DENISE CRIADO PEREIRA DE SOUZA

**ESTUDO DA MORFOLOGIA E ESTRUTURA DE FILMES DE
OXINITRETO DE SILÍCIO (SiO_xN_y) OBTIDOS PELA TÉCNICA DE
PECVD**

São Paulo

2007

DENISE CRIADO PEREIRA DE SOUZA

**ESTUDO DA MORFOLOGIA E ESTRUTURA DE FILMES DE
OXINITRETO DE SILÍCIO (SiO_xN_y) OBTIDOS PELA TÉCNICA DE
PECVD**

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Engenharia

São Paulo

2007

DENISE CRIADO PEREIRA DE SOUZA

**ESTUDO DA MORFOLOGIA E ESTRUTURA DE FILMES DE
OXINITRETO DE SILÍCIO (SiO_xN_y) OBTIDOS PELA TÉCNICA DE
PECVD**

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Elétrica

Orientadora: Profa. Titular Inés Pereyra

São Paulo

2007

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de agosto de 2007.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Souza, Denise Criado Pereira de

Estudo da morfologia e estrutura de filmes de oxinitreto de silício (SiOxNy) obtidos pela técnica de PECVD / D.C.P. de Souza. -- ed.rev. -- São Paulo, 2007.

102p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Estrutura dos materiais 2.Dielétricos (Propriedades) 3.Óptica eletrônica 4.Dispositivos eletrônicos 5.Semicondutores amorfos e vítreos 6.Silício I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Dedicatória

Aos meus pais Ademir e Ezilda,
minhas irmãs Elisa e Alice,
e a minha sobrinha Clarice que está por vir.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus.

A Profa. Livre Docente Inés Pereyra pela orientação e apoio em todos esses anos de mestrado e doutorado.

A toda minha família, pais e irmãs, por todo o apoio que só a família pode nos dar.

Aos meus grandes amigos Katia, Michel, Claudia, Marcelo, Priscila, Ani, Alexandre, Elias entre outros não citados que eu sei que posso contar sempre.

Ao Alejandro Zúñiga pelo seu convívio e pelas medidas de TEM no departamento de Ingeniería Mecánica na Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas da Universidad de Chile.

A Profa. Márcia Carvalho de Abreu Fantini do Departamento de Física Experimental do Instituto de Física da USP, pela obtenção e discussão das análises realizadas no LNLS e em todo o trabalho.

Ao Prof. Marco I. Alayo e Prof. Marcelo N. P. Carreño pela colaboração durante o doutorado.

Aos meus colegas do laboratório Márcia, Juliana, Alex, Alessandro, turma da bat-caverna pelas contribuições no doutorado, em especial ao Alexandre Tavares Lopes e Edison Motta que me ajudaram muito com o reator e o que lhes estava ao seu alcance no laboratório.

Ao Prof. Enrique Lavernia e ao Alejandro Zúñiga pelas medidas de TEM na University of Califórnia – Davis (UC Davis) no departamento de *Chemical Engineering and Material Science*.

Ao Dr. Marcel Dupret Lopes Barbosa do Laboratório de análise de materiais por feixe iônico do Instituto de Física da USP (LAMFI-USP) pelas análises de RBS.

Ao Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da USP pelas medidas de elipsometria.

Ao Professor Dr. Luiz Barbosa e ao Dr. Eugenio Rodríguez pelas medidas de índice de refração no sistema de prisma acoplado do Instituto de Física Gleb Wataghin no Centro de Pesquisa em Óptica e Fotônica da UNICAMP-Campinas.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, em especial ao Paulo Tarso da linha D08A - SGM e ao Flávio Vincentin da linha D04A – SXS pelas medidas de XANES na borda K do Si, O e N.

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento deste trabalho.

Epígrafe

E o que disserem
Meu pai sempre esteve esperando por mim
E o que disserem
Minha mãe sempre esteve esperando por mim
E o que disserem
Meus verdadeiros amigos sempre esperaram por mim
Estamos vivendo
E o que disserem os nossos dias serão para sempre.

(Legião Urbana)

Resumo

Neste trabalho são apresentados resultados da caracterização estrutural e morfológica de filmes de oxinitreto de silício (SiO_xN_y) depositados pela técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) a baixa temperatura (320°C). O objetivo deste trabalho é relacionar a composição química de ligas amorfas de SiO_xN_y com suas propriedades ópticas, estruturais, morfológicas e mecânicas visando sua aplicação em dispositivos elétricos, optoeletrônica e microestruturas. A proposta é dar continuidade a trabalhos prévios desenvolvidos no grupo, que demonstraram a viabilidade de controlar a composição química e, como consequência, controlar as propriedades como o índice de refração, constante dielétrica e fotoluminescência de filmes de SiO_xN_y . As condições de deposição foram ajustadas de forma a obter dois tipos de material: filmes de SiO_xN_y de composição química controlável entre a do SiO_2 e a do Si_3N_4 e filmes de SiO_xN_y com composição rica em Si. O material foi caracterizado pelas técnicas de elipsometria, índice de refração por prisma acoplado, RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*), FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) na borda K do Si, O e N, medida de *stress* residual e microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy*) e de transmissão (*Transmission Electron Microscopy*).

Os resultados mostraram que os filmes com composição química intermediária entre a do SiO_2 e a do Si_3N_4 apresentam arranjo estrutural estável com a temperatura, mantendo as ligações e a estrutura amorfa mesmo após tratamentos térmicos a 1000°C . Também fora demonstrada a possibilidade de obter um material com baixo *stress* residual e índice de refração ajustável entre 1,46 e 2, resultados ótimos para aplicações em MOEMS (micro-opto-electro- mechanical systems).

Já nas amostras ricas em Si foi observada a formação de diferentes fases, sendo uma delas formada por aglomerados de Si e a outra por material constituído por uma mistura de ligações Si-O e Si-N. Este material apresenta a formação de nanocristais de Si, dependendo do conteúdo de Si e das condições do tratamento térmico, permitindo assim, sua aplicação em dispositivos emissores de luz.

Abstract

In this work results on the morphological and structural characterization of silicon oxynitride (SiO_xN_y) films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition technique (PECVD) at low temperature (320°C) are presented. The main goal is to correlate the chemical composition of amorphous SiO_xN_y alloys to their optical, structural, morphological and mechanical properties intending applications on electrical, optoelectronic and micromechanical devices. The proposal is to continue previous research developed in this group, which demonstrated the possibility of tuning the chemical composition and, consequently, the SiO_xN_y films properties such as refractive index, dielectric constant and photoluminescence by the precise control of the deposition parameters. The deposition conditions were adjusted in order to obtain to material types, SiO_xN_y films with tunable chemical composition between SiO_2 and Si_3N_4 and silicon-rich SiO_xN_y . The characterization was performed by ellipsometry, refractive index by coupled prism, RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), XANES (X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy) on K edge of Si, O and N, residual stress measurement and Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM).

The films with chemical composition between SiO_2 and Si_3N_4 presented stable structural arrangement with temperature, maintaining the chemical bonds and the amorphous structure after high temperature annealing. Also the results demonstrated the possibility of producing a low residual stress material and an adjustable refractive index since in the 1.46 to 2 range, excellent result for MOEMS devices (micro-opto-electro- mechanical systems applications).

For silicon rich-samples the formation of different phases was observed, one formed by Si clusters and other one by a mixture of Si-O and Si-N bonds. Depending on the Si content and on the annealing conditions this material can present nanocrystals, results which allowed us to understand and to optimize this material for light emitting devices applications.

