poder determinar inicialmente hidrogênio na composição e consequentemente na simulação (modificando a largura do pico), esse parâmetro é mais confiável se determinado por interferometria, como no caso de transmitância.

A análise dos dados de *RBS* é relativamente simples. Ela é feita através de uma simulação do espectro, considerando a espessura e a quantidade relativa de átomos que compõem a amostra. Nós utilizamos o código RUMP^{7,8} e o suporte gráfico para Windows (XRUMP).⁹ A simulação está baseada na Equação (1). Na simulação existe uma interdependência dos parâmetros que determinam a quantidade relativa de átomos presentes na amostra. Também são importantes os parâmetros como a energia do feixe, a carga acumulada durante a detecção e a espessura da amostra.

No exemplo da amostra de a-SiN_x:H<Nd> da Figura 4 aparecem os picos de Nd, Ar, Si, N e O provenientes do espalhamento nos átomos que compõem a amostra. Para a simulação desse espectro em particular foram utilizadas 1000 unidades arbitrárias de Si para 540 de N, 5.9 de Nd, 60 de Ar e 32 de O. A concentração de oxigênio nas nossas amostras é um parâmetro difícil de determinar porque está presente em baixas quantidades (em comparação ao N), sendo seu pico muito próximo ao do N. Devido aos pedaços de Nd metálico serem muito reativos com o oxigênio do ar, formando rapidamente Nd₂O₃, é inevitável a presença de O na composição das amostras depositadas, embora se tenha feito sempre um pré-*sputtering* longo (mínimo de 60 min).

3.4 Vizinhança química: EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*)

Como explicamos no capítulo anterior, uma das características dos íons das terras raras é a camada semi-preenchida dos elétrons 4*f*, na qual ocorrem as transições de nosso interesse. Devido aos elétrons 4*f* não serem os mais exteriores, estando eles blindados pelos elétrons 5*s*²5*p*⁶, a interação com a matriz é fraca e o comportamento dos seus espectros é quase “*atomic-like*”.^{10,11} Para determinar a influência da matriz, que no caso

do a-SiN_x:H<Nd> a interação dos íons do Nd³⁺ supomos que é com os átomos de O, as medidas de *EXAFS* são importantes.

O fenômeno físico de *EXAFS*¹² tem origem na variação do coeficiente de absorção. O coeficiente de absorção μ para o efeito fotoelétrico é dado pela regra de ouro de Fermi:^{13,14}

$$\mu \propto \langle i | V | f \rangle \delta(\hbar\omega - E_f + E_i) \quad (2)$$

onde $\langle i |$ e $| f \rangle$ são os estados inicial e final do fotoelétron arrancado, E_i e E_f são as energias desses estados, V é o potencial de interação da radiação eletromagnética incidente com os elétrons ligados do material e $\hbar\omega$ a energia do fóton incidente. A função delta garante a conservação de energia.

Se o absorvedor está rodeado por outros átomos, parte da função de onda do fotoelétron será espalhada por esses átomos vizinhos. A parte da função de onda que é retro-espalhada irá sofrer interferência com a própria onda emergente e o estado final do fotoelétron é dado pela resultante desse processo de interferência. Dependendo se a interferência for construtiva ou destrutiva a amplitude total do estado final eletrônico será aumentada ou atenuada, modificando assim a probabilidade de absorção do fóton segundo a Equação (2).

Realizamos medidas de *EXAFS* na borda de absorção L_{III} do Nd situada numa energia de ~6208 eV com uma resolução em energia de até 0.5 eV na região da borda (6185 – 6230 eV). Os dados foram coletados na região de 6100 (pré-borda) até 6720 eV, logo antes da pré-borda L_{II} do Nd. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e a absorção medida pela técnica de fluorescência de raios-X. O sinal de fluorescência foi coletado por um detector de Ge de 15 elementos resfriado com N₂L. O padrão de Nd₂O₃ foi medido por transmissão.

O esquema experimental das medidas de *EXAFS* está representado na Figura 5. O feixe gerado no anel passa por um monocromador duplo (*channel cut*) e depois atinge a amostra.

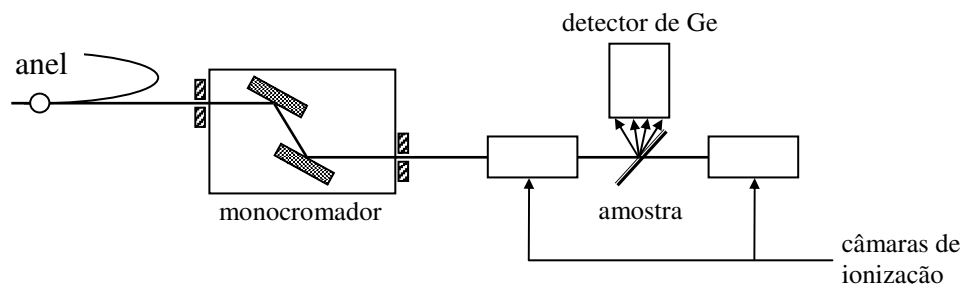


Figura 5. Esquema da linha XAS do LNLS. A figura mostra a possibilidade de realizar a medição de *EXAFS* por transmissão do feixe ou por fluorescência.

A análise de dados de *EXAFS* foi realizado utilizando o software WinXAS, especialmente desenvolvido para essa técnica. O processo de tratamento das oscilações começa pela remoção do *background* de absorção devida a fenômenos como espalhamento Compton, etc. Logo é isolado o sinal de *EXAFS* da absorção total. Posteriormente, do sinal total é subtraída a absorção atômica. Através de uma decomposição espectral pela transformada de Fourier do sinal é isolada a contribuição da esfera de coordenação desejada. Finalmente é realizada uma anti-transformada obtendo assim o sinal de *EXAFS* da esfera de coordenação escolhida.

Partindo das medidas de *EXAFS* não é possível determinar se a coordenação do Nd é com N, O ou uma combinação dos dois. Portanto consideramos a possibilidade de realizar cálculos teóricos *ab initio* baseados no código *FEFF*¹⁵ para simular oscilações de *EXAFS* de diferentes padrões. Com a ferramenta do *FEFF* é, em princípio, possível prescindir do padrão experimental e utilizar as oscilações teóricas geradas para o tratamento de dados de *EXAFS*. O procedimento que realizamos foi exatamente esse. Usamos padrões teóricos de Nd₂O₃ e NdN* considerando as suas características de simetria próprias. No entanto, os resultados não ajudaram a resolver o problema e houve a necessidade de considerar o padrão experimental de Nd₂O₃ como base na análise de dados.

* Foi usado também NdN nos cálculos teóricos para considerar também a possibilidade dos íons de Nd³⁺ estarem no meio de átomos de N.

3.5 Medidas de fotoluminescência no infravermelho próximo e no visível

As medidas de *PL* foram feitas usando o sistema experimental representado esquematicamente na Figura 6. As amostras foram colocadas dentro de um criostato de ciclo fechado de hélio (Janis Research) que permite controlar a temperatura entre 10 e 300 K (o criostato permite controlar a temperatura entre 10 e 700 K, mas todas as medidas foram até temperatura ambiente) e excitadas com cada uma das linhas 457, 467, 488, 502 e 514 nm (ou todas juntas quando necessária alta potência) de um laser CW de Ar^+ (Lexel Laser 3500). A luminescência foi coletada por uma lente ($f=100$ mm e $\varnothing=75$ mm, que também serve para focalizar o feixe de laser) e focalizada na entrada do espectrógrafo (ARC Spectra Pro 300i, Acton Research Corporation) de abertura numérica $\sim f/4$ por uma outra lente ($f=300$ mm e $\varnothing=75$ mm). A fenda de entrada do monocromador normalmente foi mantida fixa em 250 μm para todas as medidas.

Na entrada do espectrógrafo foi colocado um filtro de cor (*RG 850*) para filtrar a luz espalhada do laser no caso das medidas no infravermelho próximo (*NIR*); isto é, as medidas na faixa de 900 até 1700 nm. A fotoluminescência nesta região foi detectada por um detector multicanal de 512 elementos de InGaAs resfriado termoelettricamente (Princeton Instruments ST-121). Em todas as medidas a temperatura do detector foi mantida em -35 °C.

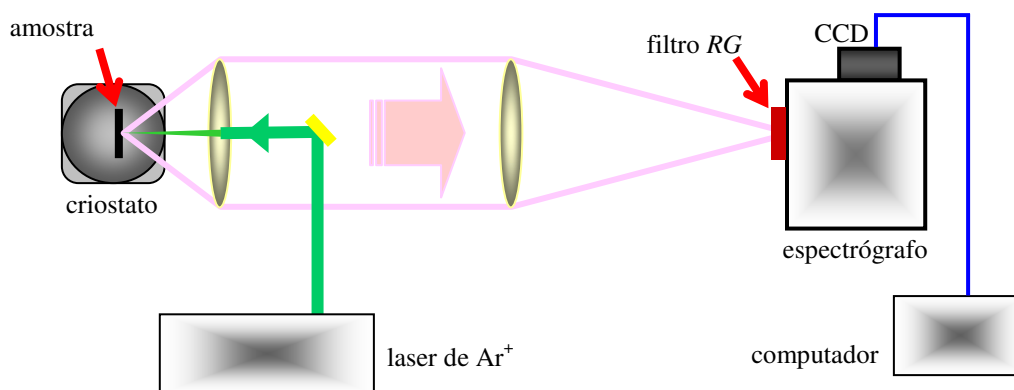


Figura 6. Esquema experimental das medidas de *PL*. A amostra é excitada e a luminescência é coletada e focalizada na entrada do espectrógrafo e detectada por um arranjo de 512 elementos de InGaAs no caso de medidas no *NIR* ou por uma *CCD* de Si no caso de medidas no espectro visível.

Nas medidas de *PL* na região visível foi utilizado um espectrômetro de 1024 elementos de silício (Ocean Optics S2000) colocado no lugar do espectrógrafo no mesmo *setup* da Figura 6. Também foram realizadas medidas de micro-*PL* nesta região num sistema de medida de micro-Raman excitando as amostras com um laser de Ar^+ (488 nm) e detectando o sinal com um detector de Si. Estas medidas foram realizadas no Instituto de Micro-caracterização da Universidade Erlangen-Nuremberg na Alemanha.

Todas as medidas de *PL* na região *NIR* foram realizadas a diferentes temperaturas e sob diferentes energias e densidades de potência de excitação.

3.6 Medidas de tempo de vida

Foram realizadas medidas de tempo de vida analisando a intensidade da *PL* dos íons Nd^{3+} no *NIR* sob excitação *CW* modulada. Em frente do laser de Ar^+ da Figura 6 foi colocado um *chopper* modulando a excitação a uma frequência controlada.

Foi empregada a técnica de medida *TRS* (*Time Resolved Spectroscopy*). As medidas de *TRS* analisam a intensidade de *PL* no tempo. A excitação da amostra é periódica e a intensidade é analisada quando a excitação cessa, ver o esquema da Figura 7.

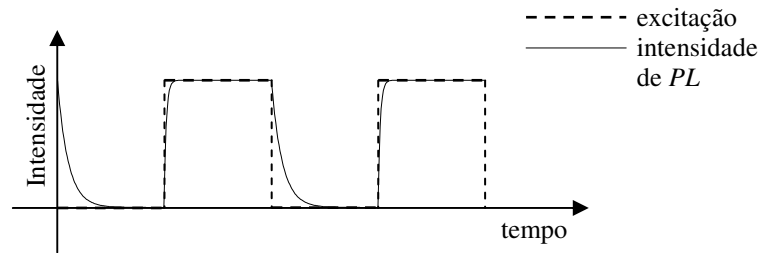


Figura 7. Esquema da medida de tempo de vida pela técnica *TRS*.

A linha contínua que esquematiza o comportamento da intensidade da *PL* no tempo. Idealizando o modelo mais simples de desexcitação radiativa com um tempo de vida só, na região onde a excitação cessa a *PL* se comporta de acordo a lei:

$$I_{\text{PL}}(t) = I_{\text{PL}}(0) \exp(-t/\tau) \quad (3)$$

onde $I_{PL}(t)$ é a intensidade da *PL* no tempo, $I_{PL}(0)$ é a intensidade saturada e τ é o tempo de vida.

As medidas de *TRS* foram realizadas com um *setup* similar ao da Figura 6, utilizando em lugar do detector de 512 elementos de InGaAs um fotodiodo do mesmo material (resfriado termoeletricamente a -30°C), posicionado na outra saída do espectrógrafo.

Nessas medidas as amostras foram excitadas com a linha 488 nm do laser de Ar^+ CW modulada por um *chopper* na frequência de 120 Hz, com diferentes densidades de potência de excitação (de 0.8 até 8 kW/cm^2). O sinal foi analisado num osciloscópio digital Tektronix TDS-654C de 500 MHz, fazendo uma média de aproximadamente 5000 espectros para cada medição. O tempo de resposta do sistema de detecção é aproximadamente 10 μs . As medidas foram realizadas a diferentes temperaturas (entre 10 e 300 K) e sob diferentes densidades de excitação (entre 0.8 até 8 kW/cm^2).

3.7 Geometria de guia de onda planar

Medidas de luminescência na geometria de guia de onda planar são muito importantes para avaliar possíveis aplicações em fotônica.

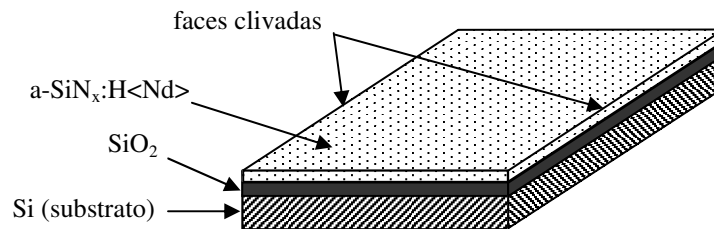


Figura 8. Esquema da amostra com as faces clivadas para garantir paralelismo nos extremos e confinamento da luz nessa direção.

As medidas de *PL* na geometria planar foram realizadas numa amostra de intensidade de *PL* otimizada. Esta amostra foi depositada sobre um substrato de silício $\langle 100 \rangle$ de 89 μm de espessura previamente oxidado (camada de SiO_2 de $\sim 0.5 \mu\text{m}$). Como o substrato é bastante fino e de orientação $\langle 100 \rangle$, é possível realizar uma clivagem e fraturar o substrato ao longo de um plano atômico obtendo assim duas faces

perfeitamente paralelas que atuam como espelhos de uma cavidade, como representado no esquema da Figura 8.

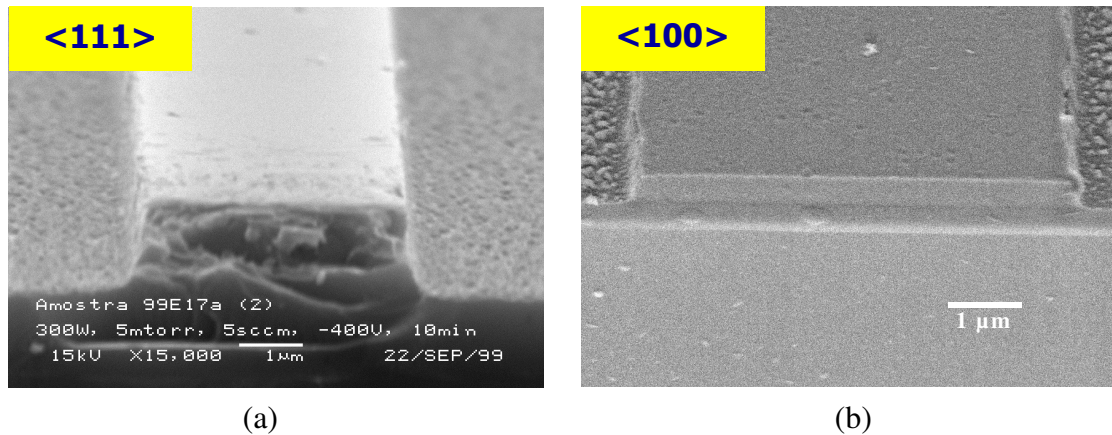


Figura 9. Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando o resultado da clivagem de duas amostras com diferentes substratos. No caso do substrato de Si de orientação $\langle 111 \rangle$ (ver item (a)) a face clivada apresenta uma superfície quebrada e irregular enquanto que no Si $\langle 100 \rangle$ mostrado no item (b) a superfície é perfeitamente plana e limpa.

O processo de clivagem depende fortemente do substrato utilizado na deposição da amostra. A Figura 9 mostra como exemplo as faces clivadas em duas amostras idênticas, mas com substratos diferentes. O item (a) da figura corresponde a silício $\langle 111 \rangle$. Nesta amostra a tentativa de clivagem produz uma quebra do substrato deixando uma face totalmente irregular. No item (b) da Figura 9 vemos que a clivagem deixa a face perfeitamente lisa. Isso que garante uma superfície especular para a luz gerada dentro do material no processo de luminescência. Como a face é produto da fratura ao longo de um plano atômico do substrato, o outro extremo clivado é perfeitamente paralelo ao primeiro, de acordo ao esquema da Figura 8.

3.8 Medidas de *PLE* e *PL* sob excitação ressonante

Com o objetivo de investigar o comportamento da *PL* excitando os íons de forma ressonante utilizando uma transição do estado fundamental $^4I_{9/2}$ até algum estado excitado, foram feitas medidas de *PLE* na região de 710 até 840 nm utilizando um laser de Ti:Al₂O₃ com uma potência de 500 mW. Foi utilizada uma amostra de a-SiN_x:H<Nd>

(01L13a) depositada sobre substrato de vidro lixado para evitar efeitos de interferência no filme amorfo. Durante as medidas, a amostra foi imersa em He a 2 K.

O *setup* experimental utilizado na medida está mostrado na Figura 10. O sinal emitido pela amostra foi dispersado por um monocromador duplo de 1 m e a luminescência dos íons Nd^{3+} à 1100 nm recebida por um detector *p-i-n* de Ge North Coast resfriado com N_2L usando um amplificador síncrono.

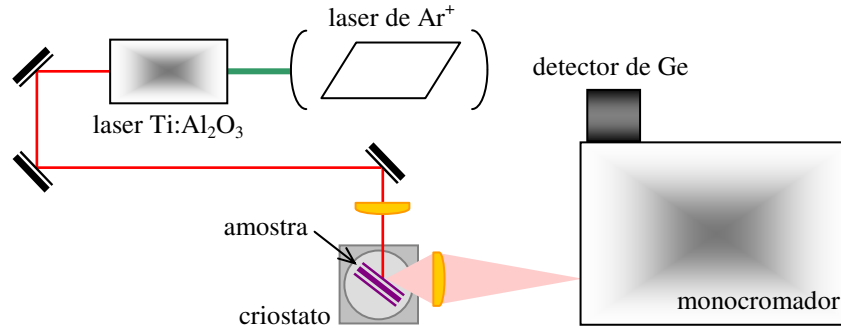


Figura 10. Esquema experimental da medida de *PLE* excitando a amostra com o laser de $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ para determinar bandas de absorção direta dos íons Nd^{3+} .

As medidas de *PL* sob excitação ressonante foram realizadas com o mesmo *setup* da Figura 10 mas na geometria de guia de onda planar. Isto é, excitando a amostra ao longo de uma linha utilizando uma lente cilíndrica e coletando o sinal emitido por uma das faces clivadas da amostra.

3.9 Medidas de ganho óptico. Método de fenda variável (*Variable Stripe Length Method*)

Uma maneira direta de medir ganho óptico consiste em acoplar luz ao dispositivo e comparar a intensidade incidente com a emitida. Isto é extremamente difícil de implementar no nosso caso, porque a amostra é colocada dentro de um criostato e as medidas ocorrem a baixas temperaturas. O espaço disponível para o acoplamento de luz, micro manipuladores, etc. é insuficiente. Por isso realizamos medidas de ganho através da emissão espontânea amplificada (*ASE, Amplified Spontaneous Emission*).¹⁶ O método da fenda variável (*VSL, Variable Stripe Length*) consiste em excitar uma amostra de

geometria adequada (no nosso caso a geometria de onda planar) com comprimentos (tamanho) da excitação variáveis. A Figura 11 mostra em detalhe um esquema do *setup* experimental.