Lista de Ilustrações:

Figura 1.1 - Estrutura do c- $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	19
Figura 1.2 - Índice de refração em função da concentração de N (% at.) para amostras crescidas com alta e baixa taxa de deposição e com misturas gasosas de (N_2O e SiH_4) mais N_2 ou NH_3	21
Figura 2.1 - Representação esquemática do reator 2 PECVD existente no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.....	25
Figura 2.2 - Diagrama esquemático do elipsômetro utilizado no trabalho.....	28
Figura 2.3 - Figura esquemática de um espectrômetro de infravermelho.....	30
Figura 2.4 - (a) Espectro de energia ideal desprezando a flutuação da energia e a resolução do sistema. (b) Espectro modificado considerando a flutuação de energia em função das interações dos elétrons e núcleos dos átomos e a resolução do sistema.....	32
Figura 2.5 - Modelo esquemático da medida de stress residual.....	34
Figura 2.6 - Diagrama esquemático do sistema de prisma acoplado (a), gráfico típico obtido para medida de índice de refração (b)	35
Figura 2.7 - Esquema da transmissão e o espectro de absorção de raios X (μ) em função da energia (E) para a borda K do Si.....	36
Figura 2.8 - Exemplos de borda de absorção K do Si com filmes de SiO_xN_y a) de uma fase e b) duas fases.....	38
Figura 2.9 - Tipos de emissão da amostra após ser irradiada pelo feixe de elétrons.....	40
Figura 2.10 - Esquema da medida de SEM.....	41
Figura 2.11 - Esquema de preparação de amostras para TEM.....	43
Figura 3.1 - Stress mecânico em função da concentração atômica de N para as amostras da série 3 obtidas com a alta taxa de deposição e mistura gasosa contendo N_2	48
Figura 3.2 - Resultados de stress mecânico da série 5 em função da concentração de N.....	49
Figura 3.3 - Comparação da medida de stress para as amostras da série 5 como depositadas e tratadas termicamente a 650, 850 e 1000°C.....	50
Figura 3.4 - Concentração atômica do oxigênio (●), nitrogênio (▲) e silício (■) dos filmes da série 5.....	51
Figura 3.5 - Comportamento da concentração atômica de nitrogênio em função do fluxo gasoso de N_2 para as amostras da série 5 como depositadas e tratadas a 650 e 850 °C.....	52
Figura 3.6 - Comparação do índice de refração de filmes finos (100 nm) medido pela técnica de elipsometria e de filmes espessos (1 μm) medido pela técnica de prisma acoplado da série 3.....	53

Figura 3.7 - Comparação do índice de refração das amostras das séries 3 e 5 em função da concentração de N (%).....	54
Figura 3.8 - Índice de refração da série 5 em função do fluxo de N ₂ para as amostras como depositadas e recozidas a 650, 850 e 1000°C.....	55
Figura 3.9 - Espectros de FTIR da série 5 para as amostras como depositadas e tratadas termicamente a 650 e 850°C na região entre 400 a 1500 cm ⁻¹	56
Figura 3.10 - Espectros de FTIR comparando as amostras da série 5 como depositadas e tratadas termicamente a 650 e 850°C na região das ligações N-H (<i>stretching</i>)	57
Figura 3.11 - Espectro de XANES para as amostras da série 3 e 5 depositadas com alta taxa de deposição e mistura gasosa com N ₂ . Para comparação foram também colocados os espectros de um filme de SiO ₂ térmico e de um Si ₃ N ₄ , obtido por CVD.....	58
Figura 3.12 - Borda K do Si em função da concentração atômica de N para as amostras das séries 1 a 4.....	59
Figura 3.13 - Borda K do Si em função do índice de refração para as amostras das séries 1 a 4 com as diferentes misturas gasosas de N ₂ e NH ₃	60
Figura 3.14 - Espectros das amostras da série 3 como depositadas e tratadas termicamente a temperaturas de 650, 850 e 1000°C para a amostra depositada com fluxo de N ₂ igual a a) 75, b) 71, c) 67,5, d) 64 e e) 60 sccm.....	62
Figura 3.15 - Espectro de XANES na borda K do N para a mistura gasosa de a) N ₂ O+N ₂ +SiH ₄ e b) N ₂ O+NH ₃ +SiH ₄	64
Figura 3.16 - Comparação dos espectros de na borda K de absorção do N após o tratamento térmico a 750 e 1000°C para as amostras de SiO _x N _y tipo Si ₃ N ₄ para a mistura gasosa com a) N ₂ e b) NH ₃	65
Figura 3.17 - Comparação dos espectros de na borda K de absorção do N após o tratamento térmico a 750 e 1000°C para as amostras intermediárias de SiO _x N _y para a mistura gasosa com a) N ₂ e b) NH ₃	66
Figura 3.18 - Comparação dos espectros de na borda K de absorção do N após o tratamento térmico a 750 e 1000°C para as amostras de SiO _x N _y tipo SiO ₂ para a mistura gasosa com a) N ₂ e b) NH ₃	66
Figura 3.19 - Representação da estrutura atômica o qual descreve a linha de ressonância dos filmes de SiO _x N _y e suas hipóteses sobre a diminuição da RL com os tratamentos térmicos.....	67
Figura 3.20 - Espectro de XANES na borda K do O para a mistura gasosa de a) N ₂ O+N ₂ +SiH ₄ e b) N ₂ O+NH ₃ +SiH ₄	68
Figura 3.21 - Espectro de XANES com tratamento térmico a 750 e 1000°C para as amostras de SiO _x N _y tipo Si ₃ N ₄ , SiO _x N _y intermediária e SiO _x N _y tipo SiO ₂ depositadas com a mistura gasosa com o gás de N ₂ a), b), e c) e com a mistura gasosa com o gás de NH ₃ d), e) e f), respectivamente.....	69
Figura 3.22 - Imagem de SEM da superfície da amostra depositada com N ₂ = 71 sccm a) como depositada e b) tratada termicamente.....	70

Figura 3.23 - Imagem de microscopia de transmissão, com o padrão de difração inserido, das amostras utilizadas como padrão: a) a-Si:H, b) Si_3N_4 e c) SiO_2	71
Figura 3.24 - Intensidade do padrão de difração em função de k das amostras utilizadas como referência.....	72
Figura 3.25 - Padrão de difração da amostra de a-Si:H em substrato de a) Si e b) mica. c) Tem-se a comparação dos perfis de intensidade em função de k para essas amostras.....	73
Figura 3.26 - Imagem de microscopia de transmissão com o padrão inserido para as amostras a) tipo SiO_2 , b) de composição intermediária e c) tipo Si_3N_4	74
Figura 3.27 - Comparação de intensidades em função de k das amostras de SiO_xN_y tipo SiO_2 , de composição intermediária e tipo Si_3N_4 com as amostras padrão.....	75
Figura 3.28 - Espectros de XANES para as amostras depositadas com conteúdo de Si = a) 43, b) 47 e c) 65 % antes e após tratamentos térmicos.....	77
Figura 3.29 - Imagem de microscopia de transmissão com o padrão inserido com Si = 65% a) como depositada, b) tratada a 750°C e c) tratada a 1000°C	78
Figura 3.30 - Comparação de intensidades em função de k das amostras de SiO_xN_y com Si = 65% antes e após tratamento térmico a 750°C e 1000°C	79
Figura 3.31 - Imagem de microscopia de transmissão com o padrão inserido com Si = 47% a) como depositada, b) tratada a 750°C e c) tratada a 1000°C	80
Figura 3.32 - Comparação de intensidades em função de k das amostras de SiO_xN_y com Si = 47% antes e após tratamento térmico a 750°C e 1000°C	81
Figura 3.33 - Imagem de microscopia de transmissão com o padrão inserido com Si = 43% a) como depositada e b) tratada a 750°C	82
Figura 3.34 - Comparação de intensidades em função de k das amostras de SiO_xN_y com Si = 43% antes e após tratamento térmico a 750°C	82