A medida foi realizada variando a distância d na direção z do anteparo e detectando a intensidade da ASE.

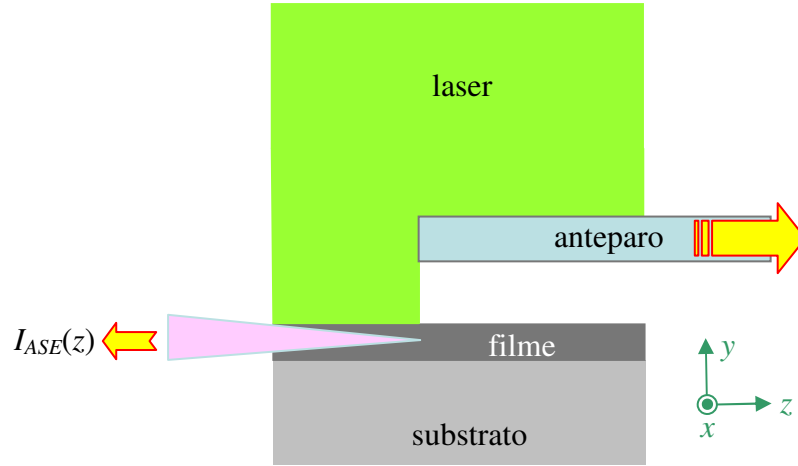


Figura 11. Esquema experimental que mostra a luz focalizada pela lente cilíndrica parcialmente bloqueada pelo anteparo. A intensidade da emissão espontânea amplificada depende da distância z : $I_{ASE}(z)$.

Para entender o processo de amplificação da emissão espontânea¹⁷ consideremos o caso de um amplificador uniforme não saturado, com o ganho $\gamma(\nu)$ independente da posição e onde ν é a frequência. O crescimento da intensidade da luz de frequência ν na direção z é descrito por:

$$\frac{dI(\nu, z)}{dz} = \gamma(\nu)I(\nu, z) - \alpha I(\nu, z) + \eta\gamma(\nu) \quad (4)$$

O segundo termo da equação (4) representa as perdas. O último termo corresponde à emissão espontânea que tem a mesma dependência com a frequência e é proporcional ao ganho $\gamma(\nu)$. O símbolo η é uma constante que depende da geometria.^{18,19} Integrando a equação (4) de 0 até z temos:

$$I(\nu, z) = I(\nu, 0)e^{[\gamma(\nu) - \alpha]z} + \frac{\eta\gamma(\nu)}{\gamma(\nu) - \alpha} \left\{ e^{[\gamma(\nu) - \alpha]z} - 1 \right\} \quad (5)$$

No caso de superradiância (emissão espontânea amplificada) $I(\nu, 0)$ é zero, e a equação (5) fica:

$$I(\nu, z) = \frac{\eta\gamma(\nu)}{\gamma(\nu) - \alpha} \left\{ e^{[\gamma(\nu) - \alpha]z} - 1 \right\} \quad (6)$$

Da equação (6) vemos que, para pequenos valores de z , um aumento exponencial de $I(\nu, z)$ indica a ocorrência de emissão espontânea amplificada. Mas para grandes valores de z , a emissão é saturada, como é esperado para qualquer mecanismo de amplificação finito.

Utilizando medidas da dependência da intensidade de ASE com o comprimento da excitação d e ajustando os dados com a equação (6) conseguimos obter diretamente o ganho efetivo $g = \gamma(\nu) - \alpha$. Se o valor de g é negativo as perdas são maiores que o ganho. Se ao contrário, g for positivo, o meio apresenta ganho óptico efetivo.

O método VSL anteriormente tem sido questionado na literatura. Segundo alguns trabalhos,^{20,21} pode existir um efeito de difração da luz na borda do anteparo da excitação para pequenos comprimentos z , fazendo com que a excitação não seja de intensidade constante. Esse efeito de difração pode introduzir artefatos na medida e levar a valores errados do ganho que devem ser corrigidos nas medidas. Todas as medidas realizadas em nosso material estão corrigidas por este efeito. De acordo ao trabalho de Valenta *et. al.*,²¹ outro efeito pode levar a valores de g confusos quando a abertura numérica (N.A., *Numerical Aperture*) da lente coletora não casa com o guia de onda. No nosso caso, estimando o valor da N.A. para a nossa lente é $N.A. \approx 0.8$ ²² enquanto que para o guia de onda é $N.A. \approx \lambda/\pi w = 0.1$, onde λ é o comprimento de onda e w a espessura do guia. Isso implica que toda a luz emitida do nosso guia é coletada pelo sistema de medição e o efeito pode ser desconsiderado.

3.10 Tratamento térmico

Foi feito tratamento térmico das amostras num forno de tubo de quartzo equipado com controlador de temperatura. O forno é aberto por um dos extremos e pelo outro pode ser introduzido um gás. Para o tratamento de nossas amostras usamos nitrogênio.

Introduzimos um fluxo de N_2 seco de 3 L/min. A temperatura foi variada de 100 até 700°C a intervalos de 50°C durante 30 min.

O tratamento térmico foi cumulativo; começamos com 100°C, logo 150°C e assim por diante, deixando esfriar a amostra até temperatura ambiente depois de cada temperatura. Em todas as amostras tratadas termicamente, foram encontradas temperaturas características que otimizam a intensidade de *PL*.

3.11 Espectroscopia Raman

O efeito Raman corresponde ao espalhamento inelástico de fótons pelo material. Para entender o fenômeno,²³ consideremos uma molécula de dois átomos idênticos. Imaginemos que uma onda de frequência $\Omega/2\pi$ incide na molécula. Esta frequência excita os elétrons na molécula; sob o efeito da excitação eles oscilam de forçadamente e re-emitem a radiação na mesma frequência em todas as direções. Este fenômeno de espalhamento da luz por moléculas é muito conhecido (espalhamento Rayleigh). No entanto, existe um fenômeno produzido pela vibração da molécula. A susceptibilidade eletrônica da molécula é geralmente função da distância r entre os dois núcleos. Quando r varia (considerando que esta variação é pequena comparada com o movimento dos elétrons), a amplitude do dipolo elétrico induzido, o qual vibra com frequência $\Omega/2\pi$, varia. A dependência temporal do momento dipolar é uma função senoidal de frequência $\Omega/2\pi$ cuja amplitude é modulada na frequência da vibração molecular $\omega/2\pi$, que é muito menor que $\Omega/2\pi$, ver Figura 12.

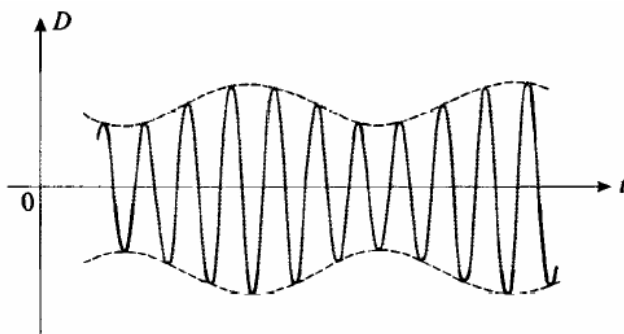


Figura 12. A vibração de uma molécula modula a amplitude da oscilação do dipolo elétrico induzido por uma onda de luz incidente. Figura retirada da referência 23.

A distribuição de freqüências da luz emitida pela molécula é dada pela transformada de Fourier do movimento do dipolo elétrico, que é mostrado na Figura 12. É fácil ver (Figura 13) que existe uma linha central de freqüência $\Omega/2\pi$ (espalhamento Rayleigh) e duas linhas defasadas de freqüência $(\Omega - \omega)/2\pi$ (espalhamento Raman-Stokes) e de freqüência $(\Omega + \omega)/2\pi$ (espalhamento Raman-anti-Stokes).²³

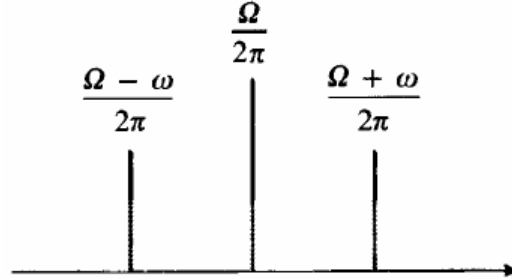


Figura 13. Espectro das oscilações da Figura 12. Além da linha central de freqüência igual à da luz incidente (linha Rayleigh), aparecem dois picos defasados (linhas Raman-Stokes y Raman-anti-Stokes). A defasagem na freqüência é igual à freqüência vibracional da molécula.

É possível interpretar estas linhas em termos de fótons. Consideremos um fóton óptico de energia $\hbar\Omega$ que incide numa molécula quando esta se encontra no estado $|\varphi_v\rangle$, ver Figura 14. Se a molécula não muda de estados vibracionais durante o processo de espalhamento, o espalhamento é elástico.

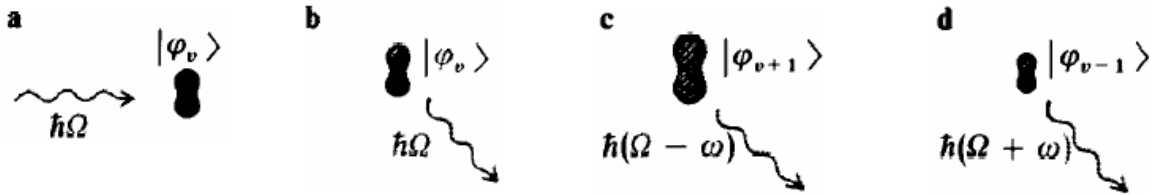


Figura 14. Representação esquemática do espalhamento de um fóton de energia $\hbar\Omega$ por uma molécula inicialmente no estado vibracional $|\varphi_v\rangle$ (figura a). Espalhamento Rayleigh sem mudanças no estado vibracional (figura b). Espalhamento Raman-Stokes ou Raman-anti-Stokes com mudança no estado da molécula de $|\varphi_v\rangle$ até $|\varphi_{v+1}\rangle$ (figura c) ou até $|\varphi_{v-1}\rangle$ (figura d).

Devido à conservação de energia, o fóton espalhado tem a mesma energia que o fóton incidente (Figura 14 b, linha Rayleigh). No entanto, durante o processo, a molécula

pode fazer uma transição do estado $|\varphi_v\rangle$ ao estado $|\varphi_{v+1}\rangle$. A molécula adquire uma energia $\hbar\omega$ a expensas do fóton espalhado, cuja energia é $\hbar(\Omega - \omega)$ (Figura 14 c): o espalhamento é inelástico (linha Raman-Stokes). Finalmente a molécula pode mudar do estado $|\varphi_v\rangle$ ao estado $|\varphi_{v-1}\rangle$, em tal caso o fóton terá a energia $\hbar(\Omega + \omega)$ (Figura 14 d), linha Raman-anti-Stokes.

No material amorfo, como já vimos, as distâncias e ângulos de ligações são muito próximos às do caso cristalino. A partir dos segundos vizinhos as diferenças aumentam e há perda da ordem de longo alcance. A perda de periodicidade na matriz amorfa permite que muitos modos de vibração passem a ser ativos. No espectro obtido por espalhamento Raman, o espectro é deslocado para baixas frequências em relação ao correspondente cristalino – em torno de 30 cm^{-1} no caso de silício e muito alargado. Utilizamos esta técnica rápida e não-destrutiva para verificar possíveis mudanças estruturais nas amostras tratadas termicamente. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente num sistema de micro-Raman, excitando a amostra com $\sim 10\text{ mW}$ da linha 488 nm de um laser de Ar^+ e detectando o sinal com um detector de Si. Estas medidas foram realizadas na Alemanha, no Instituto de Micro-caracterização da Universidade Erlangen-Nuremberg.

3.12 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução é uma ferramenta poderosa para estudar estrutura de materiais.²⁴ A imagem obtida é formada pela interação de um feixe de elétrons de alta energia (100 – 300 keV) que atravessa uma amostra muito fina (da ordem de dezenas de nm). No processo de interação existe espalhamento elástico, inelástico, absorção, etc. A imagem é formada pela recombinação por uma lente magnética (lente objetiva) dos feixes transmitidos diretamente e os espalhados.

No caso da interpretação da imagem obtida no nosso material, que corresponde à presença de nano estruturas no meio de uma matriz amorfa, o contraste é o potencial projetado dos átomos. Na Figura 15 vemos um esquema da relação da orientação dos átomos e o potencial.

Se a estrutura estiver bem orientada em relação ao feixe (item (a) da Figura 15) a imagem é a projeção da posição das colunas de átomos. Quando a estrutura estiver desorientada ou for material amorfo, a projeção dos átomos superpostos é uma imagem sem estrutura.

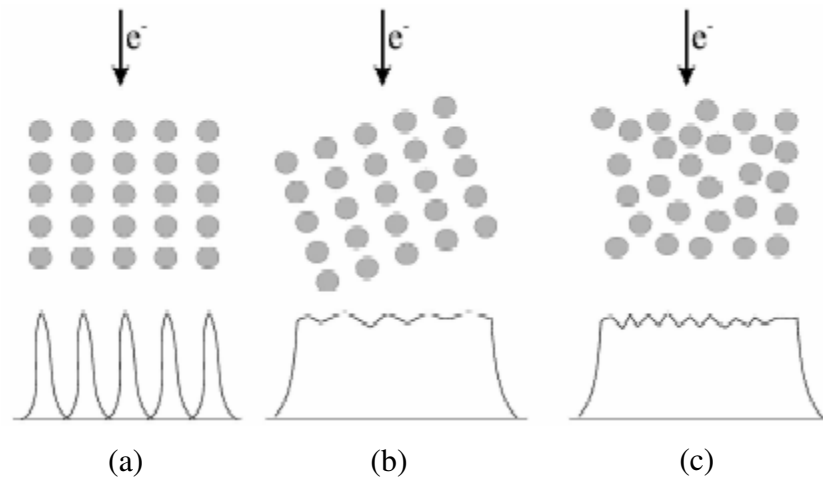


Figura 15. Potencial projetado pela interação com o feixe de elétrons. (a) cristal orientado, (b) desorientado e (c) amorfo. Figura retirada da referência 24.

O estudo de *HRTEM* foi realizado utilizando o microscópio de transmissão Jeol JEM-3010, UHR, 300 kV, com canhão de elétrons de LaB₆ e 0.17 nm resolução pontual do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNLS. As imagens foram obtidas usando uma câmara digital GATAN MSC794.

Em relação à resolução do microscópio utilizado, os principais fatores a serem considerados são: a tensão de aceleração dos elétrons, a aberração esférica da lente objetiva do instrumento e finalmente a focalização na qual ela é medida. Tradicionalmente a focalização é escolhida num valor padrão denominado foco de Scherzer.^{24,25} Esta quantidade leva em conta o valor de desfocalização que minimiza o número de zeros na função de transferência do contraste balançando o efeito da aberração esférica com os valores negativos do foco. Como valor negativo do foco se entende uma focalização da lente objetiva abaixo do plano da amostra. A função de transferência do contraste nos diz como a informação (ou contraste) no espaço recíproco é transferida desde a amostra até a imagem.

O microscópio foi operado numa tensão de 300 kV e está equipado com a melhor lente objetiva disponível no mercado, o que permite obter imagens com resolução atômica (0.17 nm de resolução).

3.12.1. Preparação das amostras para *HRTEM*

A técnica de preparação de amostras para estudos de *HRTEM* é muito delicada e os resultados dependem fortemente da qualidade da preparação. A detecção de nano estruturas menores que 5 nm é extremamente difícil por outras técnicas que não sejam de microscopia eletrônica.²⁶

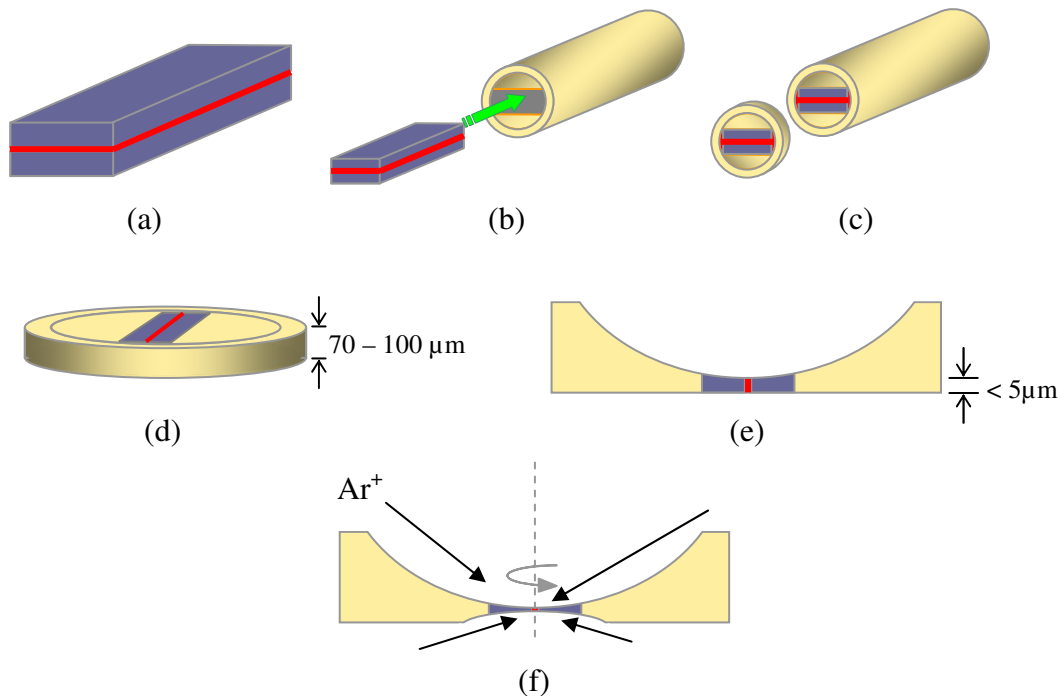


Figura 16. Sequência que mostra esquematicamente o processo de preparação de amostras de *HRTEM* na geometria *cross section*. (a) duas amostras com substrato de silício são coladas na face do filme amorfo, (b) o sanduíche é introduzido e colado dentro de um tubo de latão, (c) é cortada uma fatia de aproximadamente 700 µm de espessura, (d) o disco é polido até ficar com 70 – 100 µm de espessura, (e) a parte central do disco é desbastada (*dimpling*) até ficar no meio com uma espessura menor que 5 µm e (f) finalmente é feito um pequeno buraco com bombardeamento iônico (*ion milling*).

A obtenção de uma amostra de boa qualidade é um processo delicado devido ao alto grau de *stress* do filme amorfo. A tensão do filme pode ser facilmente verificada

observando a curvatura de uma amostra depositada sobre substrato de silício fino. Um filme de aproximadamente 2 μm de espessura consegue curvar visivelmente o substrato de 89 μm e durante o processo de preparação para as medidas de *HRTEM* pode quebrar facilmente.

A técnica de preparação de amostras que utilizamos é para analisar uma amostra na geometria chamada de *cross section*. A Figura 16 mostra esquematicamente a seqüência do processo. Nesta técnica duas amostras (ou dois pedaços da mesma amostra) são coladas da face do filme amorfo com um adesivo epóxico (G1) amorfo e invisível ao feixe de elétrons formando um sanduíche, logo ele é introduzido dentro de um tubo, depois é cortada uma fatia de $\sim 700\ \mu\text{m}$ com um disco de corte de diamante, após um polimento nas duas faces até chegar a uma espessura da amostra entre 70 e 100 μm é realizado o *dimpling* (desbastamento da parte central com um disco em rotação e pasta de diamante) e finalmente é feito um pequeno buraco na parte central com um feixe de íons à um baixo ângulo utilizando o equipamento *PIPS*TM (*Precision Ion Polishing System*) ou *DuoMill*TM da marca Gatan. A vantagem do *PIPS*TM frente ao *DuoMill*TM é a possibilidade de bombardear a amostra com ângulos baixos (até $<1^\circ$) o que garante uma camada amorfizada mais fina ($\sim 200\ \text{\AA}$), no entanto o *DuoMill*TM permite bombardear a amostra à 77 K.

Referências

- ¹ B. Chapman, *Glow Discharge Processes* (John Wiley & Sons, New York, 1980).
- ² Y. Matsuda, Y. Yamamura, Y. Ueda, K. Uchino, K. Muraoka, M. Maeda & M. Akazaki, J. Appl. Phys. **25** (1986) 8.
- ³ R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).
- ⁴ R. Swanepoel, J. Phys. E **16** (1983) 1214.
- ⁵ W. K. Chu, J.W. Mayer & M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry* (Ac. Press, New York, 1978).
- ⁶ M. H. Tabacniks (XX Annual Meeting on Nuclear Physics, Rio de Janeiro, 1997).
- ⁷ L. R. Doolittle, Nucl. Instr. and Meth. B **9** (1985) 344.
- ⁸ L. R. Doolittle, Nucl. Instr. and Meth. B **15** (1986) 227.
- ⁹ www.genplot.com
- ¹⁰ S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds* (Ac. Press, New York, 1978).
- ¹¹ G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (John Wiley & Sons, New York, 1968).
- ¹² C. Piamonteze, *Tese de Mestrado* (IFGW – Unicamp, 2000).
- ¹³ E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (John Wiley & Sons, New York, 1998).
- ¹⁴ D. C. Koningsberger & R. Prins, *X-Ray Absorption - Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES* (John Wiley & Sons, New York, 1988).
- ¹⁵ O código *FEFF* é um programa de cálculo *ab initio* de espalhamento múltiplo de *XAFS* e *XANES* para *clusters* de átomos. O código proporciona amplitudes y fases de espalhamento usadas em muitos códigos modernos de *EXAFS*. Detalhes e *downloads* do programa podem ser encontrados no *site*: <http://leonardo.phys.washington.edu/feff/>
- ¹⁶ K. L. Shaklee, R. E. Nahory & R. F. Leheny, J. Lumin. **7** (1973) 284.
- ¹⁷ A. Yariv, *Quantum Electronics 2nd Edition* (John Wiley & Sons., New York, 1975).
- ¹⁸ L. W. Casperson & A. Yariv, IEEE J. Quant. Elect. **QE-8** (1972) 80.
- ¹⁹ H. Maeda & A. Yariv, Phys. Lett. **43A** (1973) 383.

-
- ²⁰ L. Dal Negro, M. Cazzanelli, Z. Gaburro, P. Bettotti, L. Pavesi, F. Priolo, G. Franzò, D. Pacifici, & F. Iacona, in *Towards the First Silicon Laser* (NATO Science Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2003).
- ²¹ J. Valenta, I. Pelant & J. Linnros, J. Appl. Phys. **81** (2002) 1396.
- ²² E. Hecht & A. Zajac, *Óptica* (Addison Wesley, New York, 1986).
- ²³ C. Cohen-Tannoudji, B. Din & F. Laloë, *Quantum Mechanics Volume I* (John Wiley & Sons., Toronto, 1977).
- ²⁴ D. B. Williams & C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy* (Plenum Press, New York, 1996).
- ²⁵ E. Z. da Silva, A. J. R. da Silva & A. Fazio, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 256201.
- ²⁶ S. B. Aldabergenova, H. P. Strunk, P. C. Taylor & A. A. Andreev, J. Appl. Phys. **90** (2001) 2773.

Capítulo 4 Resultados e discussão

O estudo começou por um processo de otimização da intensidade da luminescência (I_{PL}) do Nd^{3+} em função da composição das amostras. Também neste processo fizemos medidas da PL em função do *gap* e da energia de excitação (PLE) para entender o mecanismo de transferência de energia aos íons Nd. Somente depois da etapa final do trabalho de otimização realizamos estudos da estrutura das amostras para entender os fenômenos induzidos pelo tratamento térmico. No final do trabalho, após a PL ter sido otimizada, foram feitas medidas para encontrar indícios de ganho óptico e de emissão estimulada na geometria de guia de onda planar para a avaliação do potencial do a-SiN_x:H<Nd> como meio para amplificação da luz.

4.1 Deposição por RF *sputtering* e composição química das amostras

Foram depositadas 7 séries de amostras (total de 82 amostras) de a-SiN_x:H<Nd> com ~0.5 µm de espessura com diferentes concentrações de nitrogênio e neodímio. Os parâmetros variados durante as deposições foram: a quantidade de pedaços de Nd metálico sobre o alvo de silício e a pressão parcial de nitrogênio.

A área relativa coberta por neodímio no alvo utilizado na preparação das amostras varia desde uma pequena placa (~6 mm² correspondendo a ~0.1% da área total) de Nd metálico 99.9% puro até 10 placas correspondendo a ~1%, obtendo concentrações limites de $\sim 1 \cdot 10^{20}$ at/cm³ e $\sim 8 \cdot 10^{20}$ at/cm³, respectivamente.

A concentração de Nd nas amostras, para um dado número fixo de pedaços de Nd, varia com a concentração de nitrogênio, que depende da pressão de N₂ no gás de *sputtering*.

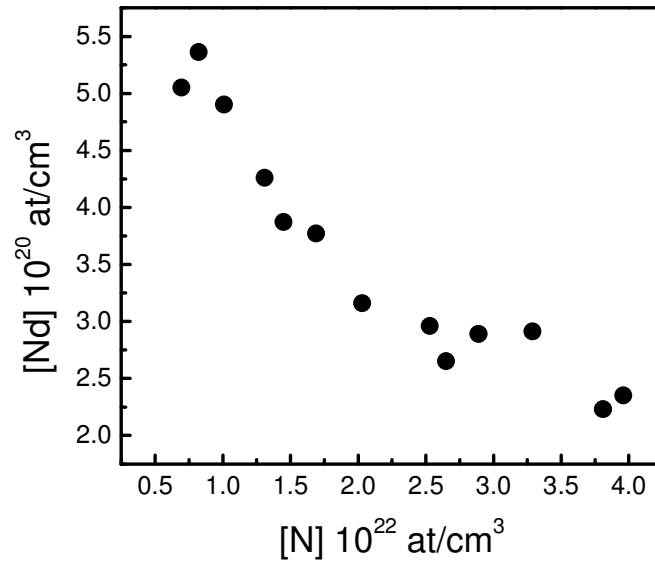


Figura 1. Dependência da concentração de Nd com a concentração de N para uma série de deposições com 5 pedaços de Nd metálico na câmara, mas com diferentes quantidades de N.

A dependência de [Nd] com [N] para uma série de amostras preparadas com 5 pedaços de Nd metálico na câmara está representada na Figura 1. A pressão parcial de N₂ foi variada desde $7 \cdot 10^{-5}$ * até $1 \cdot 10^{-3}$ mbar obtendo uma variação da pressão parcial de Ar de $\sim 7.9 \cdot 10^{-3}$ até $\sim 6.9 \cdot 10^{-3}$ mbar, respectivamente. Isso diminui a massa atômica média dos íons no plasma. Como consequência, o *sputtering yield* do Nd poderia ser mais significativamente afetado do que o do Si. Isso também pode ser consequência de uma reação química entre N e Nd formando um composto estável (provavelmente NdN¹) que não se deposita no substrato e é retirado da câmara pelo sistema de vácuo. A concentração real de Nd é levada em conta quando comparamos as amostras.

Como mencionado no Capítulo 2, um efeito da adição de nitrogênio ao a-Si:H é o controle dos parâmetros ópticos. Existe uma dependência direta entre o *gap* e a

* Foram preparadas também amostras sem adição de N. Nesses casos, a pressão parcial de Ar esteve em torno de $8 \cdot 10^{-3}$ mbar.

concentração de nitrogênio nas amostras.²⁻⁴ Essa dependência está representada na Figura 2. Os pontos correspondem aos valores do *gap* E_{04} em função de x (na fórmula $a\text{-SiN}_x\text{:H<Nd>}$). O nitrogênio, quando presente na rede amorfa, tende a se ligar com Si formando ligações fortes Si–N aumentando o *gap*⁵ e produzindo um alargamento das caudas de banda pela desordem química.² O nitrogênio produz também um alargamento dos estados de defeitos correspondentes às *dangling bonds*.

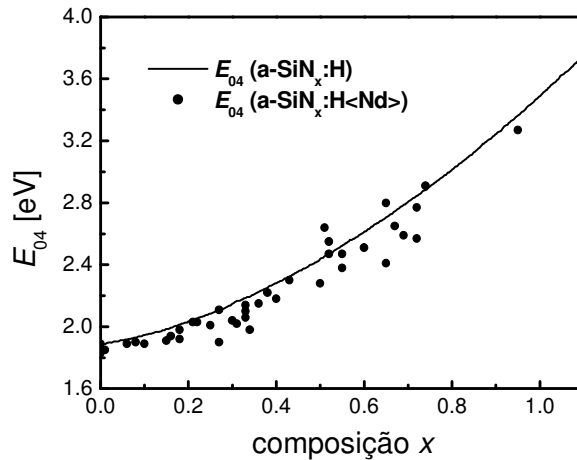


Figura 2. Variação do *gap* óptico E_{04} com a concentração de nitrogênio (valor x) em amostras sem e com dopagem de neodímio. Os dados das amostras não dopadas foram retirados da referência 2.

A Figura 3 mostra um espectro de *RBS* típico de filmes de $a\text{-SiN}_x\text{:H<Nd>}$ depositados sobre substratos de carbono. Os espectros foram medidos em amostras sob vácuo da ordem de 10^{-6} torr e com um ângulo de detecção de 10° em relação ao feixe incidente. A energia do feixe de He^+ foi de 2.4 MeV. No espectro da Figura 3 a baixa massa atômica média do substrato de carbono permite distinguir os sinais do N e do O. Em todas as amostras que tiveram a composição química determinada por *RBS* foram encontrados oxigênio e carbono como impurezas não-intencionais.

Os elementos das terras raras apresentam uma grande afinidade química com o oxigênio. Uma consequência disso são os cuidados especiais que precisamos ter ao manusear esses metais em ar. Devido ao seu comportamento de *getter* para oxigênio, o Nd tende sempre a se ligar com oxigênio, se houver oxigênio disponível na sua vizinhança. Nas amostras preparadas, o oxigênio não foi adicionado intencionalmente, mas está presente em todas as amostras com concentrações maiores do que o próprio Nd.

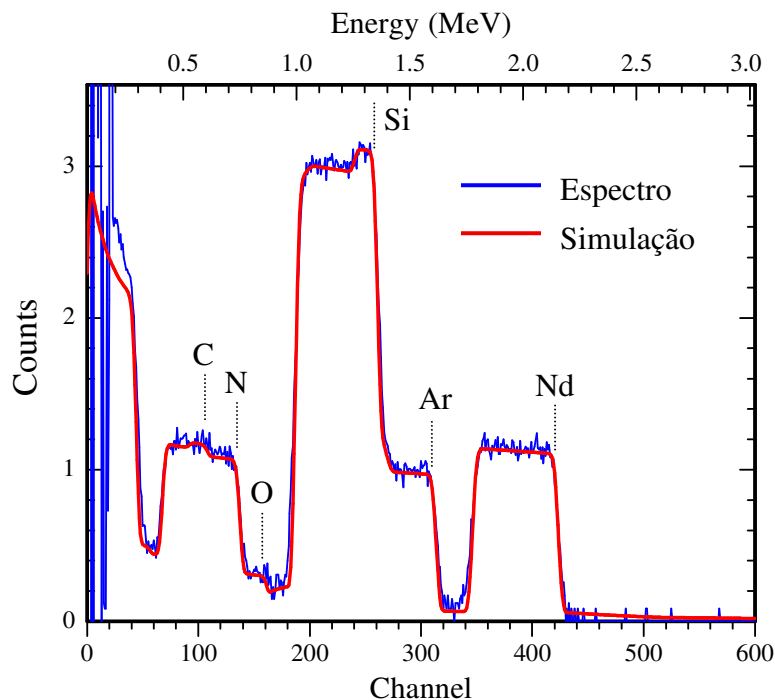


Figura 3. Espectro típico de *RBS* de filmes finos de $a\text{-SiN}_x\text{:H<Nd>}$ depositados sobre substratos de carbono.

Uma idéia da magnitude da concentração de H foi determinada por esta técnica. Tendo como base o valor da espessura encontrada nas medidas de transmitância, simulamos os espectros de *RBS* pelo código RUMP (de acordo ao descrito no capítulo 2) adicionando H para compensar a falta de massa, encontrando uma concentração da ordem de 8 % de hidrogênio.

A presença de todos os elementos que aparecem nos espectros de *RBS* foi observada também por medidas de *EDS* realizadas no LME do LNLS. A Figura 4 mostra um espectro de *EDS* obtido no microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo (LV-SEM JSM 5900LV) onde aparecem os picos das linhas K_α do O, do N e do C. Através desta técnica, confirmamos pela primeira vez, embora de forma qualitativa, a incorporação de Nd nos filmes depositados e a presença de impurezas não introduzidas intencionalmente.

O carbono nas amostras se deve principalmente a resíduos de deposições anteriores de filmes de $a\text{-C}$ realizados por outros usuários e possivelmente também ao óleo do sistema de vácuo do *sputtering*.

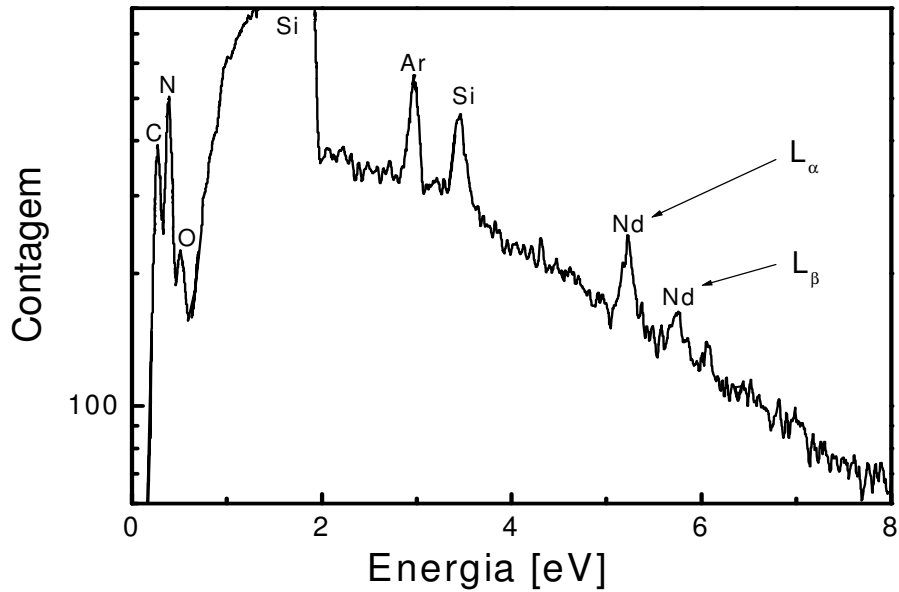


Figura 4. Espectro de *EDS* de uma amostra de $a\text{-SiN}_x\text{:H<Nd>}$ mostrando presença de todos os elementos utilizados durante as deposições. Nas energias de 0.53 e 0.28 eV aparecem os picos de O e de C, respectivamente, não intencionalmente adicionados.

Baseados na análise de *RBS* e de transmitância apresentamos a seguir as tabelas dos valores encontrados para a espessura, o *gap* e a composição das 7 séries de amostras depositadas.[†] O erro das magnitudes é aproximadamente: $\Delta_{\text{Espess.}} = 30 \text{ nm}$, $\Delta_{\text{gap}} = 0.1 \text{ eV}$, $\Delta_{[\text{Nd}]} = 0.1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\Delta_{[\text{N}]} = 0.3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $\Delta_{[\text{Si}]} = 0.1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ e $\Delta_{[\text{O}], [\text{Ar}]} = 0.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Série 1

Amostra	# cacos Nd	Pressão N ₂ mbar	Espessura nm	E ₀₄ eV	[Nd] 10 ²⁰ cm ⁻³	[N] 10 ²² cm ⁻³	[Si] 10 ²² cm ⁻³	[O] 10 ²¹ cm ⁻³	[Ar] 10 ²¹ cm ⁻³
01h28	1	0	639	1.8	1.2	0	9.2	2.7	5.5
01h29	1	1·10 ⁻⁵	627	1.8	1.3	<0.1	9.4	2.8	2.8
01h0a	1	8·10 ⁻⁵	633	1.9	1.2	0.5	8.7	2.6	4.8
01i05a	1	1·10 ⁻⁴	655	1.9	1.2	1.2	8.1	2.4	4.3
01i03b	1	2·10 ⁻⁴	561	1.9	1.2	1.4	7.9	2.4	4.4
01i06a	1	3·10 ⁻⁴	620	1.9	1.2	1.4	7.9	2.4	4.0
01h30b	1	4·10 ⁻⁴	630	2.0	1.2	2.2	7.2	2.3	3.6
01i05b	1	5·10 ⁻⁴	650	2.1	1.1	2.6	7.1	2.1	2.9
01h31b	1	6·10 ⁻⁴	630	2.2	1.0	3.0	6.3	1.9	2.5
01i06b	1	7·10 ⁻⁴	615	2.3	1.1	3.2	6.4	1.9	2.2
01h31a	1	8·10 ⁻⁴	500	2.5	1.0	3.4	6.0	1.8	2.1
01i10a	1	9·10 ⁻⁴	550	2.5	1.0	3.3	6.4	1.9	0.9
01i11	1	9·10 ⁻⁴	555	2.6	0.8	4.0	5.6	1.7	1.7
01i03a	1	1·10 ⁻³	528	2.8	0.9	4.2	5.6	1.7	1.7
01i10b	1	1.5·10 ⁻³	473	3.3	0.8	5.1	4.6	1.4	1.8
01i04a	1	2·10 ⁻³	405	3.5	0.8	5.5	4.2	1.2	1.0
01i12	1	3·10 ⁻³	380	3.7	0.9	5.6	3.9	1.2	1.0
01i04b	1	4·10 ⁻³	333	3.9	1.0	5.7	4.5	1.2	0.4

[†] A nomenclatura usada para as amostras é: 01, 02 ou 03 referente ao ano; a, b, c... referente ao mês (sendo a para janeiro, b para fevereiro, etc.); os últimos números são referentes ao dia do mês; por último a letra a ou b no final se refere à primeira ou à segunda deposição no mesmo dia.