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Condições de deposição das amostras estudadas neste trabalho.....	45
Tabela 2.2 - Técnicas de caracterização utilizada para as diferentes séries estudadas neste trabalho.....	47
Tabela 3.1 - Variação da concentração atômica de N com o tratamento térmico da série 5.....	52
Tabela 3.2 - Amostras tratadas termicamente em ambiente de N ₂ para análise da borda K dos elementos N e O.....	63
Tabela 3.3 - Condições de deposição e composições químicas das amostras utilizadas como referências.....	70
Tabela 3.4 - Intensidades de difração em função de k das amostras utilizadas como referência comparados com dados da literatura.....	72
Tabela 3.5 - Condições de deposição e composição química das amostras com estequiometria variável entre os materiais de SiO ₂ e o Si ₃ N ₄	74
Tabela 3.6 - Condições de deposição e composições químicas das amostras com de SiO _x N _y ricas em Si.....	76

Lista de abreviaturas e Siglas

I'	Diferencial de Seção de Choque
Δ	variação
θ	ângulo
σ	<i>stress</i> residual
Ω	ângulo sólido
λ	comprimento de onda
ν	relação de Poisson do substrato de Si
μ	coeficiente de absorção de Raios X
a-Si:H	silício amorfo hidrogenado
atm	átomos
c-Si	silício cristalino
Cu	cobre
D	espessura do substrato de Si
d	espaço entre os átomos da amostra
d	espessura do filme
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
E	módulo de Young do substrato de Si
E	energia do fóton incidente
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
Ep e Es; Rp e Rs	componentes da luz
GaAs	Arseneto de Gálio
He	Hélio
HRTEM	high resolution transmission electron microscopy
InP	Fosfeto de Índio
k	constante dielétrica
K	fator de energia incidente
LaB ₆	hexaboreto de lantânio
LED	diodo emissores de luz
MEMS	sistemas micro-eleto-mecânicos
MOEMS	micro-opto-electro-mechanical systems
MOS	metal-óxido-semicondutor
N	elemento nitrogênio

N_2	gás nitrogênio
NH_3	gás amônia
N_2O	óxido nitroso
O	elemento oxigênio
PECVD	deposição química a vapor assistida por plasma
RBS	<i>Rutherford Backscattering</i>
RBM	random bonding model
r.f.	rádio frequência
RL	linha de ressonância
RMM	random mixture model
R_{sf}	raio de curvatura do substrato após a deposição
R_s	raio de curvatura do substrato antes da deposição
sccm	<i>standard cubic centimeter per minute</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
Si	elemento silício
SiH_4	gás silano
SiO_xN_y	oxinitreto de silício
SiO_2	óxido de silício
Si_3N_4	nitreto de silício
Si_2N_2O	oxinitreto de silício estequiométrico
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
ULSI	ultra alta densidade de integração
XANES	<i>X-Ray Absorption Near Edge Structure</i>

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – Considerações Iniciais	1
1.1 – Introdução	16
<i>SiO_xN_y para dispositivos MOS</i>	16
<i>SiO_xN_y para dispositivos ópticos</i>	16
<i>SiO_xN_y para dispositivos mecânicos</i>	17
<i>Arranjo estrutural</i>	18
<i>Histórico no Grupo</i>	20
CAPÍTULO 2 – Experimental.....	23
2.1 - A técnica de PECVD e o reator de deposição	23
2.2 Técnicas de Caracterização	26
<i>Perfilometria</i>	26
<i>Elipsometria</i>	26
<i>Espectroscopia de absorção na região de infravermelho</i>	28
<i>Retroespalhamento Rutherford (RBS)</i>	31
<i>Stress residual</i>	33
<i>Medida de índice de refração por prisma acoplado</i>	34
<i>Espectroscopia de Absorção de Raios X</i>	35
<i>Microscopia Eletrônica</i>	39
<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	39
<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	41
<i>Preparação de amostras</i>	43
2.3 - Metodologia	44
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
3.1 - Séries de SiO _x N _y com composição química entre a do SiO ₂ e a do Si ₃ N ₄	48
3.2 – Amostras de SiO _x N _y com composição química rica em Si	76
CAPÍTULO 4 – Conclusões	83
Publicações decorrentes deste trabalho	87
Conferências Internacionais	88
Conferências Nacionais	89
Referências Bibliográficas:	91

CAPÍTULO 1 – Considerações Iniciais

1.1 – Introdução

O oxinitreto de silício (SiO_xN_y) vem despertando grande interesse para aplicações em dispositivos MOS de ultra alta densidade de integração (MOS ULSI), em optoeletrônica integrada, *lasers* e em sistemas micro-eleto-mecânicos (MEMS) e micro-opto-eleto-mecânicos (MOEMS). O interesse do SiO_xN_y para cada uma dessas aplicações é descrito nos itens a seguir.

SiO_xN_y para dispositivos MOS

Na tecnologia MOS a contínua diminuição do tamanho dos dispositivos para níveis sub-micrométricos tem reduzido a espessura do dielétrico de porta a poucos nanômetros, com o SiO_2 atingindo espessuras limites de ~ 1 nm, o que resulta em instabilidades elétricas dos dispositivos. O SiO_xN_y amorfo tem sido estudado para substituir o dielétrico de porta pois combina as vantagens do SiO_2 e Si_3N_4 . Com a substituição das ligações Si-O e Si-N, o material exibe características como, por exemplo, constante dielétrica (k) maior que a do SiO_2 (3,9 a 7), o que permite trabalhar com filmes dielétricos mais espessos, diminuindo assim a corrente de tunelamento. O SiO_xN_y também funciona como uma barreira eficiente para a difusão de boro, o que melhora a confiabilidade de dispositivos MOS com porta de Si-poli dopado tipo p^+ , possui alta resistência à radiação, baixa densidade de defeitos na interface, reduz o efeito de elétrons quentes, apresenta boa qualidade de interface com o Si e ainda é compatível com a tecnologia do Si [1-13].

SiO_xN_y para dispositivos ópticos

Para aplicações em dispositivos ópticos estes filmes são de grande interesse, pois são transparentes na região do visível e seu índice de refração pode ser variado modificando a composição química do material depositado, o que é um requerimento fundamental para a fabricação de guias de onda e para aplicações como camada antirefletora em guias de onda [14-25]. Além disso, o SiO_xN_y pode ser obtido com

altas concentrações de Si, resultando em um material com propriedades de luminescência na região do visível, de interesse para aplicações em optoeletrônica integrada, como por exemplo, em *lasers*. Outros semicondutores têm sido largamente aplicados em dispositivos ópticos, como os materiais das famílias III - V, como o GaAs ou InP devido às suas propriedades de banda direta, tendo assim alta eficiência em emissão de luz. Porém esses materiais apresentam a desvantagem de serem mais caros que o Si e de difícil integração com os dispositivos microeletrônicos. Somente nos últimos anos, dispositivos com base na tecnologia do Si começaram a receber atenção para pesquisas no ramo optoeletrônico, apesar de possuírem uma banda proibida indireta, pois tem sido demonstrados por diferentes autores resultados promissores em dispositivos emissores de luz com uma eficiência compatível aos dispositivos atuais fabricados com os materiais das famílias III – V, como por exemplo, dopagem do silício com impurezas para superar o gap do silício, como o érbio, construção de estruturas para destacar o efeito quântico, silício poroso, nanocristais de silício, estruturas silício/isolantes, nanopilares de silício, apresentando a vantagem de serem compatíveis com a tecnologia do Si, e menor custo do chip eletrônico^[26-28].

Nas aplicações em optoeletrônica integrada, a propriedade de luminescência tem sido atribuída à formação de regiões constituídas por ligações Si-Si resultantes da separação de fases ocorrida durante o crescimento ou após tratamentos térmicos, levando à formação de aglomerados de Si dentro de uma matriz de SiO_2 ^[29-32] ou até mesmo de SiO_xN_y ^[32-35]. O tamanho e a concentração destes aglomerados de Si são determinados pela composição do material e pelas condições de crescimento ou dos tratamentos térmicos^[29]. Alguns autores têm demonstrado que uma fina região de interface, de aproximadamente 1 nm, que envolve o aglomerado de Si está relacionada ao processo de emissão de luz^[29]. Porém, a origem do fenômeno de fotoluminescência ainda é debatida no meio científico e, para dirimir esta questão é necessário um conhecimento mais aprofundado da estrutura e propriedades deste material^[29].

SiO_xN_y para dispositivos mecânicos

O SiO_xN_y também é um material refratário com excelente estabilidade química e por isso tem sido sugerido para aplicações em tecnologia nuclear devido à sua

resistência a irradiação de nêutrons e a elevadas temperaturas. Sua dureza é maior que a do quartzo e possui alta resistividade elétrica, boa resistência à oxidação e resistência à penetração de silicetos e metais fundidos indesejados ^[36,37].

No caso de aplicações mecânicas tem sido observado que grãos de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ embebidos na matriz de Si_3N_4 podem aumentar a dureza do material ^[38]. Superfícies livres de *stress* residual ($\sigma \approx 0$) podem ser obtidas dependendo da composição do material. Para aplicações em microestruturas, modelos teóricos têm sido propostos para explicar as propriedades termomecânicas e a origem do *stress* residual. Assim, algumas evidências sugerem que filmes com estrutura e composição próximas às do oxinitreto de silício estequiométrico ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) apresentam menor *stress* residual ^[14]. Além do menor *stress*, o $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ é mais resistente à oxidação e à choques térmicos do que o Si_3N_4 ^[39], sendo aplicado em ferramentas de corte, partes de roupa e componentes de máquinas de altas temperaturas^[40]. Por outro lado, apesar do interesse que desperta e das suas propriedades atrativas, ainda não existe uma técnica satisfatória para obter este material às baixas temperaturas requeridas pelas tecnologias atuais de fabricação de dispositivos baseados em silício ^[39]. Devido à possibilidade de obter baixo *stress* residual em filmes de SiO_xN_y , estes filmes são estudados para aplicações em dispositivos micro-eleto-mecânicos (MEMS)^[41-43].

Arranjo estrutural

As ligações no oxinitreto de silício estequiométrico ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) são governadas pelo modelo de Mott ^[12,13], ou seja, cada átomo de Si está coordenado com quatro átomos de O e/ou N, cada átomo de O (como no SiO_2) está coordenado com dois silício e cada átomo de N está coordenado com três átomos de silício (como no Si_3N_4). Isto pode ser visualizado na Figura 1.1. Note que este material está formado por somente um tipo de tetraedro. Porém, a estrutura exata em amostras com composições diferentes da estequiométrica ainda é desconhecida e um dos objetivos deste trabalho é contribuir para esclarecer esta questão.

Observa-se na Figura 1.1 que a distribuição atômica local em torno de um dado átomo de Si pode ser descrita em termos de 1 tetraedro que se distribui pelo material. Numa amostra de SiO_xN_y (não-estequiométrico) a distribuição de tetraedros pode ser descrita seja pelo modelo de mistura aleatória ou “random mixture model”

(RMM) ou pelo modelo de ligações aleatórias ou “random bonding model” (RBM). O RMM assume que a estrutura do SiO_xN_y é uma mistura aleatória de fases separadas de SiO_2 e Si_3N_4 enquanto que no RBM o filme de SiO_xN_y é considerado como um material homogêneo formado por ligações Si-O e Si-N coordenadas em cinco tipos de tetraedros $\text{SiO}_\nu\text{N}_{4-\nu}$ onde $\nu = 0, 1, 2, 3, 4$ ^[13]. No caso dos filmes de SiO_xN_y ricos em Si, o RMM apresenta também a fase de Si, além das fases de SiO_2 e de Si_3N_4 , neste caso no material o silício estaria ligado em 3 tetraedros diferentes, Si-Si₄, Si-O₄ e Si-N₄. Já no caso de um material completamente representado pelo RBM teria-se, além dos três tetraedros do caso anterior, mais 12, a saber, todos os do tipo Si-Si _{μ} O _{ν} N _{$4-\nu-\mu$} tal que $\nu+\mu < 4$, distribuídos de forma homogênea. Na prática, porém, ambos modelos RBM e RMM devem ser considerados para descrever as propriedades de filmes de SiO_xN_y crescidos em diferentes condições, já que dependendo destas o material obtido pode ser homogêneo ou apresentar fases diferentes. De qualquer maneira, ambos tipos de material são de interesse tecnológico. Para aplicações em guias de onda, por exemplo, a separação em fases diferentes não é desejável, pois os “cristalitos” ou “aglomerados” são centros espalhadores de luz. Por outro lado estes aglomerados podem ser interessantes para explorar efeitos eletro-ópticos ou fotoluminescentes. De fato, estas duas possibilidades são estudadas, em certos aspectos, neste trabalho ^[44,45].

Figura 1.1 -Estrutura do c- $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ^[13].

Histórico no Grupo

No grupo, as pesquisas com dielétricos crescidos por PECVD começaram em 1994, estudando a obtenção em baixas temperaturas (entre 150 e 350 °C) de películas de óxido de silício a partir de misturas gasosas de silano e óxido nitroso ($\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$) ^[46]. Nessas pesquisas foi produzido SiO_2 PECVD de alta qualidade e mostrado que a relação entre os fluxos de SiH_4 e N_2O durante o crescimento dos filmes permite controlar a incorporação de Si, N e O. Assim, variando a relação de fluxos $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ foram obtidas concentrações atômicas de nitrogênio entre 2 a 19% e índices de refração entre 1,45 e 1,62 com o *stress* residual dos filmes variando de tensivo para compressivo. Porém, não foi possível obter maiores incorporações de N com esta mistura gasosa, sendo então observado um aumento expressivo na incorporação de Si (de 33 a 50%) e uma baixa incorporação de N e O ^[47]. Posteriormente foi dada continuidade a esses estudos em duas linhas de pesquisa, uma delas explorando o limite de altas concentrações de nitrogênio (e de propriedades próximas às do Si_3N_4) e a segunda explorando altos conteúdos de silício. Para altas concentrações de N foi estudado o efeito de adicionar mais um gás precursor de nitrogênio (usamos nitrogênio e a amônia) à mistura gasosa previamente utilizada de óxido nitroso e silano^[48]. O principal parâmetro variado foi a relação de fluxo entre os gases, mantendo os outros parâmetros de deposição (potência, temperatura e pressão) fixos nos valores ótimos estabelecidos previamente. Além disso, pensando na sua aplicação em dispositivos elétricos e microestruturas foram estudados filmes de SiO_xN_y crescidos a baixa e a alta taxa de deposição respectivamente.

Os principais resultados desses estudos se relacionam à obtenção de amostras de SiO_xN_y com alta concentração de nitrogênio, baixo conteúdo de oxigênio e baixíssima incorporação de hidrogênio. No caso limite, as amostras obtidas não incorporam oxigênio e são na verdade, amostras de Si_3N_4 amorfo estequiométrico e levemente hidrogenado. Apresentam, portanto, um índice de refração igual a 2, expandindo a faixa de índice de refração possível de ser obtido no grupo. Um resumo desses resultados é mostrado na Figura 1.2, a seguir.

Figura 1.2 - Índice de refração em função da concentração de N (% at.) para amostras crescidas com alta e baixa taxa de deposição e com misturas gasosas de (N₂O e SiH₄) mais N₂ ou NH₃[48].

Como pode ser visto na Figura 1.2 ^[48], controlando a concentração de nitrogênio nos filmes (via parâmetros de deposição) é possível transitar entre o SiO₂ estequiométrico e o Si₃N₄ também estequiométrico e com isso obter materiais com um índice de refração que varia desde 1,45 (para SiO₂) até ~2 (para o Si₃N₄). Vale destacar que os resultados obtidos mostram que é a concentração de nitrogênio o fator que determina o índice de refração do material, independentemente da mistura gasosa precursora utilizada.