Série 2

Amostra	# cacos Nd	Pressão N ₂ mbar	Espessura nm	E ₀₄ eV	[Nd] 10 ²⁰ cm ⁻³	[N] 10 ²² cm ⁻³	[Si] 10 ²² cm ⁻³	[O] 10 ²¹ cm ⁻³	[Ar] 10 ²¹ cm ⁻³
01L12a	5	0	664	1.9	5.2	0	9.4	4.7	9.6
01L21b	5	7·10 ⁻⁵	659	1.8	4.9	1.0	8.4	4.2	8.4
01L21a	5	9·10 ⁻⁵	657	1.9	5.3	0.9	8.6	4.3	6.1
01L20b	5	1·10 ⁻⁴	577	1.9	5.0	0.8	8.7	4.3	4.3
01L19	5	2·10 ⁻⁴	456	1.9	4.3	1.3	8.2	4.1	6.5
01L20a	5	2.5·10 ⁻⁴	642	2.0	3.9	1.4	8.1	4.0	7.3
01L18b	5	3·10 ⁻⁴	623	2.0	3.8	1.7	7.8	3.9	5.5
01L18a	5	4·10 ⁻⁴	602	2.1	3.2	2.0	7.5	3.8	5.3
01L17b	5	5·10 ⁻⁴	600	2.1	3.0	2.5	7.0	3.5	6.3
01L17a	5	6·10 ⁻⁴	544	2.2	2.6	2.6	7.0	3.5	3.5
01L14b	5	7·10 ⁻⁴	612	2.3	2.9	2.9	6.7	3.4	3.4
01L14a	5	8·10 ⁻⁴	538	2.5	2.9	3.3	6.3	3.2	4.4
01L13b	5	9·10 ⁻⁴	473	2.6	2.3	4.0	5.7	2.9	2.3
01L13a	5	1·10 ⁻³	462	2.8	2.2	3.8	5.9	2.9	4.1
01L12b	5	2·10 ⁻³	355	3.5	2.0	5.5	4.2	2.1	2.1

Série 3

Amostra	# cacos Nd	Pressão N ₂ mbar	Espessura nm	E ₀₄ eV	[Nd] 10 ²⁰ cm ⁻³	[N] 10 ²² cm ⁻³	[Si] 10 ²² cm ⁻³	[O] 10 ²¹ cm ⁻³	[Ar] 10 ²¹ cm ⁻³
02a30	10	0	364	1.9	8.1	0	8.9	9.7	8.1
02b05	10	8.4·10 ⁻⁴	442	2.4	7.1	3.2	5.9	6.6	5.4
02b04b	10	8.8·10 ⁻⁴	529	2.5	6.8	3.3	5.7	6.5	5.4
02b04a	10	9·10 ⁻⁴	465	2.6	5.2	3.1	6.1	6.7	4.9
02b01a	10	9.4·10 ⁻⁴	468	2.6	6.1	3.7	5.5	6.1	5.6
02a31a	10	1·10 ⁻³	425	2.9	4.3	3.9	5.3	5.9	5.4
02a31b	10	1.2·10 ⁻³	433	3.3	4.1	4.5	4.8	5.3	7.2

Série 4

Amostra	# cacos Nd	Pressão N ₂ mbar	Espessura nm	E ₀₄ eV	[Nd] 10 ²⁰ cm ⁻³	[N] 10 ²² cm ⁻³	[Si] 10 ²² cm ⁻³	[O] 10 ²¹ cm ⁻³	[Ar] 10 ²¹ cm ⁻³
02h08a	7	5·10 ⁻⁴	604	2.2	1.8	2.7	6.7	5.4	4.7
02h08b	7	5·10 ⁻⁴	565	1.8	4.7	2.0	7.3	5.8	7.3
02h09a	6	5·10 ⁻⁴	472	2.0	3.8	2.2	7.2	5.7	3.6
02h09b	6	5·10 ⁻⁴	550	1.8	5.6	2.0	7.3	5.8	7.3
02h15b	4	5·10 ⁻⁴	447	2.1	3.0	2.2	6.9	5.6	4.9
02h14b	4	5·10 ⁻⁴	487	2.1	3.7	2.3	7.0	5.6	6.3
02h12b	4	5·10 ⁻⁴	493	2.0	3.4	1.6	7.7	6.1	8.4
02h13a	4	5·10 ⁻⁴	496	2.0	3.7	2.4	7.0	5.6	6.3
02h13b	4	5·10 ⁻⁴	467	1.9	3.7	2.0	7.3	5.9	9.5
02h14a	4	5·10 ⁻⁴	502	1.8	4.2	1.7	7.6	6.1	6.9
02h15a	4	5·10 ⁻⁴	516	1.8	3.9	1.9	7.4	5.9	8.9
02h16b	4	5·10 ⁻⁴	540	1.8	4.1	1.9	7.4	5.9	8.9
02h16a	4	5·10 ⁻⁴	491	1.8	4.4	1.2	8.0	6.4	8.8
02h12a	4	5·10 ⁻⁴	545	1.9	4.2	1.4	7.9	6.3	7.9
02h19b	3	1·10 ⁻³	390	2.6	2.3	3.7	5.7	4.6	4.6
02h19a	3	5·10 ⁻⁴	481	2.0	2.8	1.9	7.5	5.8	6.0

Série 5

Amostra	# cacos Nd	Pressão N ₂ mbar	Espessura nm	E ₀₄ eV	[Nd] 10 ²⁰ cm ⁻³	[N] 10 ²² cm ⁻³	[Si] 10 ²² cm ⁻³	[O] 10 ²¹ cm ⁻³	[Ar] 10 ²¹ cm ⁻³
03a09	10	1·10 ⁻³	744	3.9	4.3	5.0	4.5	2.3	2.7
03a10	10	8·10 ⁻⁴	810	3.2	5.1	4.3	5.1	2.0	3.1
03a11	10	5·10 ⁻⁴	924	2.3	8.5	2.8	6.5	2.6	3.3
03a13	10	6·10 ⁻⁴	822	2.5	8.2	3.5	5.8	2.3	3.5
03a14	9	6·10 ⁻⁴	838	2.5	7.6	3.5	5.9	2.3	3.5
03a15	8	6·10 ⁻⁴	753	2.5	7.4	3.4	5.9	2.4	3.7
03a16	7	6·10 ⁻⁴	812	2.4	6.5	3.4	5.9	2.4	3.7
03a17	6	6·10 ⁻⁴	833	2.5	5.9	3.4	5.9	2.9	3.7
03a24	5	6·10 ⁻⁴	846	2.4	4.7	3.4	5.9	2.4	3.8
03a25	4	6·10 ⁻⁴	831	2.5	3.6	3.6	5.8	1.5	3.6
03a27	3	6·10 ⁻⁴	834	2.5	2.3	3.6	5.9	1.5	3.5
03a28	2	6·10 ⁻⁴	852	2.5	2.2	3.6	5.9	1.5	3.5
03a29	1	6·10 ⁻⁴	827	2.5	1.1	3.6	5.9	1.5	3.6

Série 6

Amostra	# cacos Nd	Pressão N ₂ mbar	Espessura nm	E_{04} eV	[Nd] 10 ²⁰ cm ⁻³	[N] 10 ²² cm ⁻³	[Si] 10 ²² cm ⁻³	[O] 10 ²¹ cm ⁻³	[Ar] 10 ²¹ cm ⁻³
03f23	0	1.04·10 ⁻³	565	2.9	0	5.3	4.4	0.8	2.4
03f24	7	1·10 ⁻³	594	2.6	3.7	5.2	4.3	1.1	3.0
03f25	7	9·10 ⁻⁴	617	2.6	4.5	4.2	5.3	1.3	2.9
03f27	7	1·10 ⁻³	1500	2.6	3.7	5.2	4.3	1.1	3.0
03f30	7	1·10 ⁻³	682	2.1	6.0	4.1	5.4	1.4	2.9
03g01	7	1.1·10 ⁻³	707	2.4	4.3	4.8	4.8	1.2	2.6
03g02	7	1.2·10 ⁻³	651	3.0	3.5	5.3	4.4	8.8	2.9
03g03	7	1.25·10 ⁻³	671	2.8	3.8	5.1	4.5	8.9	2.6
03g04	7	1.3·10 ⁻³	657	3.2	3.6	5.2	4.4	1.1	3.2
03g07	7	9·10 ⁻⁴	669	2.5	4.3	4.7	4.8	1.2	2.7
03g08	7	1.1·10 ⁻³	607	3.5	4.4	5.1	4.5	1.1	2.8

Série 7

Amostra	# cacos Nd	Pressão N ₂ mbar	Espessura nm	E_{04} eV	[Nd] 10 ²⁰ cm ⁻³	[N] 10 ²² cm ⁻³	[Si] 10 ²² cm ⁻³	[O] 10 ²¹ cm ⁻³	[Ar] 10 ²¹ cm ⁻³
04h02	7	1.1·10 ⁻³	1890	3.3	4.3	4.7	4.8	1.1	3.1
04h03	15	1.1·10 ⁻³	585	3.2	10.6	4.6	4.9	1.7	2.7

As séries compõem uma ampla variedade de amostras com diferente composição química. Foram depositadas amostras utilizando desde 1 placa de Nd metálico até 10 placas. Similarmente, a pressão parcial de nitrogênio foi variada desde 0 até 4·10⁻³ mbar.

4.1.1. EXAFS

As medidas de *EXAFS* tinham como objetivo a determinação da coordenação do Nd e a distância média dos primeiros vizinhos. Apesar da técnica não conseguir distinguir um entorno formado por O ou por N, porque eles são vizinhos na tabela periódica, informações sobre a coordenação do íons Nd podem ser importantes para determinar a energia dos níveis 4f e a probabilidade de transição entre eles. *A priori*, dada a presença de O nas amostras, é muito provável que a vizinhança do Nd esteja composta por átomos de O. Por esse motivo e pela disponibilidade imediata foi considerado como padrão o Nd₂O₃ com 7 primeiros vizinhos a uma distância média de 2.37 Å.^{6,7}

Foram realizadas várias medidas de *EXAFS* na borda L_{III} do Nd em amostras com diferentes concentrações de N e de Nd mas como resultado obtivemos espectros com relação sinal-ruído muito baixa, o que impossibilitou uma boa redução dos dados. Para aumentar a relação sinal/ruído foram preparadas duas amostras especificamente para medidas de *EXAFS* (série 7), a primeira (04h02) com quase o triplo da espessura normal (~2 μm) e a segunda (04h03) com maior concentração de Nd (~1.1·10²¹ at/cm³).

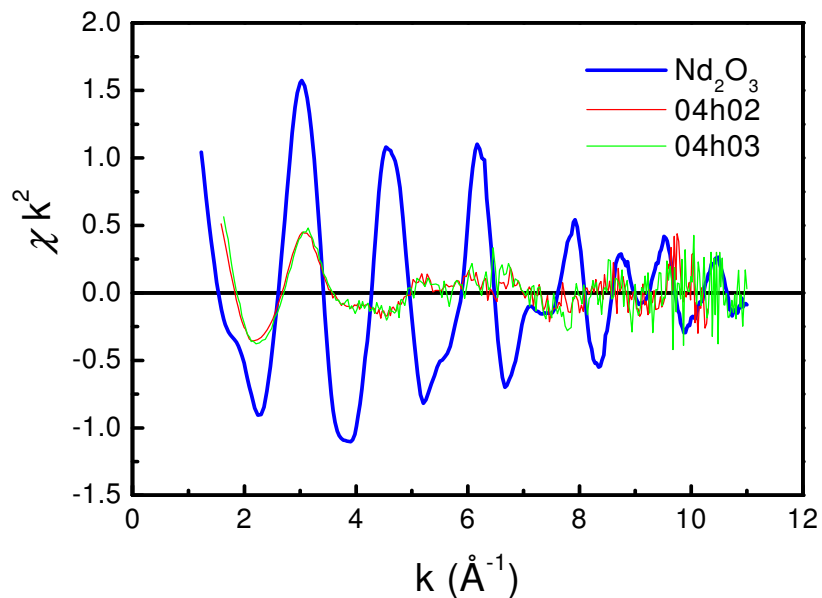


Figura 5. Sinais de *EXAFS* das amostras 04h02, 04h03 e do padrão de Nd_2O_3 . A figura mostra poucas oscilações das amostras de $\text{a-SiN}_x\text{:H<Nd>}$ e uma relação sinal/ruído muito baixa.

Os espectros de *EXAFS* do padrão Nd_2O_3 e das amostras 04h02 e 04h03 estão representados na Figura 5. O espectro de absorção das duas amostras é muito similar, indicando que a vizinhança aparentemente não muda com a concentração de Nd nos níveis estudados.

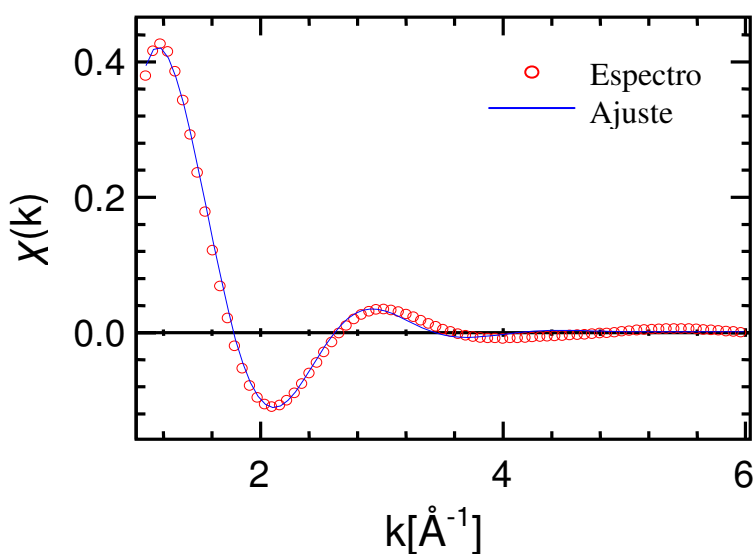


Figura 6. Simulação do espectro de *EXAFS* da amostra 04h02 correspondendo a uma coordenação 7.9 a uma distância média de 2.38 $\text{\AA}$.

Uma simulação das oscilações de *EXAFS* da amostra 04h02 baseada na informação obtida do padrão de Nd_2O_3 está apresentada na Figura 6. A coordenação do Nd encontrada para a amostra (7.9) e a distância média na primeira esfera de coordenação (2.39 Å) são similares às do padrão. Quando há desordem no material as oscilações de *EXAFS* ficam amortecidas e, na aproximação harmônica, isso pode ser levado em conta através de um termo (Debye-Waller) do tipo $\exp(-2\sigma^2 k^2)$.⁸ Os valores de σ^2 obtidos por *EXAFS* não são absolutos, mas relativos ao fator de Debye-Waller do padrão. O valor de σ^2 encontrado para a amostra 04h02 é 0.087 indicando que ela é mais desordenada que o padrão.

4.2 Fotoluminescência

A primeira série de amostras, com concentrações de Nd $\sim 1 \cdot 10^{20}$ at/cm³, não mostrou *PL* detectável.

Na segunda série de deposições (série 01L) não obtivemos *PL* detectável em amostras com baixa concentração de nitrogênio ($< 1 \cdot 10^{22}$ at/cm³). Nas amostras desta série com valores de *gap* maiores que 2 eV foi possível detectar *PL* à temperatura ambiente.

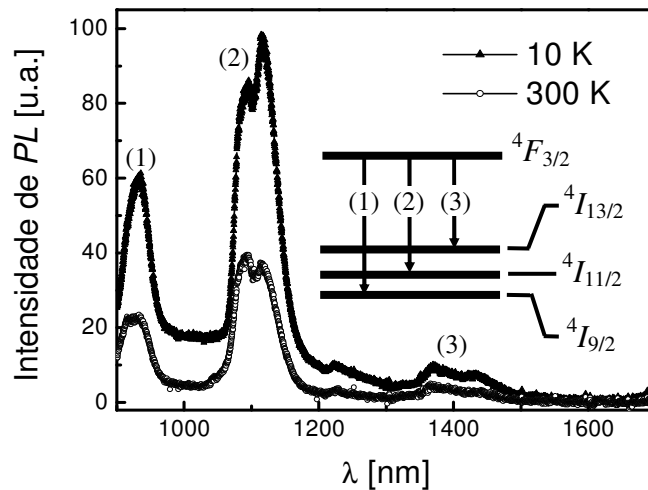


Figura 7. Espectro de fotoluminescência de $\text{a-SiN}_x\text{:H<Nd>}$ na região do infravermelho próximo a 10 e 300 K.

Na Figura 7 está representado um espectro típico de *PL* a 10 K e a temperatura ambiente de uma amostra de a-SiN_x:H<Nd> excitada com a linha 457 nm do laser de Ar⁺ CW com uma potência de 100 mW. No espectro, identificamos as linhas de emissão centradas em ~935 nm, 1100 nm e 1370 nm, relativas às transições entre o estado inicial $^4F_{3/2}$ e os estados $^4I_{9/2}$ (estado fundamental), $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$, respectivamente.⁹⁻¹¹ Não ocorre mudança na posição nem na largura dos picos com a temperatura.

A energia das linhas de emissão do Nd³⁺ em a-SiN_x:H está deslocada para o vermelho em relação a outras matrizes sólidas. A Figura 8 compara os espectros de *PL* de a-SiN_x:H<Nd> e do vidro fosfato (P₂O₅–ZnO–Na₂O₂–La₂O₃, 1% Nd₂O₃).[‡]

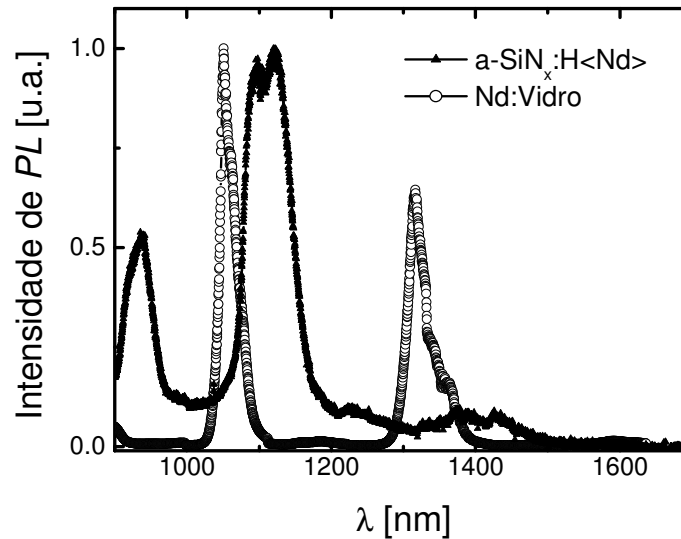


Figura 8. Espectro de *PL* de uma amostra de a-SiN_x:H<Nd> comparado com o do Nd:vidro fosfato.

O espectro do Nd:vidro da Figura 8 foi obtido no mesmo equipamento e nas mesmas condições que o espectro do a-SiN_x:H<Nd>. Ocorre um desvio médio de aproximadamente 45 nm em todas as linhas em direção ao vermelho. A mesma característica da posição dos picos foi encontrada por Ribeiro *et al.*¹² também em a-SiN<Nd> e por Seo *et al.*¹³ em amostras de dióxido de silício com nano-cristais de silício dopados com Nd.

[‡] Amostra cedida pelo Prof. Luiz Carlos Barbosa do Departamento de Eletrônica Quântica do IFGW da UNICAMP.

O esquema da Figura 9 mostra uma possível variação nos estados de energia responsáveis pela emissão do Nd^{3+} no *NIR* devido a interação dos íons com a matriz de a-SiN_x:H. Os valores dos níveis energia do a-SiN_x:H<Nd> foram calculados a partir dos espectros de *PL* e os do Nd:LaCl₃ do trabalho de Crosswhite *et al.*¹⁴

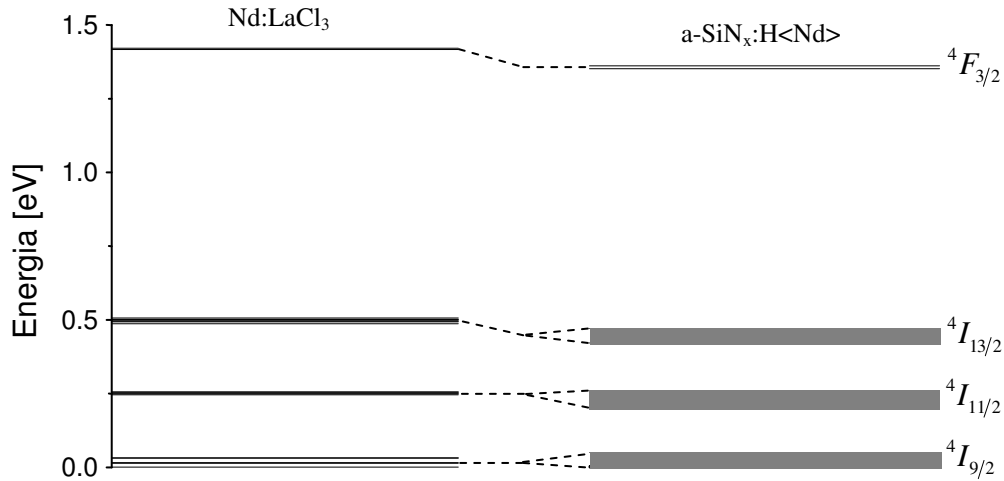


Figura 9. Esquema dos níveis de energia do Nd^{3+} em LaCl_3 e em a-SiN_x:H.

Tabela 1. Posição do pico de emissão do Nd^{3+} em diferentes matrizes.