Para as amostras com alto conteúdo de silício, foram mantidas todas as condições de deposição anteriores como temperatura, potência de r.f. e os gases precursores de óxido nitroso e silano, variando somente a relação N₂O/SiH₄ entre os gases^[49]. Estes filmes foram também submetidos a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e o efeito dos mesmos na emissão fotoluminescente foi analisado. Como principal resultado foi observado que o fenômeno da fotoluminescência está relacionado ao conteúdo de Si no filme e à temperatura de tratamento térmico. Este resultado pode estar relacionado com mudanças no

tamanho dos aglomerados de Si amorfo e/ou com a cristalização parcial ou total dos mesmos, dependendo do conteúdo de silício, com o aumento da temperatura.

Em função desses resultados e de todo o conhecimento acumulado até o momento, nosso grupo vem realizando vários trabalhos envolvendo películas de SiO_xN_y e sua aplicação em dispositivos ópticos (guias de onda) ^[44], microestruturas ^[50-52] e dispositivos elétricos ^[53]. Em todas elas é de fundamental interesse conhecer melhor a estrutura e morfologia dos filmes. É necessário, por exemplo, estabelecer se os filmes são constituídos por fases separadas ou homogêneas ou até mesmo se têm poros, e qual é a relação dessas características com as condições de deposição dos filmes. Da mesma forma, é importante determinar a ordem atômica local no material, da qual somado às propriedades morfológicas, derivam várias das propriedades dos filmes como o *stress* residual, índice de refração, densidade, constante dielétrica, etc.

Assim, o objetivo deste doutorado é o estudo de ligas de SiO_xN_y obtidas com composição química variável entre o SiO_2 e Si_3N_4 e também ligas de SiO_xN_y ricas em Si através de diferentes caracterizações para obter um aprofundado conhecimento das propriedades morfológicas, estruturais, ópticas e mecânicas destes materiais caracterizadas através de técnicas como *stress* residual, RBS, FTIR, elipsometria, medida de índice de refração através do sistema de prisma acoplado, XANES na borda K do Si, O e N, SEM e TEM para aplicações em dispositivos elétricos, optoeletrônica e microestruturas.

CAPÍTULO 2 – Experimental

Este capítulo será dividido em três seções. Na primeira será feita uma breve introdução à técnica e serão descritos os equipamentos que foram utilizados para a deposição e tratamento térmico dos filmes estudados nesse trabalho. Na segunda serão descritas as técnicas utilizadas para a caracterização estrutural e composicional dos filmes depositados. Na terceira será descrita a metodologia utilizada.

2.1 - A técnica de PECVD e o reator de deposição

A técnica de CVD (Chemical Vapor Deposition) consiste na deposição de filmes sólidos em um substrato a partir de gases precursores. Nesta técnica, o substrato a ser depositado é colocado no interior de um tubo ou uma câmara, onde a parede do tubo pode ser fria ou quente, e os gases precursores são injetados. A energia necessária para obter a quebra dos gases precursores é fornecida através do aquecimento do porta-substrato, sendo uma das técnicas mais importantes para a obtenção de filmes finos. A deposição pode ocorrer em baixas pressões ou na pressão atmosférica. As razões para a importância desta técnica estão na versatilidade para depositar controladamente uma grande variedade de filmes de alto grau de pureza, utilizando temperaturas na faixa de 400 até 800°C para a deposição. Outra grande vantagem dessa técnica é a relativa facilidade em obter controladamente materiais com composições variadas^[54].

A principal vantagem de acrescentar o uso de plasma no processo CVD, é a possibilidade de criar espécies reativas através do plasma, podendo assim obter bons resultados de deposição e novos materiais que não são possíveis de serem obtidos com as técnicas convencionais de CVD, utilizando baixas temperaturas (<400°C).

A deposição por processo PECVD utilizado neste trabalho consiste em uma câmara onde os gases são injetados através de linhas trazidas dos cilindros onde estão armazenados. Na parte interna da câmara tem-se o porta-substrato aquecido a baixas temperaturas (320°C). Próximo ao porta-substrato tem-se duas grades

paralelas acopladas a dois eletrodos onde aplica-se uma potência de radiofrequência de 13,56 MHz para a excitação dos gases. Esse sistema de duas placas paralelas e um porta-substrato consiste em uma configuração tipo triodo conforme a Figura 2.1. Esse tipo de configuração permite ao porta-substrato funcionar como um terceiro eletrodo, podendo ser polarizado positiva ou negativamente em relação ao eletrodo ativo da fonte de r.f.. Assim, os gases são injetados dentro da câmara de deposição, excitados pela radiofrequência ocorrendo então uma descarga luminosa ou plasma no interior da câmara. Os elétrons excitados fornecem energia suficiente aos gases reagentes para a quebra das ligações das moléculas, transformando-as em espécies ativas como radicais neutros e íons. O processo de deposição dentro do plasma possui uma química muito complexa devido à grande diversidade de espécies ativas, que reagem quimicamente e podem originar ligações não desejáveis no filme depositado como, por exemplo, Si-OH, Si-H, N-H, etc. O plasma é mantido afastado da superfície da lâmina evitando assim problemas com bombardeamento de íons, como por exemplo, um desbastamento da superfície onde o filme está sendo depositado.

Os filmes foram depositados no reator de PECVD 2 existente no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

O reator PECVD possui uma câmara de deposição de aço inoxidável de forma cúbica de 42 cm de lado. Dentro da câmara há duas grades paralelas de 20 cm x 20 cm onde é feito o acoplamento capacitivo do sinal de radiofrequência. A fonte de r.f. tem uma potência máxima de 600 watts e frequência de 13,56 MHz.

O porta-substrato possui um aquecimento tipo resistivo podendo atingir uma temperatura de 600°C, a temperatura é monitorada através de um termopar tipo K em contato direto com o porta substrato. O porta-amostra utilizado para as deposições encontra-se invertido, na parte superior da câmara evitando assim deposição de particulado na superfície da lâmina durante a deposição.

Os gases são transportados desde os cilindros na sala de gases até a câmara de deposição por linhas de aço inoxidável eletropolidas de 1/4" de diâmetro. O fluxo de gás é controlado por uma válvula de abertura variável para o controle eletrônico de fluxo e outra pneumática de corte instantâneo que garante a total obstrução da

passagem dos gases e necessita de ar comprimido para ser acionada em ambos reatores.

O reator possui dois sistemas de bombeamento de vácuo, um de alto vácuo para a etapa de limpeza e outro sistema de pré-vácuo, utilizado durante o processo de deposição. O sistema de alto vácuo do reator de PECVD conta com uma bomba turbomolecular acompanhada de uma bomba rotatória podendo o conjunto atingir uma pressão de 10^{-6} torr na câmara. O sistema de deposição possui uma bomba rotatória de duplo estágio em série com outra do tipo “Roots”.

O controle da pressão na câmara pode ser feito manualmente por uma válvula borboleta ou eletricamente por uma válvula automática. A monitoração da pressão de alto vácuo é feita por um medidor de pressão de ionização do tipo “Bayard-Alpert (Ion Gauge)”. O controle do pré-vácuo é feito a partir de um medidor do tipo Pirani. O controle de pressão dos gases na câmara é feito a partir de um sistema capacitivo medindo pressões de 10 a 10^{-3} Torr.

Figura 2.1 - Representação esquemática do reator 2 PECVD existente no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

As amostras foram tratadas termicamente em um forno existente no nosso laboratório e mantido em alto vácuo (10^{-5} Torr) durante todo o processo de aquecimento até o resfriamento da amostra.

2.2 Técnicas de Caracterização

Neste trabalho foram utilizadas diferentes técnicas de caracterização para um melhor conhecimento morfológico e estrutural destes materiais, procurando assim correlacionar e compreender a performance de dispositivos ópticos e eletrônicos e microestruturas ainda não esclarecidas. Uma breve explicação a respeito destas técnicas será dada a seguir.

Perfilometria

O perfilômetro é um aparelho que mede a espessura de um degrau definido na amostra depositada. Esse degrau pode ser definido durante a deposição por meio de uma máscara mecânica ou posteriormente à deposição, corroendo o filme numa região. Este equipamento possui uma agulha que percorre o substrato e as variações verticais sofridas pela agulha, devidas às variações de perfil do substrato, são convertidas em um sinal digitalizado que é registrado por um computador para posterior manipulação. O perfilômetro utilizado nesse trabalho para medir a espessura dos filmes depositados foi o modelo *Alpha Step 500* de fabricação *Tencor* do Laboratório de Microeletrônica. Esse perfilômetro possui uma agulha de diamante de 12,5 μm e uma margem de erro de ± 10 nm. Para obter a resolução máxima deve-se fazer a medida em um local de pouca vibração.

Elipsometria

Elipsômetros^[55] são instrumentos ópticos que medem as mudanças no estado de polarização de um feixe colimado de luz polarizada causadas pela reflexão na superfície do material que se quer caracterizar. Uma medida elipsométrica envolve irradiação da superfície da amostra com um feixe colimado de luz monocromática de estado de polarização controlável, com ângulo de incidência conhecido, determinando as diferenças entre os estados do feixe incidente e refletido. Os parâmetros de medida óptica, que caracterizam as diferenças entre os estados de polarização entre os feixes incidentes e refletidos, em combinação com o modelo

físico de um filme de cobertura na superfície, permitem obter propriedades da amostra como índice de refração e espessura do filme de cobertura.

O elipsômetro possui muitas vantagens em comparação a outros métodos de medida de espessura:

- Permite a determinação do índice de refração de filmes finos de espessura conhecida.
- Pode medir em ambientes opticamente transparentes como o ar ou líquido.
- Não requer condições especiais de uso como vácuo, aquecimento ou bombardeamento de elétrons que podem alterar as propriedades da amostra.

O elipsômetro utilizado nesse trabalho possui uma fonte de luz não polarizada colimada. Essa luz passa por um polarizador onde a luz passa a ser linearmente polarizada e em seguida passa por um compensador de quarto de onda onde converte a luz linearmente polarizada em luz elipticamente polarizada tendo duas componentes E_p e E_s (sendo uma no plano e outra normal ao plano de incidência, respectivamente) com suas fases relativas. A luz interage com o filme e é refletida na superfície do material, tendo suas componentes E_p e E_s convertidas em R_p e R_s , respectivamente. A luz refletida passa por um analisador rotativo que determina o estado de luz polarizada para a extinção de luz e por um filtro de comprimento de onda até ocorrer a completa extinção da luz. Esses dados da extinção da luz são convertidos em sinais elétricos e um programa matemático fornece os valores de espessura e índice de refração. Na Figura 2.2 é mostrado o esquema de um elipsômetro.

Figura 2.2- Diagrama esquemático do elipsômetro utilizado no trabalho.

As medidas foram analisadas em amostras depositadas sobre substrato de silício de 1cm x 1 cm em cinco regiões de cada uma delas. As medidas foram realizadas em um equipamento DREX-1 de comprimento de onda de 632,8 nm, ângulo de incidência variável e resolução de 0,5 segundos presente no Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da USP.

Espectroscopia de absorção na região de infravermelho

A Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho^[56,57] é uma ferramenta importante para a determinação das ligações químicas em compostos orgânicos e inorgânicos. A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas.

Sabe-se que uma estrutura atômica não é totalmente rígida e que seus átomos, em qualquer temperatura, oscilam ou vibram constantemente em torno de suas posições de equilíbrio. A amplitude dessas oscilações é muito pequena, entre 0,01 e 0,1 Å e sua frequência de vibração é relativamente elevada, de 10^{12} a 10^{14} Hz. Esta frequência é da mesma grandeza que a da radiação infravermelha, de maneira que haverá interação da radiação com as vibrações atômicas do material

chamadas de modos normais de vibração. Assim, ao se fazer incidir sobre uma estrutura atômica qualquer radiação infravermelha de frequência apropriada, ocorre a absorção de radiação por parte dos modos normais de vibração. O registro gráfico da radiação absorvida (ou transmitida) por um material, em função do número de onda (ou comprimento de onda) da radiação infravermelha incidente, é o que se chama de espectro no infravermelho do material, intimamente relacionado com as vibrações da rede. A região do espectro em que aparece uma absorção de radiação se chama banda de absorção.

Um espectrofotômetro de infravermelho é essencialmente baseado em um interferômetro de Michelson que consiste em um divisor de feixe (*beamsplitter*), um espelho fixo e um espelho móvel, preservando tanto a frequência quanto à intensidade do feixe. O feixe da fonte de infravermelho é direcionado para o *beamsplitter*. Como o nome diz, o *beamsplitter* divide o feixe incidente em dois feixes de intensidade aproximadamente igual. Aproximadamente a metade da radiação infravermelha é transmitida através do *beamsplitter* e direcionada a um espelho fixo. A outra metade do feixe é refletida e é direcionada a um espelho móvel. O feixe reflete na superfície de dois espelhos e se recombina no *beamsplitter*. Neste ponto ocorrem interferências destrutivas e construtivas, dependendo da posição do espelho móvel em relação ao espelho fixo. O feixe resultante passa através da amostra onde ocorre a absorção e atinge o detector. O “scan” na espectroscopia de FTIR ocorre pelo deslocamento do espelho móvel. O sinal detectado é uma função da posição do espelho móvel e é transferido para o computador. Técnicas de processamento de sinais são então usadas para extrair o espectro de infravermelho. Na Figura 2.3 é mostrado o esquema de um espectrômetro de FTIR.

Figura 2.3 - Figura esquemática de um espectrômetro de infravermelho.

Foi utilizado neste trabalho o espectrofotômetro por transformada de Fourier modelo *FT-40* da marca *BIO – RAD* do laboratório de Microeletrônica. Esse tem resolução máxima de 2 cm^{-1} e varre a faixa de números de onda compreendidas entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} .

Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de RBS permite determinar a composição química do material ^[58]. Um feixe colimado de partículas alfa $^4\text{He}^+$ incide na superfície do material, se a amostra for suficientemente fina a maior parte desse feixe atravessa a amostra ou, pelo contrário, se ela for muito espessa os íons perdem energia e permanecem no interior da amostra. As partículas que chocam com os núcleos dos átomos que compõem a amostra voltam espalhadas com diferentes ângulos. Um detector recolhe essas partículas e emite um sinal elétrico proporcional a energia do íon espalhado. Assim pode-se gerar um espectro de contagens por faixa de energia ou partículas espalhadas em função de energia.

A técnica RBS pode ser dividida em três fatores físicos e um estatístico:

- **Fator Cinemático:** tendo adotado uma energia do íon $^4\text{He}^+$, de forma que não ocorram reações nucleares e o choque seja elástico, temos na colisão o íon incidente transferindo parte de sua energia para o átomo com o qual se choca. A parte restante da energia que o átomo absorve corresponde a um fator K de energia incidente ($0 < K < 1$), que denomina-se fator cinemático que é dependente do átomo com o qual o íon se choca e será maior quanto maior for o peso atômico deste.
- **Diferencial de Seção de Choque (Γ):** é uma medida da probabilidade de ocorrer choque entre o íon incidente e o átomo da amostra. Quanto maior for o tamanho do átomo maior será o seu valor, resultando em um grande número de íons recolhidos pelo detector que se chocaram com os átomos da amostra. Deve-se lembrar que o detector apenas capta os íons retroespalhados em um ângulo sólido Ω . Deste modo o valor utilizado será o diferencial de Γ , portanto, $d\Gamma/d\Omega$.
- **Seção Transversal de Freamento:** a maioria dos íons que não se chocaram com os átomos da superfície do material analisado penetram interagindo com os elétrons perdendo energia, portanto, reduzindo a velocidade. Assim, esses íons com menores energias são contabilizados em outro canal correspondente a uma faixa de

menor energia. A seção transversal de freamento é a medida da perda de energia dos íons em função da interação com os elétrons e é dada por ε representado por um valor médio. Essa perda de energia depende da distância percorrida, densidade dos átomos e dos ângulos de incidência e de retroespalhamento.