Matriz	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$
YAG	890 nm	1064 nm	1319 nm
YLF		1053	1313
Vidro (fosfato)		1055	1316
nc-Si em SiO_2	920	1100	
a-SiN _x :H	935 nm	1100 nm	1370 nm

Na Tabela 1 estão listadas as posições dos picos de emissão do Nd^{3+} em a-SiN_x:H e em algumas outras matrizes sólidas como nc-Si em SiO_2 ¹³ e o YAG (*Yttrium Aluminum Garnet*) que é uma das matrizes cristalinas mais usadas na fabricação de lasers de Nd.¹⁵

Nas amostras com baixas concentrações de Nd ($\sim 1 \cdot 10^{20}$ at/cm³), não temos *PL* detectável nem a 10 K nem a temperatura ambiente. Para concentrações maiores ($\sim 4\text{-}6 \cdot 10^{20}$ at/cm³) existe uma diminuição na intensidade de *PL* (ver Figura 10). Relaxação cruzada¹⁶ pode ser desconsiderada como o motivo da diminuição porque ela causa uma dependência muito mais forte com a concentração de Nd do que a observada.

Quando a concentração de Nd aumenta acima do valor ótimo ($\sim 2\text{-}3 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3$), a rede cria defeitos para acomodar o excesso de átomos de Nd e como resultado a densidade de *dangling bonds* aumenta mais rápido que a concentração de Nd.

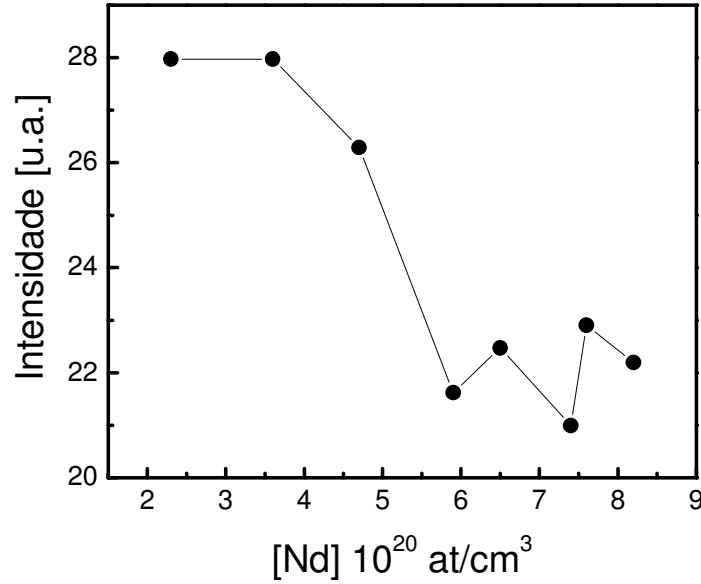


Figura 10. Comportamento da intensidade de *PL* (1100 nm) para diferentes concentrações de Nd no material.

A I_{PL} dos íons Nd^{3+} depende da temperatura. Medidas de *PL* entre 10 e 300 K em amostras com diferentes concentrações de [N] mostram uma influência direta do *gap* na supressão da I_{PL} com a temperatura. A Figura 11 (a) mostra um exemplo do comportamento da I_{PL} entre 10 K e temperatura ambiente em duas amostras com diferentes concentrações de N.

Na amostra com menor *gap* E_{04} (1.98 eV e $[\text{N}] = 1.4 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3$) da Figura 11 (a), a intensidade da *PL* diminui em mais de uma ordem de grandeza entre 10 e 300 K, enquanto que na amostra com maior concentração de N ($E_{04} = 2.59 \text{ eV}$ e $[\text{N}] = 4.0 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3$) a intensidade é reduzida somente em um fator ~ 2.5 .

Na Figura 11 (b) vemos a relação que existe entre as intensidades de *PL* a 10 e a 300 K (I_{10}/I_{300}) com o *gap*. Para amostras com *gap* maior do que $\sim 2.4 \text{ eV}$ o *temperature quenching* é fortemente reduzido até um valor próximo de 2. Essa redução do *temperature quenching* com a adição de N (ou também O ou C) é conhecido na

literatura¹⁷⁻¹⁹ e comum a todos os elementos das terras raras. Em amostras de a-SiO_x:H dopadas com Er, por exemplo, foi possível conseguir uma diminuição da I_{PL} de somente um fator 2 entre 10 e 300 K.²⁰

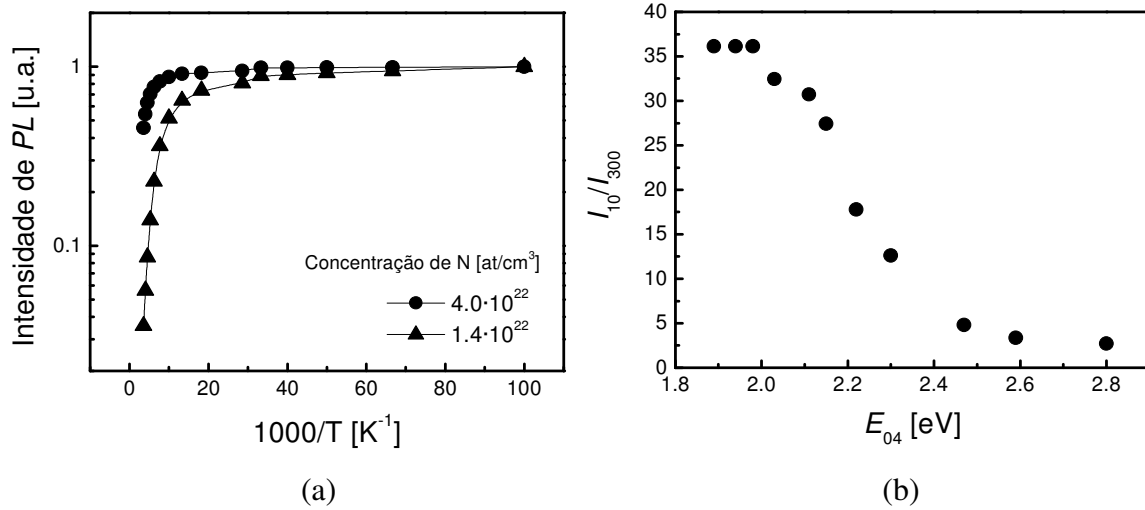


Figura 11. Dependência da intensidade de PL com a temperatura (entre 10 e 300 K) para duas amostras com diferentes concentrações de N (a), e relação de intensidades de PL a 10 e 300 K com o gap (b).

Dois mecanismos podem variar a I_{PL} do Nd^{3+} com a temperatura: uma diminuição na própria taxa de excitação dos íons Nd^{3+} a temperatura ambiente e/ou uma desexcitação não-radiativa que compete com a emissão radiativa. Para entender esses mecanismos, fizemos medidas de PL sob diferentes energias (ou comprimentos de onda) de excitação (PLE).

As medidas de PLE da Figura 12 estão representadas pela intensidade de luminescência para cada energia de excitação de um laser de Ar^+ CW (457, 467, 488, 501 e 514 nm) e comparadas com o coeficiente de absorção. A Figura 12 mostra que a I_{PL} segue o coeficiente de absorção da amostra (que depende diretamente de $[N]$). A intensidade está normalizada pela absorção da amostra para cada energia de excitação e pelo fluxo de fótons por unidade de tempo.

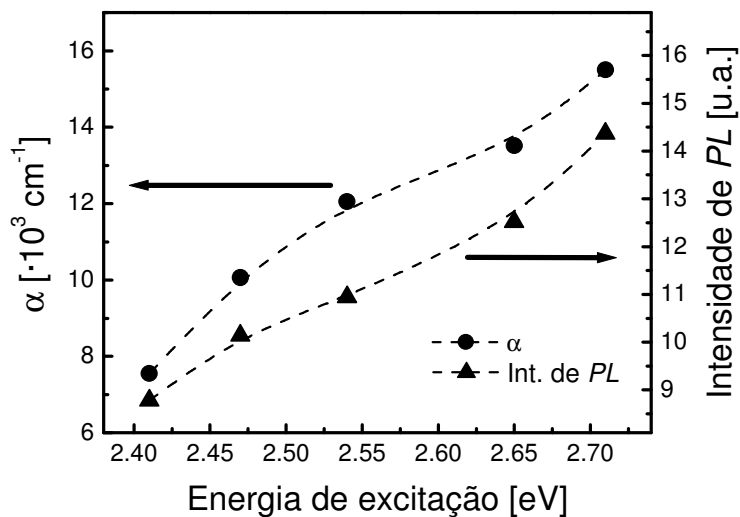


Figura 12. Intensidade de *PL* na emissão em 1100 nm em função da energia de excitação comparado com o coeficiente de absorção α .

De maneira geral, dois processos podem causar a excitação dos íons: excitação via matriz e absorção óptica ressonante. Os resultados apresentados na Figura 12 mostram que o processo de excitação dos íons é predominantemente através da matriz, mas também não anulam completamente um processo de absorção ressonante.

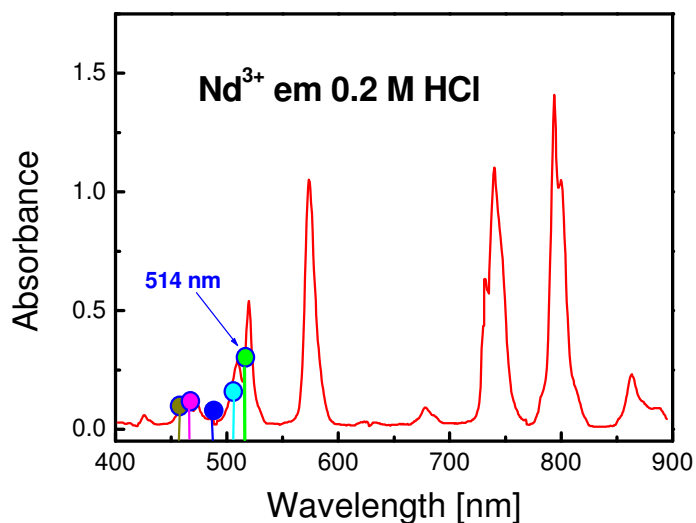


Figura 13. Espectro de absorção de íons Nd^{3+} em HCl. Figura retirada da referência 21.

O espectro da Figura 13 corresponde à absorção direta dos íons Nd^{3+} em HCl podendo ser considerados quase como "livres".²¹ Para as diferentes linhas do laser de Ar^+ utilizado, ocorre uma maior absorção no comprimento de onda de 514 nm (linha verde), mas este efeito não é detectado em nossas amostras.

No entanto, excitação dos íons através de absorção ressonante é verificada com medidas de *PLE* na faixa de 1.47 até 1.72 eV (entre ~850 e ~720 nm). A Figura 14 mostra o espectro de *PLE* obtido excitando a amostra com o laser de $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ a temperatura ambiente e com uma potência de ~50 mW. No espectro da Figura 14 temos duas bandas de transição centradas aproximadamente em 1.53 eV (~810 nm) e 1.66 eV (~745 nm), correspondentes as transições $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ e $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, respectivamente.⁹⁻¹¹ A baixa relação sinal-ruído do espectro de *PLE* sugere que o processo de transferência de energia por absorção óptica ressonante é menos eficiente que a excitação via matriz, embora estas sejam as bandas de absorção usadas normalmente nos lasers de Nd em outras matrizes sólidas, como por exemplo o YAG.¹⁵

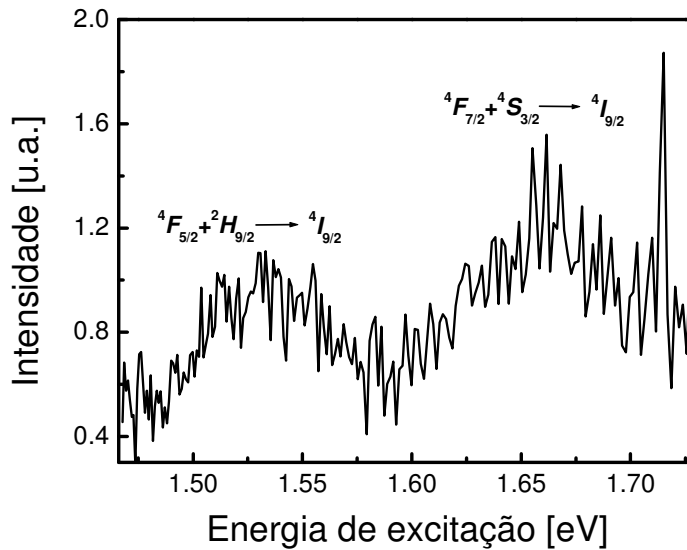


Figura 14. Espectro de *PLE* mostrando duas bandas de absorção centradas em 1.53 eV (~810 nm) e 1.66 eV (~745 nm). As transições são identificadas no gráfico.

Amostras com *gap* menor que ~2 eV são fracamente luminescentes. Amostras com valores de *gap* maiores que 2.2 eV apresentam um intenso sinal facilmente

detectável nas condições de medida descritas anteriormente. Para entender o mecanismo de excitação dos íons Nd^{3+} , fizemos medidas da intensidade de *PL* em função do *gap* das amostras, ver Figura 15. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente com a excitação da linha 457 nm do laser de Ar^+ CW e uma potência de ~100 mW. Os pontos da figura foram normalizados pela absorção das amostras para 457 nm (2.71 eV) e pela concentração de Nd.

Os pontos passam por um máximo em torno de 2.6 eV. Esse resultado pode implicar que o processo de transferência de energia da matriz amorfa aos íons é mais eficiente em amostras com valores de *gap* próximos de 2.6 eV. Para amostras com *gap* maior que 2.71 eV (equivalente aos 457 nm da linha do laser) a excitação começa a ser abaixo do *gap*. Sob excitação sub-*gap* o elétron e o buraco gerados pela absorção de luz se encontram inicialmente em estados localizados nas caudas de banda. Com baixa mobilidade, não podem se separar e recombinaem radiativamente, sendo essa a razão da alta eficiência de luminescência de $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ e $\text{a-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$.²

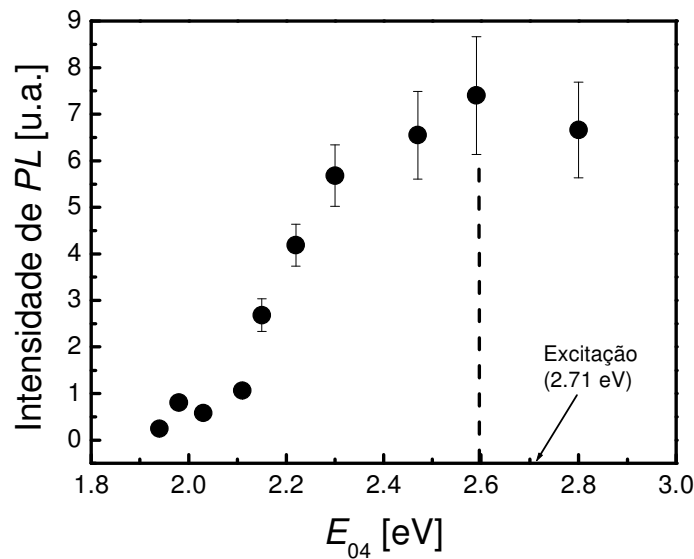


Figura 15. Dependência da eficiência da *PL* com o *gap* E_{04} . Ver que o máximo ocorre próximo de 2.6 eV.

Os resultados da Figura 15 sugerem um processo de transferência de energia provavelmente quase-ressonante da matriz amorfa para os íons Nd^{3+} . O valor próximo de 2.6 eV para o máximo dos pontos da Figura 15 é aproximadamente o dobro da transição

$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ (do estado fundamental ao primeiro estado do multiplete 4F). Em nossas amostras a luminescência correspondente a essa transição ocorre a 1.32 eV (935 nm). Isso implicaria que o mecanismo de excitação dos íons envolve um portador na borda de uma das bandas, recombina em um estado próximo à metade do *gap*, que corresponde às *dangling bonds* de Si.

Para entender melhor a influência da matriz no processo de transferência de energia, fizemos medidas de micro-PL na região visível. Na Figura 16 temos os espectros de micro-PL a 300 K da amostra 01L14b e de uma amostra preparada sem dopagem de Nd (a-SiN_x:H). As amostras foram excitadas a temperatura ambiente com a linha 488 nm do laser de Ar⁺ CW com uma potência de ~10 mW. As medidas foram realizadas pela Dr^a. Saule Aldabergenova num equipamento de análise de micro-Raman do Laboratório de Micro-caracterização do Departamento de Ciência de Materiais da Universidade Erlangen-Nuremberg com a colaboração do Prof. Horst Strunk.

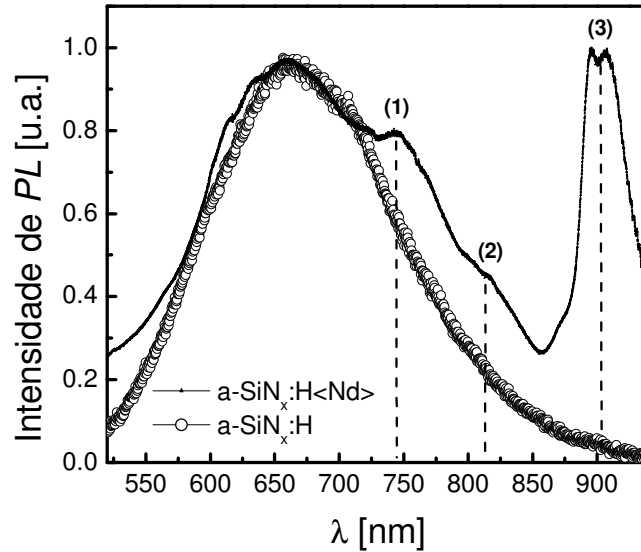


Figura 16. Espectros de PL na região visível da amostra 01L14b e de uma amostra sem dopagem de Nd. As linhas tracejadas roxas indicam as posições das transições no Nd³⁺.

O espectro da amostra com Nd mostra diferenças em ~750 nm (1), em ~815 nm (2) e em ~910 nm (3) em relação ao espectro da amostra sem dopagem de Nd. Essas diferenças se devem à emissão dos íons Nd³⁺ nesses comprimentos de onda. As emissões observadas em ~750, ~815 e ~915 nm correspondem as transições $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$,

$^4F_{5/2} + ^2S_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, respectivamente.⁹⁻¹¹. Na banda de emissão do a-SiN_x:H (entre 500 e 850 nm) existem vários picos de absorção do Nd³⁺. Uma recombinação de portadores cauda – cauda (das bandas de condução e de valência) é possível, mas a transferência de energia aos íons Nd³⁺ é insignificante se comparada com o processo de recombinação cauda-defeito.

A Figura 17 mostra o *temperature quenching* da *PL* intrínseca do a-SiN_x:H. A intensidade diminui num fator ~2 que corresponde a mesma proporção que a *PL* dos íons Nd³⁺ da amostra com ~4.10²² at/cm³ de N entre 10 e 300 K (ver Figura 11).

Quando o *gap* das amostras é grande, a probabilidade de desexcitação via emissão de múltiplos fônons diminui, reduzindo assim a supressão que a intensidade de luminescência experimenta com a temperatura.

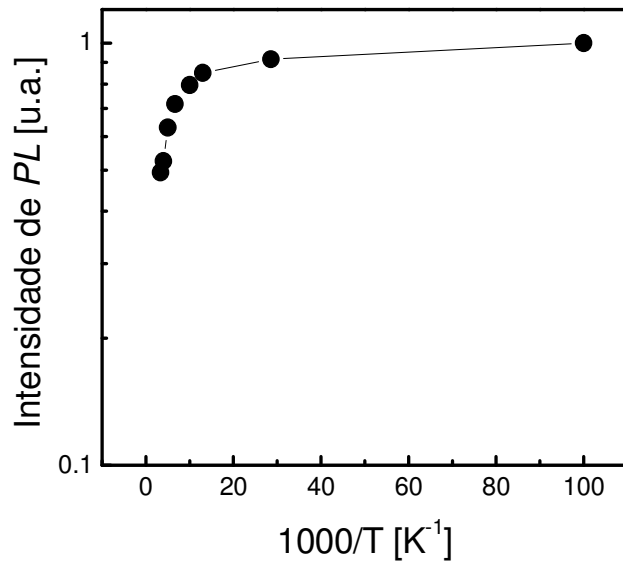


Figura 17. Dependência da *PL* intrínseca do a-SiN_x:H com a temperatura (entre 10 e 300 K). A linha é uma guia para os olhos.