- **Flutuações estatísticas e outros fatores aleatórios:** se considerarmos uma flutuação de energia em função das interações dos elétrons e núcleos dos átomos dos filmes analisados tem-se uma variância que gera uma modificação no espectro introduzindo um comportamento gaussiano neste espectro. O espectro ainda pode ser influenciado por fatores aleatórios externos como flutuação da energia do feixe incidente, ruído no detector e flutuação gerada no processamento dos dados. Esses efeitos podem ser vistos na Figura 2.4.

Figura 2.4 - (a) Espectro de energia ideal desprezando a flutuação da energia e a resolução do sistema. (b) Espectro modificado considerando a flutuação de energia em função das interações dos elétrons e núcleos dos átomos e a resolução do sistema.

Para as medidas de RBS utilizou-se o equipamento do Laboratório de análise de materiais por feixes iônicos do Instituto de Física da USP (LAMFI-USP). Esse equipamento utiliza um acelerador eletrostático tipo *Pelletron-Tandem*, modelo 5SDH, da NEC dos EUA, de energia que pode atingir uma tensão máxima de 2,2 MeV no terminal.

A câmara para análise de RBS tem 43 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura. O detector de barreira de superfície encontra-se montado com um ângulo de 170°. O porta-amostras pode ser rotacionado em até cinco graus. A aquisição de dados é feita no computador. Para o cálculo e simulação dos espectros de RBS utiliza-se o programa *RUMP* ou *SIMNRA*. O tamanho das amostras deve ser da ordem de 1 a 2 cm. A área efetivamente analisada é essencialmente definida pelas dimensões do feixe, em geral de 1 a 4 mm² podendo chegar até 10 mm².

Stress residual

Esta medida é de grande importância para aplicações em dispositivos ópticos e micromecânicos, que exigem filmes da ordem de vários microns de espessura. Assim, para que não ocorra o trincamento do filme este não pode apresentar altos valores de stress ^[51,59]. Além disso, o stress residual do filme afeta o desempenho elétrico dos dispositivos^[60].

O stress residual foi obtido através da medição do raio de curvatura do substrato realizada no sistema básico para caracterização óptica instalado no nosso laboratório em filmes depositados sobre substratos de Si. A medida é realizada através da medida do raio de curvatura da lâmina antes e depois da deposição do filme, usando o método de reflexão do laser de acordo com o sistema da Figura 2.5^[61, 62]. O cálculo do stress é obtido a partir da equação de Stoney abaixo:

Equação de Stoney

$$\sigma_{residual} = \left(\frac{E}{6(1-\nu)} \right)_{sub} \frac{D^2}{d} \left[\frac{1}{R_{sf}} - \frac{1}{R_s} \right] \quad \text{equação 1}$$

Onde:

E = módulo de Young do substrato de Si

ν = relação de Poisson do substrato de Si

D = espessura do substrato de Si

d = espessura do filme

R_{sf} = raio de curvatura do substrato após a deposição

R_s = raio de curvatura do substrato antes da deposição

$E/(1-\nu) = 180,5$ GPa para lâmina de Si (100) ^[61]

Figura 2.5- Modelo esquemático da medida de stress residual.

Medida de índice de refração por prisma acoplado

Foram realizadas medidas de índice de refração de filmes espessos ($\sim 3\mu\text{m}$) e comparadas às medidas de índice de refração realizadas em filmes finos (100 nm) medidos pela técnica de elipsometria em trabalhos anteriores^[48]. Essas medidas foram realizadas em um sistema de prisma acoplado do Instituto de Física Gleb Wataghin no Centro de Pesquisa em Óptica e Fotônica da UNICAMP-Campinas em substrato de Si.

O sistema de prisma acoplado (model 2010, Metricon) utilizado é equipado com uma fonte de laser He-Ne de 632,8 nm de comprimento de onda e controlado pelo

computador. Foram utilizados dois prismas com índices de refração de 1.0 a 1.80 e outro de 1.80 a 2.45. Na Figura 2.6a é apresentado o diagrama esquemático do sistema de medidas. Um feixe de laser em modo elétrico transversal atinge a base de um prisma com alto índice de refração e é refletido em um fotodetector. O filme a ser medido é colocado em contato com a base do prisma através de um acoplamento pneumático. Para certos ângulos de incidência (θ) do feixe de laser, os fótons violam o critério de reflexão interna total e tunelam da base do prisma para dentro do filme e entram em modo de propagação óptica, causando uma queda brusca da intensidade da luz que atinge o fotodetector. Na Figura 2.6b é mostrado um gráfico típico do sistema de prisma acoplado. Com este espectro e usando um programa computacional é possível determinar a espessura e o índice de refração de filmes espessos demais para serem medidos pela técnica de elipsometria^[61,63,64].

Figura 2.6 - Diagrama esquemático do sistema de prisma acoplado (a), gráfico típico obtido para medida de índice de refração (b).

Espectroscopia de Absorção de Raios X

Esta técnica mede o coeficiente de absorção de Raios X (μ) em função da energia do fóton incidente (E)^[65]. Por se tratar de comprimentos de onda de raios X, as transições envolvem elétrons das camadas internas dos átomos que compõem o material. Aumentando a energia dos fótons incidentes observam-se pequenas variações do coeficiente de absorção até uma certa energia crítica, onde ocorre um aumento abrupto do mesmo, esta energia crítica é chamada de borda de absorção. Esta descontinuidade ocorre devido ao fato de que essa energia é suficiente para

ejetar um elétron de uma das camadas internas (camadas K, L, M) de uma das espécies atômicas que compõem o material. Continuando a aumentar a energia observa-se uma diminuição gradual do coeficiente de absorção até atingir outra borda de absorção associada a um elétron de outra camada do mesmo ou de outra espécie atômica do material.

O espectro de absorção pode ser dividido em duas regiões: região de energia próxima à borda de absorção, chamada região de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e região de energia que pode estar presente em até 1000 eV acima da borda de absorção, chamada EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), como pode ser visto na Figura 2.7:

Figura 2.7 - Esquema da transmissão e o espectro de absorção de raios X (μ) em função da energia (E) para a borda K do Si.

A região de XANES traz informações sobre estrutura local média em torno do átomo absorvedor, estado de oxidação e identificação de elementos ligados ao átomo central no caso de materiais constituídos por diferentes elementos (no caso deste trabalho, Si, O e N).

O elétron ejetado é representado por uma onda esférica, originada no átomo absorvedor. A onda originada será espalhada pelos átomos vizinhos produzindo uma onda de resposta que é a superposição das duas anteriores e as interferências construtivas e destrutivas resultantes dão origem às oscilações. A análise de EXAFS, se refere as oscilações que podem estar presentes por até 1000 eV acima

da borda, apresentando uma ordem de grandeza de alguns por cento (normalmente de 1 a 20%) quando comparado a borda. Através dessas oscilações é possível obter informações a respeito das distâncias dos átomos vizinhos em relação ao átomo central, da distribuição de distâncias entre o átomo central e os átomos vizinhos (desordem local), e do número de vizinhos do átomo central. Diferentemente da região de XANES, para obter estas informações da região de EXAFS é necessário realizar um tratamento dos dados utilizando programas específicos. Esta região não será analisada neste trabalho devido à pequena diferença entre as ligações Si-O (1,61 Å) e Si-N (1,73 Å) que não permite separar as contribuições de cada uma delas.