Os resultados apresentados mostram um mecanismo dominante de excitação dos íons provavelmente devido a recombinações não-radiativas de portadores da cauda da banda de condução nas *dangling bonds* e outro, de segunda ordem, por absorção óptica ressonante.

4.3 Tratamento térmico

Como mencionado anteriormente, o estudo do material para fins fotônicos requer uma intensidade de luminescência otimizada e preferentemente com pouca sensibilidade à temperatura. A otimização da I_{PL} de uma amostra ocorre com: (a) aproximadamente $2 \cdot 10^{20}$ at/cm³ de Nd (Figura 10) e (b) com uma concentração de N que faz que o *gap* da amostra seja ~ 2.6 eV. Sabemos que o controle e a determinação da quantidade de N presente na amostra ajudam a acertar estes dois parâmetros. Por um lado, [N] permite sintonizar o *gap* da matriz amorfa com as transições do íon Nd³⁺ otimizando a eficiência na transferência de energia, e por outro, aumentando o *gap*, permite diminuir a probabilidade de desexcitação por emissão múltipla de fônons.

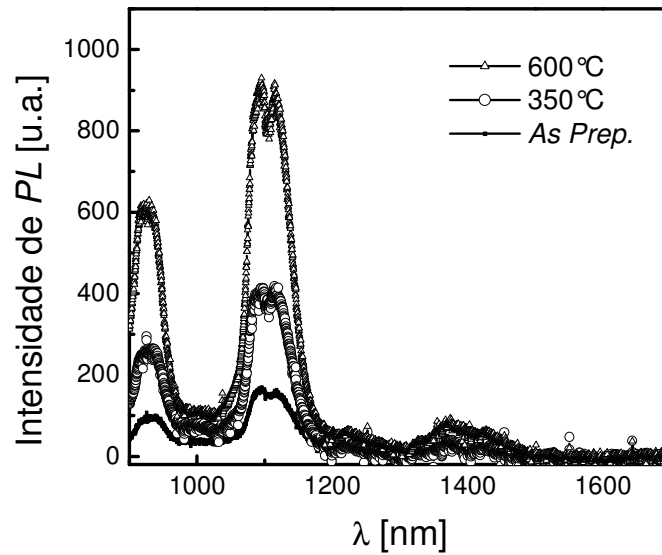


Figura 18. Espectros de *PL* no *NIR* a diferentes temperaturas de recozimento. O espectro *As Prep.* é da amostra sem tratamento térmico. As legendas 350 °C e 600 °C indicam as temperaturas de recozimento.

O processo de otimização da *PL* leva em conta um controle preciso da composição química das amostras porque as concentrações dos elementos dependem umas de outras, mas tratando termicamente (recozendo) as mesmas se pode atuar na estrutura e nos estados eletrônicos, melhorando ainda mais a intensidade da *PL*. Durante o recozimento é fornecida energia térmica à rede, permitindo que átomos tenham um

movimento em torno da sua posição de equilíbrio, ocupando a posição de mínimo local de energia, otimizando a rede e permitindo uma transferência de energia mais eficiente. A otimização da estrutura atua no entorno químico dos íons deixando ele mais favorável para as transições entre estados $4f$.

Na Figura 18 temos a variação típica da I_{PL} do Nd^{3+} com a temperatura de recozimento de uma amostra tratada termicamente. O espectro *As Prep.* (AP) corresponde à amostra sem tratamento térmico. Os espectros legendados de 350 e 650 são os correspondentes às amostras com recozimento a 350 e 650°C de maneira cumulativa, respectivamente.

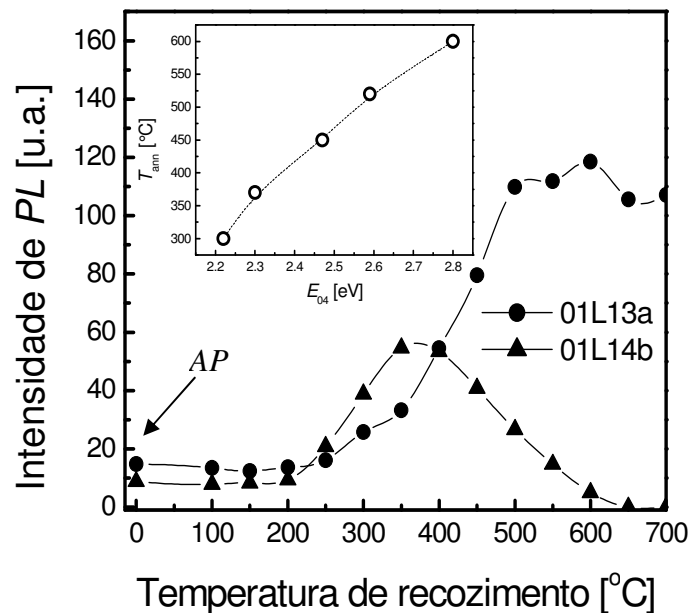


Figura 19. Curvas da I_{PL} com a temperatura de recozimento para duas amostras com diferente *gap* (01L13a: 2.8 eV e 01L14b: 2.3 eV). Inserido está o gráfico da temperatura que otimiza a PL (T_{ann}) com o *gap* das amostras.

A I_{PL} vai aumentando com a temperatura de recozimento até atingir um máximo na temperatura T_{ann} ; logo diminui para temperaturas maiores até não apresentar mais PL detectável pelo nosso equipamento. O aumento da intensidade de PL com o recozimento está determinado pela concentração de N nas amostras (ou pelo *gap*). Na Figura 19 temos um exemplo da variação da I_{PL} de duas amostras (01L14b: 2.3 eV e 01L13a: 2.8) com diferentes concentrações de N tratadas termicamente entre 150 e 700°C a intervalos de

50°C. A amostra 01L14b (com menor concentração de N) requer menor temperatura que a amostra 01L13a para ter a I_{PL} otimizada. Além disso, quando otimizada a sua intensidade aumenta em um fator 5 em relação a sua semelhante AP. A intensidade da amostra 01L13a aumenta em torno de uma ordem de grandeza. Esta temperatura T_{ann} (ver gráfico inserido na Figura 19) é dependente do *gap* das amostras. Segundo Shin¹⁷ *et al.* a temperatura que otimiza a I_{PL} do Er^{3+} em a-SiO_x:H se encontra entre 400 e 500°C independentemente da concentração de oxigênio. O motivo pode se dever às baixas concentrações de O nas suas amostras (entre 0.3 e 1.3 at.%) quando comparadas com as concentrações de N nas nossas (até da ordem de 50 at.%).

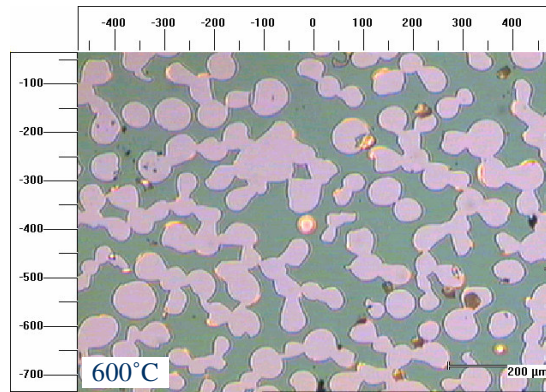


Figura 20. Imagem de microscopia óptica mostrando aparecimento de crateras devido à efusão de hidrogênio e nitrogênio na amostra 01L13a tratada a 600°C.

A Figura 20 mostra uma imagem de microscopia óptica na amostra 01L13a tratada a 600°C. A imagem revela o aparecimento de crateras devido à efusão de hidrogênio, eventualmente nitrogênio²²⁻²⁴ ou inclusive argônio. Essa amostra, embora com a estrutura deteriorada pelas crateras, possui uma I_{PL} quase uma ordem de grandeza maior do que a mesma amostra sem recozimento. A efusão de hidrogênio, normalmente proveniente das ligações Si-H²⁵ e N-H⁵ aumenta a densidade de *dangling bonds* e, em consequência, a densidade de centros de recombinação não-radiativa.²⁶ Por um lado, a efusão de hidrogênio deixa *dangling bonds* no material, mas por outro o re-arranjo dos átomos durante o recozimento repara tais defeitos. No processo de recozimento existe um mecanismo de otimização da rede e da densidade de defeitos. Shin *et al.*¹⁷ propõem a

existência de um processo de competição entre a remoção de defeitos e a efusão de hidrogênio quando a temperatura de recozimento aumenta. Esta idéia está de acordo com o processo de transferência de energia via defeitos observado em nossas amostras. No entanto, medidas de *FTIR* em nossas amostras mostram que não existe uma variação marcada na quantidade de H ligado ao Si e ao N, ver Figura 21. As crateras da Figura 20 podem se dever à efusão de Ar e H não ligado. Das medidas de *FTIR* podemos dizer que a variação da intensidade de *PL* é devida principalmente ao rearranjo estrutural da rede otimizando a vizinhança dos íons.

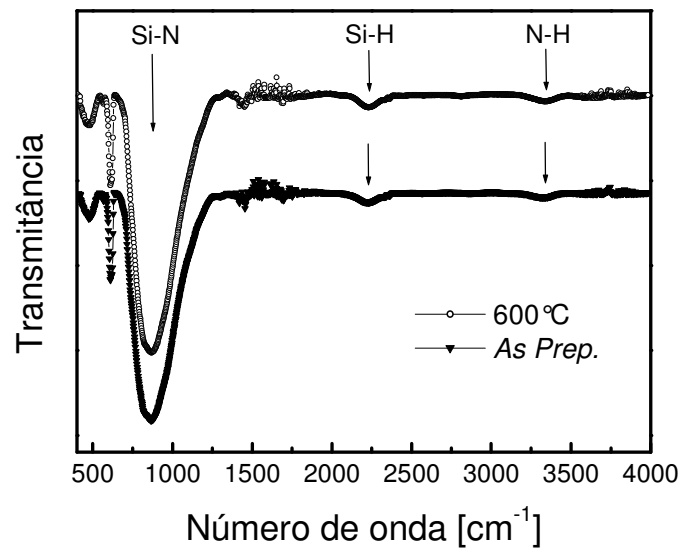


Figura 21. Espectros de *FTIR* de uma amostra sem (*AP*) e com recozimento a 600°C.

Estes resultados da quase invariância da quantidade de H nas amostras recozidas até as temperaturas que otimizam a I_{PL} não excluem a possibilidade que, para temperaturas mais elevadas, as ligações Si-H e N-H possam ser quebradas aumentando a densidade de *dangling bonds*. Este pode ser um dos motivos pelo qual a I_{PL} diminui para temperaturas de recozimento maiores que T_{ann} .

Durante o recozimento podem ocorrer também mudanças de fase nas amostras. Elas podem apresentar formação de nano-cristais.²⁷ Para detectar estas estruturas na matriz amorfa, fizemos medidas de micro-Raman na amostra 01L13a *AP* e tratada termicamente a diferentes temperaturas (ver Figura 22), não observando mudança alguma

nos espectros na largura dos picos, nem na posição. No entanto, isso não exclui a possibilidade de existência de nano-cristais de dimensões da ordem de poucos nm.²⁷

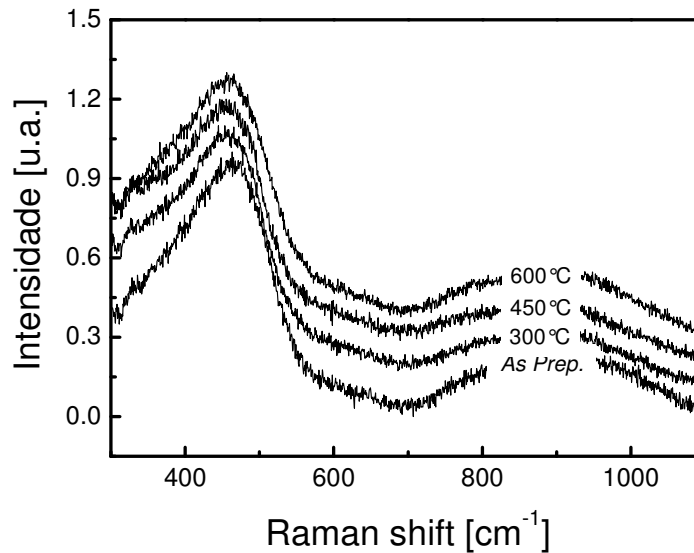


Figura 22. Espectros Raman da amostra 01L13a *AP* e tratada termicamente a 300, 450 e 600°C. Não aparecem mudanças entre os espectros às diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Uma técnica mais adequada para a detecção de nano-estruturas como neste caso é a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*HRTEM*). Através desta técnica podemos ter imagens com resolução atômica.

Fizemos medidas de *HRTEM* em amostras *AP* e tratadas termicamente até 650°C segundo mostra a Tabela 2. As amostras observadas foram preparadas na geometria *cross section* de acordo à técnica descrita no capítulo anterior de técnicas experimentais.

Tabela 2. Detalhe das amostras analisadas por *HRTEM*.

Amostra	Temperaturas de recozimento
01L13a	<i>AP</i> , 300, 450 e 600
01L14b	<i>AP</i> , 200, 300, 350, 400, 450, 500 e 650
03g01	<i>AP</i> , 350, 400, 450, 500, 550 e 600
03g08	<i>AP</i> , 300, 400, 450, 500, 550 e 600

As amostras foram analisadas no laboratório de microcaracterização do Departamento de Ciência de Materiais da Universidade de Erlangen-Nuremberg, com a colaboração do Prof. Horst Strunk e a Dr.^a Saule Aldabergenova e no laboratório de

microscopia eletrônica (LME) do LNLS, com a colaboração do Prof. Daniel Ugarte e do Dr. Jefferson Bettini. Nas amostras analisadas no LME detectamos somente mudanças estruturais na amostra 01L14b tratada a 650°C. No resto das amostras não detectamos a presença de nano-estruturas e até agora, somente o filme amorfo foi observado.

Na Figura 23, obtida no LME, temos as imagens *TEM* da amostra 01L14b tratada a 650°C: (a) matriz amorfa com uma baixa densidade de estruturas distribuídas aleatoriamente e (b) imagem de alta resolução de uma das estruturas mostrando um nano-cristal de ~7 nm de diâmetro.

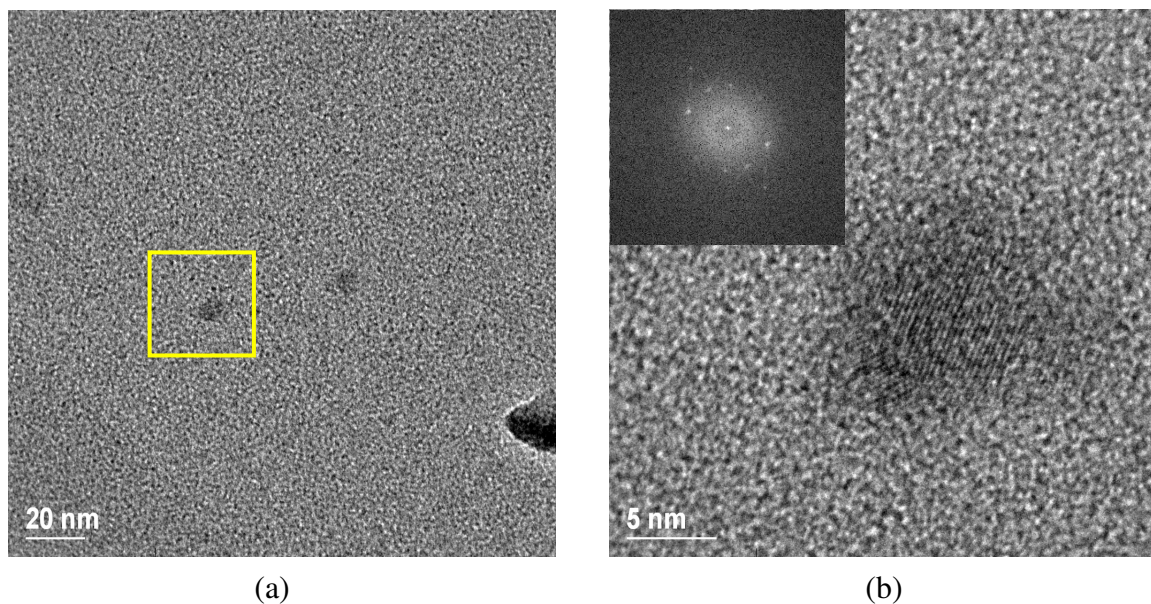


Figura 23. Imagens *TEM* da amostra 01L14b tratada a 650°C (a) mostrando a matriz amorfa com algumas estruturas distribuídas aleatoriamente e (b) imagem de alta resolução de uma das estruturas mostrando um nano-cristal de ~7 nm de diâmetro.

A natureza química do cristal da Figura 23 (b) pode ser Si ou Si_3N_4 . Uma análise da imagem mostra que a distância entre os planos é 3.2 Å. Essa distância está próxima dos 3.1 Å na direção $\langle 111 \rangle$ do Si cristalino (c-Si). Também, existe a possibilidade dos cristalitos serem de Si_3N_4 , a distância entre planos na direção $\langle 200 \rangle$ é 3.3 Å (ver os detalhes cristalográficos do Si e do Si_3N_4 no Apêndice).

O resultado da Figura 23 mostra que a presença dos cristalitos é detectável por *HRTEM* na amostra 01L14b somente quando não existe mais *PL* detectável. Nas outras

amostras listadas na Tabela 2 somente o filme amorfo é observado. Isto permite ver que o processo de excitação dos íons não é incrementado devido a mudanças estruturais no material amorfo.

4.4 Mecanismos de transferência de energia. Excitação do Nd^{3+} em $\text{a-SiN}_x\text{:H}$.

O Er^{3+} em silício amorfo hidrogenado (a-Si:H<Er>) foi considerado como ponto de partida para o estudo de nosso material. Para o a-Si:H<Er> , por ter grande potencialidade na sua aplicação no campo das telecomunicações,^{28,29} existem abundantes estudos de otimização de PL ,³⁰⁻³⁴ desenvolvimento de dispositivos opto-eletrônicos³⁵⁻³⁹ e modelos que tentam explicar os mecanismos de excitação⁴⁰⁻⁴⁸; no entanto, estes últimos continuam sendo alvo de certa controvérsia. Estes resultados e modelos propostos para o a-Si:H<Er> foram utilizados também como guia para entender e explicar os resultados encontrados para o $\text{a-SiN}_x\text{:H<Nd>}$.

Para entender melhor o mecanismo de transferência de energia aos íons Nd e a influência que a matriz pode ter neste processo, consideramos dois modelos de excitação propostos para o a-Si:H<Er> .

(i) **Modelo DRAE.** Fuhs *et al.*,⁴¹ Yassievich, Bresler e Gusev^{49,50} propuseram o processo *DRAE* (*Defect-Related Auger Excitation*) como a principal via de excitação do Er^{3+} em a-Si:H . O modelo descreve uma recombinação não-radiativa de um par elétron-buraco numa *dangling bond* que transfere a energia para o Er^{3+} através de um processo *Auger*. Na Figura 24 mostramos esquematicamente o diagrama configuracional associado ao mecanismo *DRAE*. No processo descrito na Figura 24 $\Delta_{ff'}$ é a energia de excitação da transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (0.8 eV) do íon Er^{3+} e ε_{ac} é a energia de ativação do processo *DRAE*. Este processo está associado à captura de um elétron da cauda de banda de condução por um defeito neutro D^0 transformando ele em D^- . Estes defeitos são associados a *dangling bonds* (*DB*), que podem existir em diferentes estados carregados ou neutros (D^+ , D^0 e D^-). É assumido pelo modelo que, em equilíbrio, praticamente todos os defeitos estão no estado D^- . Ele supõe também que os defeitos estão próximos dos íons Er opticamente ativos. Quando o par elétron-buraco é gerado pela absorção de

luz, ele recombina predominantemente não-radiativamente via *DB*. A captura de buracos por centros D^- , transformando-os em D^0 , é seguida pela captura de elétrons da cauda de banda de condução. Ocorre uma excitação efetiva e quase-ressonante dos elétrons $4f$ pela captura de um elétron num centro D^0 através de um processo *Auger*. Este mecanismo é supostamente próximo à ressonância, devido a energia do processo $D^0 + e \rightarrow D^-$ (entre 0.8 e 0.9 eV) está próxima da energia da transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (0.8 eV).

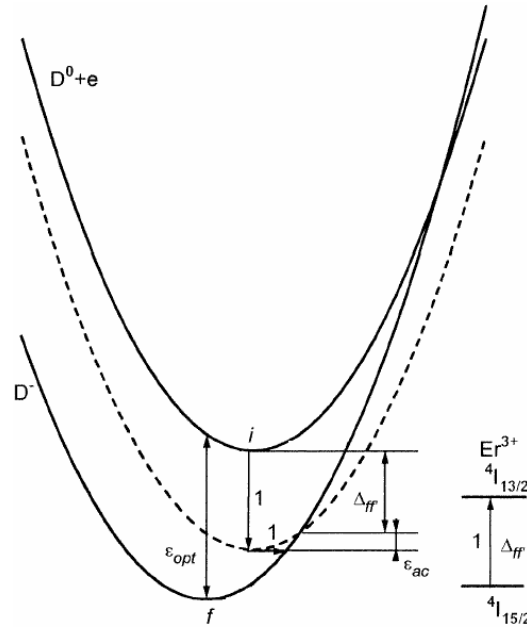


Figura 24. Diagrama configuracional para transição $D^0 + e \rightarrow D^-$. i e f são os estado inicial e final. A curva tracejada corresponde ao potencial adiabático para o estado virtual; $\Delta_{ff'}$ é a energia de excitação da transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} ; ϵ_{ac} é a energia de ativação do processo *DRAE*.

O mecanismo representado na Figura 24 segue a seguinte seqüência: (ϵ_{opt}) captura radiativa e (1) a transição não-radiativa *DRAE*. O diagrama representa os potenciais adiabáticos correspondentes ao estado inicial ($i, D^0 + e$) e ao final (f, D^-) do sistema de um elétron e um defeito D , levando em conta a interação elétron-fônon (vibrações locais do defeito). Os estados f do Er^{3+} são também mostrados. A curva tracejada indica o

potencial adiabático para o estado intermédio (virtual) do processo *DRAE* quando o elétron capturado pelo defeito excita o íon de Er.

O modelo *DRAE* está baseado em algumas considerações fundamentais. O processo *Auger* está relacionado a uma interação de Coulomb entre o elétron da cauda de banda de condução que recombina na *dangling bond* e o elétron no estado fundamental $^4I_{15/2}$ do Er^{3+} que é excitado até o estado $^4I_{13/2}$. Somente quando a distância entre os íons e as *DB* for pequena a interação entre esses elétrons terá efeito. Outra condição do modelo é que deve existir um *temperature quenching* da *PL* do Er similar à dos defeitos; isto porque o *temperature quenching* do Er pode ser satisfatoriamente descrito através da competição entre o processo de excitação *DRAE* e a recombinação não-radiativa via emissão múltipla de fônons nos defeitos.

(ii) **Mecanismo de Förster.** O segundo modelo proposto para a excitação do Er em a-Si:H é a transferência de energia estritamente ressonante por dipolo elétrico, originalmente proposto por Förster^{42,51} para a interação de moléculas em gases e líquidos. O mecanismo foi utilizado também para transferência de energia na fotossíntese⁵² e entre estruturas quânticas semicondutoras e matrizes orgânicas.^{53,54} Em a-Si:H dopado com terras raras este mecanismo é parecido com uma transferência ressonante *Auger* eficiente para longas distâncias (até 50 Å), de acordo a Kühne *et al.*⁴⁸ O momento de dipolo requerido na matriz de a-Si:H é proporcionado pelo par elétron – buraco gerado na absorção de luz. Em contraste com o *DRAE*, onde o excesso na energia de recombinação é atribuído a vibrações locais da rede, a ressonância é necessária no mecanismo de Förster, o que diminui evidentemente a janela energética na eficiência da excitação. No entanto, este mecanismo não requer proximidade entre os íons Er^{3+} e as *DB*. Estas considerações implicam não somente transições que envolvem defeitos, mas também que processos de recombinação entre estados de cauda profundamente localizados podem ser importantes na excitação dos íons Er^{3+} .

(iii) **Excitação direta.** Adicionamos aos anteriores dois modelos descritos a possibilidade de excitação direta dos íons por absorção ressonante do bombeio óptico. Levamos em consideração as varias transições possíveis entre o estado fundamental e estados excitados dos íons.

(iv) **Nano-cristais de Si.** Uma outra possibilidade que foi proposta para o a-Si:H<Er> é a excitação dos íons na transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ pela desexcitação de nano-cristais de Si.⁵⁵⁻⁵⁸ É conhecido na literatura que os nc-Si possuem uma banda de emissão em torno de 850-1000 nm,^{55,56} que coincide com transições eletrônicas do Nd³⁺. No entanto, foi verificado no a-SiN_x:H<Nd> que quando detectada a presença das nano-estruturas a *PL* dos íons Nd³⁺ é fortemente reduzida.

Para discutir os limites de aplicabilidade de cada um destes modelos no caso do a-SiN_x:H<Nd> resumimos os resultados encontrados em nossos experimentos:

- a) Não foram observadas diferenças significativas na eficiência de *PL* do Nd³⁺ em função da energia do fóton de excitação.
- b) A intensidade de *PL* acompanha o coeficiente de absorção.
- c) A I_{PL} depende do *gap* da amostra passando por um máximo situado em torno de 2.6 eV. Isso sugere a transferência de energia aos íons Nd³⁺ principalmente através da matriz amorfa.
- d) O *temperature quenching* da *PL* otimizada do Nd³⁺ é similar a da *PL* intrínseca da matriz.
- e) O tratamento térmico das amostras aumenta a I_{PL} . A temperatura que otimiza a I_{PL} depende do *gap* das amostras, chegando até valores de ~600°C para amostras com *gap* próximo de 3 eV.

Dos resultados resumidos anteriormente, os três primeiros pontos concordam satisfatoriamente com o mecanismo proposto pelo modelo *DRAE* para explicar a emissão dos íons Nd³⁺. A excitação ocorre através da matriz e por existir um máximo na eficiência da *PL* para 2.6 eV, que corresponde aproximadamente ao dobro da transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$, o modelo pode explicar o comportamento da I_{PL} com o *gap*. No modelo *DRAE*, a distância entre os íons e os defeitos é importante. Para distâncias maiores do que 50 Å o processo é pouco provável.⁴⁸ Em nossas amostras, a concentração de Nd é da ordem de 10²⁰ cm⁻³ que normalmente é da mesma ordem de grandeza que a densidade de defeitos⁴⁰ do a-SiN_x:H preparado por *sputtering*, assim a proximidade entre Nd e defeitos é provável. O papel da densidade de defeitos no modelo *DRAE* é fundamental. Um excesso de defeitos provoca uma diminuição na *PL* dos íons. Neste contexto, os estudos de tratamento térmico em nossas amostras revelam um máximo na I_{PL} para determinadas

temperaturas de recozimento T_{ann} que depende diretamente do *gap*. O modelo não está em desacordo com um incremento da I_{PL} com a temperatura de recozimento sempre que a densidade de *DB* permaneça constante, que é o que acontece em nossas amostras. Para temperaturas de recozimento mais elevadas, possivelmente exista uma quase total efusão de hidrogênio atômico da rede, fazendo com que o número de *dangling bonds* tenha ultrapassado certo limite, tendo um excesso deles. Estas considerações permitem manter o *DRAE* como o principal mecanismo de transferência de energia responsável pela emissão no *NIR*.

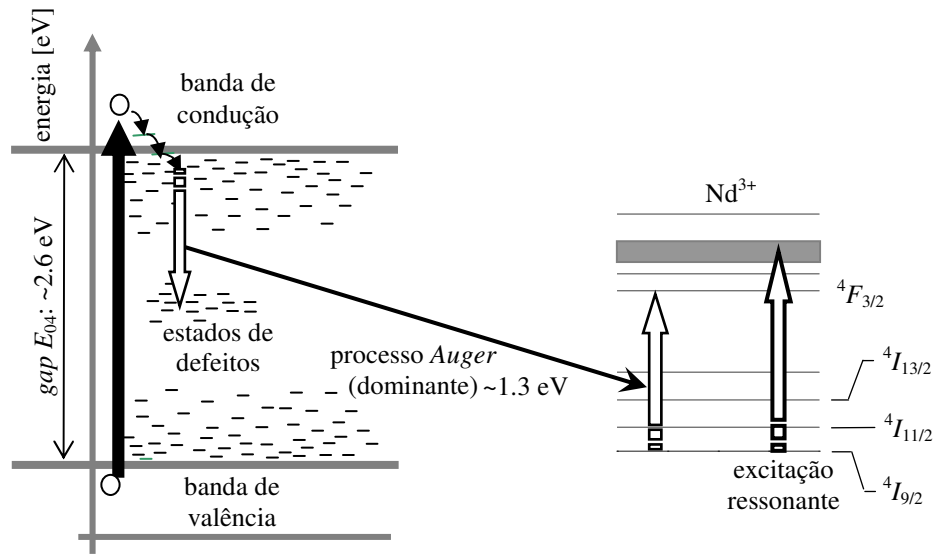


Figura 25. Esquema do mecanismo de transferência de energia do a-SiN_x:H aos íons Nd³⁺ por um processo não-radiativo Auger de acordo ao modelo *DRAE*,⁵⁰ e por uma excitação ressonante sintonizada com estados excitados dos íons.

O modelo de Förster parece não ser adequado no caso do a-SiN_x:H<Nd>. Este modelo exige uma transferência de energia estritamente ressonante que não foi observada em nossas amostras. A eficiência da *PL* que passa por um máximo próximo de 2.6 eV, mas descrevendo uma banda de pelo menos 0.4 eV de largura.

O diagrama da Figura 25 mostra esquematicamente o modelo que propomos para o caso do a-SiN_x:H<Nd>.⁵⁹ Neste material temos uma combinação do *DRAE*, como sendo o processo dominante e de absorção óptica ressonante, mas com características de segunda ordem.

4.5 Medidas na geometria de guia de onda

Medimos a emissão do $a\text{-SiN}_x\text{:H<Nd>}$ na geometria de guia de onda planar. Estas medidas foram realizadas na amostra 03f27 ($[N]=1\cdot 10^{-3}$ at/cm³ e $[Nd]=3.7\cdot 10^{20}$ at/cm³) que foi preparada com uma composição e recozimento que otimiza a *PL*. Um filme fino de aproximadamente 1.5 μm de espessura foi depositado sobre um substrato de Si <100> de 89 μm de espessura. Para garantir confinamento da luz emitida pelos íons por diferença de índice de refração ($n_{\text{filme}} = 1.9$) o substrato ($n_{\text{Si}} = 3.59$) foi previamente oxidado ($n_{\text{SiO}_2} = 1.4$) termicamente a 1150°C por um fluxo de 3 L/min de oxigênio saturado em água durante 90 min. A camada de SiO₂ térmica obtida foi de aproximadamente 0.5 μm .

Uma amostra quadrada de aproximadamente 1 cm de lado foi montada no criostato após ter sido clivada nos quatro lados. Como mencionamos anteriormente, os extremos opostos obtidos por clivagem são perfeitamente planos e paralelos, se comportando como superfícies especulares.

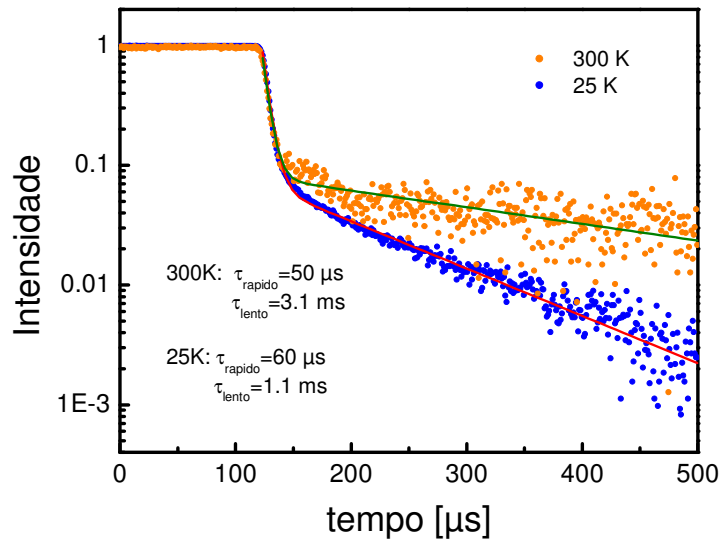


Figura 26. Curva de decaimento da *PL* mostrando dois regimes: rápido, caracterizado por um tempo de vida da ordem de 50-60 μs e outro lento, com um tempo de vida da ordem de ms. O regime rápido é quase independente da temperatura. O regime lento triplica entre 25 e 300 K.

Medimos o tempo de vida pela técnica *TRRS*. As medidas foram realizadas entre 25 e 300 K excitando a amostra ao longo de uma linha com uma densidade de potência de

0.8 até 8 kW/cm² usando todas as linhas de emissão do laser de Ar⁺ (modo *multiline*). As curvas de decaimento da Figura 26 foram obtidas com uma densidade de potência de excitação de 8 kW/cm² às temperaturas de 25 e 300 K. Na figura vemos que não é possível realizar um ajuste dos dados obtidos considerando somente um tempo de vida e que dois regimes de decaimento exponencial aparecem correspondendo a dois tempos de vida: um deles rápido, da ordem de 50-60 μs e outro lento, da ordem de alguns ms. O tempo de vida rápido é praticamente independente da temperatura, apresentando uma variação de 10 μs entre 25 e 300 K. Este valor está considerado dentro do erro da medida. O regime lento apresenta uma variação de aproximadamente um fator 3 na mesma faixa de temperatura.

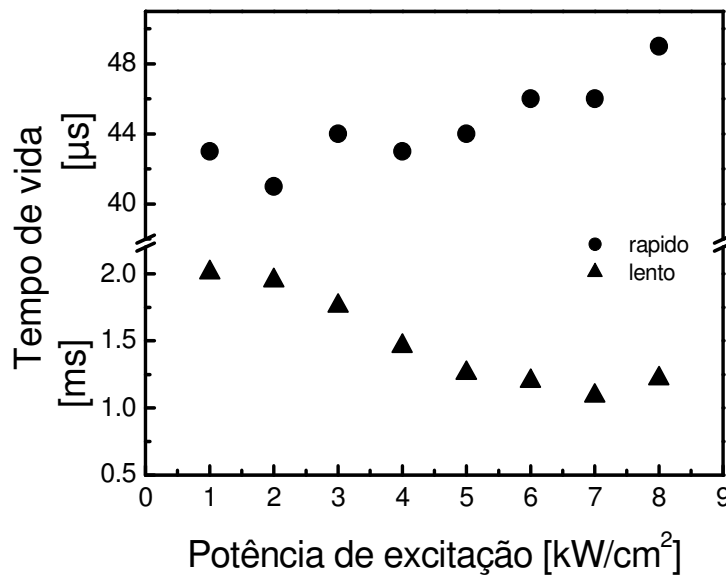


Figura 27. Medidas dos tempos de vida rápido e lento excitando a amostra com diferentes densidades de potência.

A Figura 27 mostra o comportamento dos dois regimes do tempo de vida com diferentes densidades de potência de excitação. Os dois tempos de vida se comportam de maneira quase constante até aproximadamente 3 kW/cm². Para as maiores potências utilizadas eles tem um comportamento exatamente contrário.

Em geral, o tempo de vida τ da luminescência é uma combinação dos tempos de vida radiativo τ_r e não-radiativo τ_{nr} : $1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr}$.

Das Figuras 26 e 27 vemos que o tempo de vida rápido não depende da temperatura nem da potência de excitação. Isso indica que ele não está limitado por processos não-radiativos. Quando a temperatura ou a intensidade de excitação aumenta, o tempo de vida não-radiativo diminui devido ao começo de processos assistidos por fônons. Um decaimento rápido independente da temperatura foi encontrado para o Er^{3+} em *SIPOS* (*Semi-Insulating Polycrystalline and Amorphous Si*)⁶⁰ e em $\text{a-SiO}_x\text{:H}$.⁶¹ Uma emissão que diminui pouco com a temperatura como a encontrada em nosso material e um tempo de vida rápido independente da temperatura são indicações que a probabilidade de decaimento radiativo dos íons Nd^{3+} excitados deve ser próxima da unidade.⁶² O processo que reduz a densidade de íons Nd excitados deve ocorrer antes da transferência de energia da recombinação dos pares elétron – buraco na matriz. Uma vez excitados, os íons eles irão recombinar radiativamente.

No decaimento lento, o tempo de vida aumenta em lugar de diminuir quando a temperatura aumenta. Isto indica que o processo que diminui o tempo de vida desaparece quando a temperatura aumenta. O tempo de vida também diminui quando a intensidade de excitação aumenta. Esta diminuição é característica no começo da emissão estimulada. Quando a excitação aumenta, o processo estimulado força o decaimento de mais de um átomo por átomo excitado, e como consequência o tempo de vida decresce. Este começo ocorre em intensidades de excitação duas ordens de grandeza abaixo que o observado em a-Si:H<Er> .⁶³ O comportamento do tempo de vida lento é interpretado como uma evidência de emissão estimulada em $\text{a-SiN}_x\text{:H<Nd>}$ a baixas temperaturas e altas intensidades de excitação.

A Figura 28 mostra uma mudança da inclinação no comportamento dos pontos quando a intensidade de excitação atinge um valor próximo de 5 kW/cm^2 . Isso implica que sob excitações acima desse valor, o processo de emissão estimulada começa a ser importante. Esse comportamento é típico nos materiais com ganho próximos do limiar de emissão laser. Inserido na Figura 28 temos um esquema do comportamento da intensidade de emissão com a excitação de um laser semiconductor.⁶⁴ Nessa mesma figura aparece uma mudança na inclinação no valor J_{th} , correspondente ao ponto em que o ganho iguala as perdas.

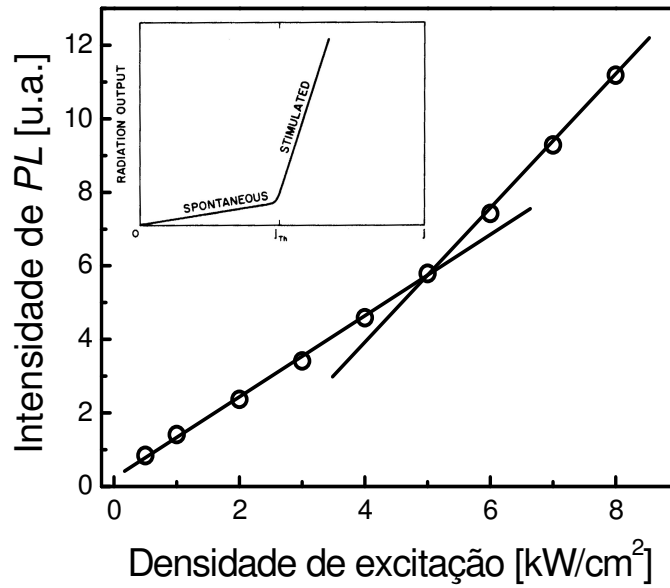


Figura 28. Dependência da I_{PL} na geometria de guia de onda planar com a potência de excitação. Notar a mudança na inclinação no valor próximo de 5 kW/cm². Inserido na figura um esquema da emissão de um laser semiconductor com a excitação. Esquema retirado da referência 64.

Para que um material possa apresentar emissão estimulada, nele deve existir ganho. Para determinar ganho em nosso material, considerando que o acoplamento de um laser no filme fino colocado geralmente dentro do criostato é praticamente inviável, utilizamos o método da fenda variável (VSL) descrito no capítulo de técnicas experimentais. Este método foi utilizado por Pavesi *et al.*⁶⁵ para determinar ganho em nano-cristais de silício, no entanto, os resultados foram questionados quanto a aplicabilidade do método e algumas correções foram propostas para contornar a inconveniência.⁶⁶

A Figura 29 mostra uma medida de ASE considerando a correção da não homogeneidade da intensidade de excitação nos primeiros pontos devido ao efeito de difração da luz na borda do anteparo. O valor encontrado para o ganho é 174 cm⁻¹. Nessa temperatura o substrato de silício utilizado possui uma intensa e estreita emissão em ~1128 nm⁶⁷⁻⁷¹ e o sinal detectado é na verdade uma superposição da PL do Nd³⁺ e do substrato de Si. No entanto, o valor de ganho encontrado é atribuído ao Nd³⁺ porque o silício é um semiconductor de *gap* indireto e conhecido como ineficiente emissor de luz. Medidas de ganho para diferentes temperaturas e potências de excitação estão

apresentadas nas Figura 30. Na figura (a) vemos que somente para temperaturas abaixo de 150 K (considerando a barra de erro) o ganho supera as perdas. Nesta temperatura começa a ser importante o efeito da des-excitação não-radiativa que limita o ganho.

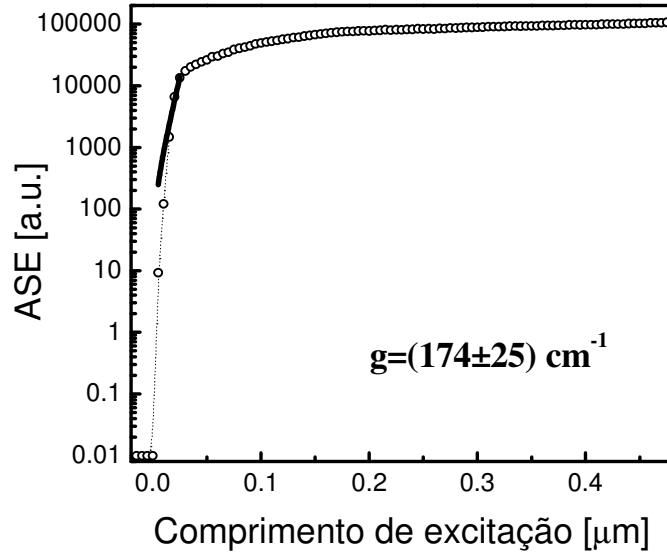


Figura 29. Medida de ASE na geometria de guia de onda em função do comprimento de excitação a 10 K e sob uma excitação de 8 kW/cm^2 de intensidade.

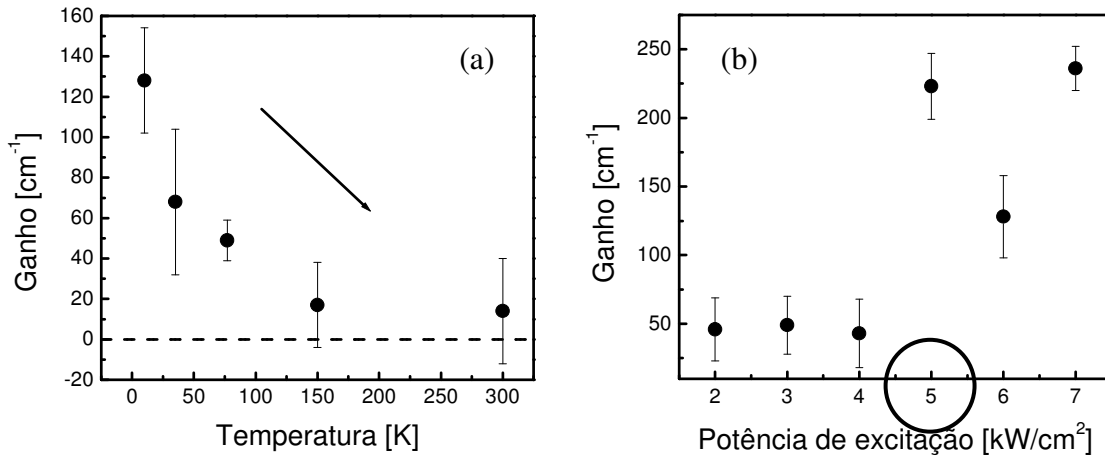


Figura 30. Comportamento do ganho com a (a) temperatura e (b) com a intensidade de excitação. Notar que o ganho é $>50 \text{ cm}^{-1}$ somente a baixas temperaturas e com densidades de potência de excitação maiores ou iguais que 5 kW/cm^2 .

A Figura 30 (b) mostra que para densidades de potência de excitação maiores ou iguais a 5 kW/cm^2 o ganho é maior que 100 cm^{-1} . É justamente a partir deste valor de

potência de excitação que a derivada da intensidade de *PL* muda, ver Figura 28. Este comportamento se parece aos dos lasers logo antes do ganho superar as perdas. Podemos pensar então que nossa amostra nestas condições geométricas e de excitação se comporta como um material próximo do limiar da emissão laser.

As medidas de *PL* excitando a amostra na geometria de guia de onda sob excitação ressonante dos íons Nd^{3+} a ~ 810 nm (diferentemente das outras medidas excitando através da matriz) está na Figura 31. A medida foi realizada a 2 K e com 100 mW de um laser de $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$. O experimento foi realizado para estudar a *PL* sob condições de excitação similares as do laser de Nd^{3+} em YAG.

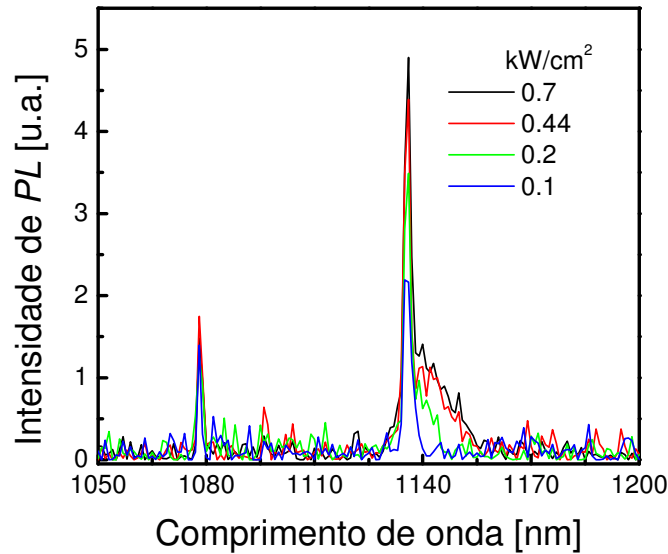


Figura 31. *PL* do $\text{a-SiN}_x\text{:H<Nd>}$ na geometria de guia de onda planar sob excitação ressonante a 810 nm com diferentes intensidades de excitação.

Os picos que aparecem na Figura 31 não são devidos ao estreitamento da emissão do Nd^{3+} na transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ nem a efeitos de modos de cavidade no guia de onda, eles correspondem à emissão radiativa do substrato de silício assistida por fônons que é muito mais intensa que a *PL* dos íons Nd^{3+} . Embora a concentração da amostra esteja otimizada e a temperatura ajude ao processo de des-excitação por emissão estimulada, os resultados mostram que no caso de filmes finos de $\text{a-SiN}_x\text{:H<Nd>}$ a excitação num dispositivo deveria de se realizar necessariamente via matriz.

Referências

- ¹ F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo & M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry* (John Wiley & Sons., New York, 1999).
- ² R. Carius, K. Jahn, W. Siebert & W. Fuhs, *J. Lumin.* **31** (1984) 354.
- ³ G. Austin, W. A. Jackson, T. M. Searle, P. K. Bhat & R. A. Gibson, *Phil. Mag. B* **52** (1985) 271.
- ⁴ H. Kurata, M. Hirose & Y. Osaka, *Jap. J. Appl. Phys.* **20** (1981) L811.
- ⁵ R. Kärcher, L. Ley & R. L. Johnson, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 1896.
- ⁶ R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures, Vol. 1* (Interscience: J. Wiley, New York, 1963).
- ⁷ P. Aldebert & J. P. Traverse, *Mat. Res. Bull.* **14** (1979) 303.
- ⁸ D. C. Koningsberger & R. Prins, *X-Ray Absorption – Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES* (John Wiley & Sons., New York, 1988).
- ⁹ G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (Interscience Publishers, New York, 1968).
- ¹⁰ R. Reisfeld & Ch. K. Jørgensen, *Lasers and Excited States of Rare Earths* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1977).
- ¹¹ S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds* (Academic Press, New York, 1978).
- ¹² C. T. M. Ribeiro, M. Siu Li & A. R. Zanatta, *J. App. Phys.* **96** (2004) 1068.
- ¹³ S. Seo, M. Kim & J. Shin, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 2778.
- ¹⁴ H. M. Crosswhite, H. Crosswhite, F. W. Kaseta & R. Sarup, *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 1981.
- ¹⁵ M. J. Weber, *Handbook of Lasers* (CRC Press, Boca Raton, 2001).
- ¹⁶ K. Takahei, A. Taguchi, H. Nakagome, K. Uwai & P. S. Whitney, *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 4941.
- ¹⁷ P. N. Favenec, H. L'Haridon, M. Salvi, D. Moutonnet & Y. Le Guillou, *Electron. Lett.* **25** (1989) 718.
- ¹⁸ J. H. Shin, R. Serna, G. N. van den Hoven, A. Polman, W. G. J. H. M. van Sark & A. M. Vredenberg, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 997.
- ¹⁹ A. R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 1395.
- ²⁰ L. R. Tessler & D. Biggemann, *Mater. Sci. Eng. B* **105** (2003) 165.

-
- ²¹ H. D. Jiang, J. Y. Wang, H. J. Zhang, X. B. Hu & H. Liu, J. Appl. Phys. **92** (2002) 3647.
- ²² A. R. Zanatta & L. A. O. Nunes, J. Non-Cryst. Solids **227** (1998) 389.
- ²³ A. A. Andreev, V. G. Golubev, A. V. Medvedev, A. B. Pevtsov & V. B. Voronkov, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **507** (1998) 297.
- ²⁴ J. Kakalios, R. A. Street & W. B. Jackson, Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 1037.
- ²⁵ R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).
- ²⁶ M. Stutzmann, Phil. Mag. B **60** (1989) 531.
- ²⁷ S. B. Aldabergenova, H. P. Strunk, P. C. Taylor & A. A. Andreev, J. Appl. Phys. **90** (2001) 2773.
- ²⁸ E. Desurvire, J. R. Simpson & P. C. Becker, Opt. Lett. **12** (1987) 888.
- ²⁹ E. Desurvire, *Erbium-Doped Fiber Amplifiers* (John Wiley and Sons, New York, 1994).
- ³⁰ P. N. Favennec, H. L'Haridon, D. Moutonnet, M. Salvi & M. Gauneau, Jap. J. Appl. Phys. **29** (1990) L534.
- ³¹ L. R. Tessler & A. C. Iñiguez, J. Non-Cryst. Solids **266-269** (2000) 603.
- ³² A. Polman & F. C. J. M van Veggel, J. Opt. Soc. Am. B **21** (2004) 871.
- ³³ J. Michel, J. L. Benton, R. F. Ferrante, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, E. A. Fitzgerald, Y. H. Xie, J. M. Poate & L. C. Kimerling, J. Appl. Phys. **70** (1991) 2672.
- ³⁴ E. I. Terukov, Yu. K. Undalov, V. Kh. Kudoyarova, K. V. Koughia, J. P. Kleider, M. E. Gueunier & R. Meaudre, J. Non-Cryst. Solids **299-302** (2002) 699.
- ³⁵ N. Mais, J. P. Reithmaier, A. Forchel, M. Kohls, L. Spanhel & G. Müller, Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 2005.
- ³⁶ X. Zhao, S. Komuro, H. Isshiki, Y. Aoyagi & T. Sugano, App. Phys. Lett. **74** (1999) 120.
- ³⁷ H. Han, S. Seo, J. H. Shin & D. Kim, J. Appl. Phys. **88** (2000) 2160.
- ³⁸ V. G. Golubev, A. A. Dukin, A. V. Medvedev, A. B. Pevtsov, A. V. Sel'kin & N. A. Feoktistov, Semiconductors **35** (2001) 1213.

-
- ³⁹ M. Castagna, S. Coffa, M. Monaco, A. Muscara, L. Caristia, S. Lorenti & A. Messina, *Mat. Sci. & Eng. B* **105** (2003) 83.
- ⁴⁰ A. Janotta, M. Schmidt, R. Jansen & M. Stutzmann, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 165207-1.
- ⁴¹ W. Fuhs, I. Ulber, G. Weiser, M. S. Bresler, O. B. Gusev, A. N. Kuznetsov, V. Kh. Kudorayova, E. I. Terukov & I. N. Yassievich, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 9545.
- ⁴² Th. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* **27** (1954) 7.
- ⁴³ G. N. van den Hoven, J. H. Shin, A. Polman, S. Lombardo & S. U. Campisano, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 2642.
- ⁴⁴ J. H. Shin, G. N. van den Hoven, & A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 377.
- ⁴⁵ I. Tsimperidis, T. Gregorkiewicz, H. H. P. Th. Bekman & C. J. G. M. Langerak, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 4748.
- ⁴⁶ Q. Zhao, H. Yan, M. Kumeda & T. Shimizu, *Appl. Surf. Sci.* **227** (2004) 306.
- ⁴⁷ I. N. Yassievich & L. C. Kimerling, *Semicond. Sci. Technol.* **8** (1993) 718.
- ⁴⁸ H. Kühne, G. Weiser, E. I. Terukov, A. N. Kuznetsov & V. Kh. Kudoyarova, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 896.
- ⁴⁹ I. N. Yassievich, M. Bresler & O. Gusev, *J. Non-Cryst. Solids* **226** (1998) 192.
- ⁵⁰ I. N. Yassievich, M. Bresler & O. Gusev, *J. Phys. Cond. Matt.* **9** (1997) 9415.
- ⁵¹ Th. Förster, *Z. Elektrochem.* **64** (1960) 157.
- ⁵² D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 836.
- ⁵³ D. M. Basko, G. C. La Rocca, F. Bassani & V. M. Agranovich, *Eur. Phys. J. B* **8** (1999) 353.
- ⁵⁴ D. M. Basko, V. M. Agranovich, F. Bassani & G. C. La Rocca, *Phys. Stat. Sol. A* **178** (2000) 69.
- ⁵⁵ F. Priolo, G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona & A. Irrera, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 264.
- ⁵⁶ G. Franzò, S. Boninelli, D. Pacifici, F. Priolo, F. Iacona & C. Bongiorno, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 3871.
- ⁵⁷ L. Dal Negro, M. Cazzanelli, Z. Gaburro, P. Bettotti, L. Pavesi, F. Priolo, G. Franzò, D. Pacifici, & F. Iacona, in *Towards the First Silicon Laser* (NATO Science Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2003).

-
- ⁵⁸ P. G. Kik, M. L. Brongersma & A. Polman, Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 2325.
- ⁵⁹ D. Biggemann & L. R. Tessler, Mater. Sci. Eng. B **105** (2003) 188.
- ⁶⁰ G. N. van den Hoven, J. H. Shin, A. Polman, S. Lombardo & U. Campisano, J. Appl. Phys. **78** (1995) 2642.
- ⁶¹ L. R. Tessler & D. Biggemann, Mater. Sci. Eng. B **105** (2003) 165.
- ⁶² D. Biggemann & L. R. Tessler, Opt. Mater. **27** (2005) 773.
- ⁶³ M. S. Bresler, O. B. Gusev, E. I. Terukov, I. N. Yassievich, B. P. Zacharchenya, V. I. Emel'yanov, B. V. Kamenev, P. K. Kashkarov, E. A. Konstantinova & V. Yu. Timoshenko, Mater. Sci. Eng. B **81** (2001) 52.
- ⁶⁴ J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Publications Inc., New York, 1971).
- ⁶⁵ L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò & F. Priolo, Nature **408** (2000) 440.
- ⁶⁶ J. Valenta, I. Pelant & J. Linros, App. Phys. Lett. **81** (2002) 1396.
- ⁶⁷ C. E. Jones, E. S. Johnson, W. D. Compton, J. R. Noonan & B. G. Streetman, J. Appl. Phys. **44** (1973) 5402.
- ⁶⁸ E. S. Johnson, W. D. Compton, J. R. Noonan & B. G. Streetman, J. Appl. Phys. **44** (1973) 5411.
- ⁶⁹ R. B. Hammond, D. L. Smith & T. C. McGill, Phys Rev. Lett. **35** (1975) 1535.
- ⁷⁰ J. R. Noonan, C. G. Kirkpatrick & B. G. Streetman, J. Appl. Phys. **47** (1976) 3010.
- ⁷¹ K. Thonke, A. Teschner & R. Sauer, Solid State Comm. **61** (1987) 241.

Capítulo 5 Conclusões

Nesse trabalho de tese apresentamos o estudo da otimização da intensidade de *PL* do Nd^{3+} em $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ em função da composição química. A I_{PL} é otimizada para amostras com uma concentração $\sim 2 \cdot 10^{20}$ at/cm³ de Nd e de $\sim 5 \cdot 10^{22}$ at/cm³ de N.

O processo de excitação dos íons Nd^{3+} ocorre através da matriz amorfa. O mecanismo que governa a transferência de energia é baseado em recombinações não-radiativas de pares elétron – buraco gerados pela excitação óptica. Verificamos dois mecanismos de excitação dominantes, um deles cauda – cauda e o outro cauda – *dangling bond*. O primeiro mecanismo fundamentado na superposição da banda de emissão intrínseca da matriz com as linhas de absorção dos íons Nd^{3+} . O segundo baseado na variação da eficiência da *PL* com o *gap* das amostras. A eficiência da *PL* possui um máximo para amostras com *gap* igual ao dobro da transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ (~ 1.32 eV). Neste caso processo de transferência de energia da matriz aos íons pode ser entendido através do modelo *DRAE*.

Verificamos que o tratamento térmico das amostras induz mudanças na estrutura com a formação de nano-cristais de Si e/ou Si_3N_4 . A I_{PL} é fortemente reduzida quando as nano-estruturas são detectáveis (da ordem de 5-7 nm de diâmetro).

Finalmente, medidas na geometria de guia de onda planar mostraram ganho no material da ordem de 170 cm^{-1} a baixa temperatura e sob bombeio óptico de 8 kW/cm^2 . Nessa geometria a I_{PL} muda de inclinação sob excitações maiores que 5 kW/cm^2 . Nessa intensidade de excitação a absorção é negativa (existe ganho). Medidas de tempo de vida

mostraram dois regimes exponenciais. O regime rápido independente da temperatura. O regime lento correspondendo a um tempo de vida que diminui a baixas temperaturas e quando a potência de excitação aumenta. Nessas condições a *PL* está influenciada por des-excitações radiativas via processos de emissão estimulada.

O material apresenta características promissoras como emissor de luz, podendo ser aplicado num futuro como meio ativo em lasers.

Apêndice Dados cristalográficos do Si e do Si_3N_4

Para determinar a natureza química dos cristalitos encontrados nas medidas de *HRTEM* utilizamos os seguintes dados cristalográficos do Si¹ e do Si_3N_4 .²

Silício			
d [Å]	h	k	l
3.138 ←	1	1	1 ←
1.920	2	2	0
1.638	3	1	1
1.357	4	0	0
1.246	3	3	1
1.108	4	2	2
...			...

Nitreto de silício			
d [Å]	h	k	l
6.583	1	0	0
3.800	1	1	0
3.293 ←	2	0	0 ←
2.660	1	0	1
2.489	2	1	0
2.310	1	1	1
...			...

Os planos para os quais a distância é ~3.1-3.2 Å estão indicados.

¹ F. Swanson, Natl. Bur. Stand. (U.S.). Circ. 539. (1953) II. 6.

² J. Schneider, F. Frey, N. Johnson & K. Laschke, Z. Kristallog. **209** (1994) 328.