Neste trabalho os espectros de XANES foram analisados na borda K dos elementos Si, O e N para obter informações a respeito do arranjo estrutural dos átomos ligados ao átomo central, permitindo conhecer o tipo de formação do arranjo estrutural, que pode ser *Random Mixture Model* (RMM), ou *Random Bonding Model* (RBM). No arranjo estrutural tipo RMM, o material apresenta a formação de diferentes fases no material, no caso de filmes de SiO_xN_y as fases seriam SiO_2 e Si_3N_4 . Para filmes ricos em Si teríamos que considerar também aglomerados de Si. Já no arranjo RBM, o átomo central forma ligações aleatórias com os outros átomos do material, assim, nos filmes de SiO_xN_y , os tetraedros que constituem o material são formados de átomos de silício ligados aleatoriamente com os átomos de oxigênio, de nitrogênio e, no caso de filmes de SiO_xN_y ricos em Si, ligados com silício também ^[66,67].

Como exemplo de análise, na Figura 2.8 pode-se observar na borda K de absorção de Si as bordas de absorção correspondentes às ligações do átomo central somente com O (SiO_2), N (Si_3N_4) e Si (c-Si) nas energias de 1846, 1843 e 1839 eV, respectivamente. Na figura a) é mostrado o espectro do filme de SiO_xN_y , o qual apresenta praticamente somente uma borda de absorção na energia de 1845 eV, valor este intermediário ao dos materiais SiO_2 e Si_3N_4 , tendo uma pequena contribuição das ligações Si-Si, podendo assim concluir que o material apresenta praticamente somente uma fase, com ligações aleatórias de Si com O e N, correspondendo a uma estrutura tipo RBM. Porém, na figura b) observa-se que o material apresenta duas bordas de absorção, uma delas na energia das ligações Si-

Si e a outra num valor de energia intermediário entre o das ligações Si-O e Si-N, sendo a estrutura compatível com um material de duas fases, tipo RMM.

Figura 2.8 – Exemplos de borda de absorção K do Si com filmes de SiO_xN_y a) de uma fase e b) duas fases.

Neste trabalho foram realizadas análises de XANES na borda K do Si, O e N. Esses experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas. Foram medidos filmes na borda de absorção do silício na linha SXS nas faixas de energia compreendidas entre 1800 a 1835 eV, 1835 a 1855 eV e 1855 a 1900, com passos de 1 eV, 0,2 eV e 1 eV, com 1s, 2s e 1s respectivamente. Na borda de absorção do nitrogênio e oxigênio na linha SGM na faixa de energia compreendidas entre 390 a 600 eV variadas de 395 a 410 eV, de 410 a 450 eV, de 450 a 530 eV, de 530 a 550 eV e 550 a 590 eV com passo de 0,05 eV, 0,5 eV, 2 eV e 0,05 eV e 0,5 eV respectivamente com 1s de contagem. Foram utilizados substratos de silício cristalino tipo (100). Estas medidas foram realizadas

em colaboração com o grupo de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

Microscopia Eletrônica

Nesta seção será dada uma breve descrição dos dois microscópios eletrônicos utilizados na caracterização dos materiais deste trabalho, o microscópio eletrônico de varredura (*Scanning Electron Microscope* - SEM) e o microscópio eletrônico de transmissão (*Transmission Electron Microscope* - TEM). As medidas de SEM foram realizadas na University of Califórnia – Davis (UC Davis) no departamento de *Chemical Engineering and Material Science* num microscópio Philips modelo XL30. As medidas de TEM foram realizadas inicialmente na University of Califórnia – Davis (UC Davis) em um microscópio de fabricante Philips modelo CM-12 e posteriormente foram realizadas medidas de alta resolução (HRTEM) na Universidad de Chile, da Facultad de Ciencias Físicas y Matematicas da Universidad de Chile, em Santiago no microscópio FEI modelo Tecnai F20. As amostras analisadas foram depositadas em substrato de silício e mica.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Na técnica de SEM ^[68] (*Scanning Electron Microscopy*) a imagem é gerada a partir de elétrons e não de luz visível, como nos microscópios ópticos. São utilizados dois tipos de fonte de elétrons, a de emissão de campo ou canhão com filamento de LaB₆ ou tungstênio. O feixe de elétrons forma uma linha que varre a amostra em alta velocidade, ele pode ter um diâmetro de 5-10 nm no caso de canhão de elétrons ou 0,5-2 nm no caso de fonte de emissão de campo.

Os elétrons interagem com a amostra de diferentes formas, a saber: ^[69]:

Elétrons retroespalhados: produzidos quando o elétron incidente colide com um átomo da amostra e é então retroespalhado. A produção de elétrons secundários varia diretamente com o número atômico da amostra, conseqüentemente os elementos de maior número atômico aparecem mais brilhantes que os elementos de

menor número atômico, permitindo assim diferenciar partes da amostra com diferente média de número atômico.

Fluorescência: Produzida quando um elétron incidente tem energia suficiente para arrancar um elétron das camadas internas do átomo da amostra e um elétron de uma camada superior decai emitindo a fluorescência. A fluorescência emitida tem então uma energia característica do elemento onde foi originada.

Elétrons secundários: Produzidos quando um elétron incidente tem energia suficiente para arrancar um elétron das camadas internas do átomo da amostra e um elétron de uma camada superior decai emitindo o elétron secundário. Um mesmo elétron incidente pode produzir vários elétrons secundários. A produção dos elétrons secundários está relacionada com a topografia da amostra devido à sua baixa energia, 5 eV, sendo que somente os elétrons secundários próximos à superfície (< 10 nm) podem sair da amostra e serem coletados.

Elétrons Auger: produzidos pela desenergização de um átomo da amostra depois que um elétron secundário é produzido. Quando um elétron de menor energia é emitido por um átomo no processo de elétron secundário uma camada interna fica com uma vacância, assim um elétron de maior energia do mesmo átomo pode decair, preenchendo esta vacância. O excesso de energia é corrigido pela emissão de um elétron, o elétron Auger, o qual tem uma energia característica, única de cada elemento de onde foi emitido, fornecendo informação da composição da amostra. Os elétrons Auger têm relativamente baixa energia e somente são emitidos até uma profundidade de 3 nm. As diversas formas de interação são esquematizadas na Figura 2.9. Um esquema do equipamento é mostrado na Figura 2.10.

Figura 2.9 – Tipos de emissão da amostra após ser irradiada pelo feixe de elétrons.

Figura 2.10– Esquema da medida de SEM.

A imagem obtida através dos elétrons secundários fornece a melhor resolução, pois a profundidade analisada é muito pequena, da ordem de poucos nanômetros. As informações fornecidas pelos elétrons retroespalhados são de grande profundidade da amostra, da ordem de 0,1-1 μm , dependendo da densidade da amostra e da energia do elétron^[70].

Ao contrário da microscopia eletrônica de transmissão, técnicas de preparação de amostras são raramente requeridas em SEM. Porém, efeitos de carregamento da amostra podem ser prevenidos utilizando um recobrimento da amostra com um filme condutivo.

Microscopia Eletrônica de Transmissão

Em um microscópio eletrônico de transmissão (Transmission Electron Microscope)^[70,71] uma amostra fina é irradiada com um feixe de elétrons de densidade de corrente uniforme. A energia do elétron está em uma faixa de energia entre 60-150 KeV (geralmente 100-200 KeV) ou 300 KeV-3 MeV no caso de microscópio de alta voltagem (HRTEM). Nesta técnica também uma fonte de elétrons produz um fluxo monocromático de elétrons. As fontes são do tipo canhão de elétrons por emissão termoiônica com cátodo de filamento de tungstênio ou

cristal de LaB_6 ou de emissão de campo com filamento de tungstênio. O feixe de elétrons é focado por meio de duas lentes condensadoras que controlam o tamanho e o brilho da área da amostra irradiada pelo feixe. Parte do feixe de elétrons é transmitido e focado pela lente objetiva. A distribuição de intensidade dos elétrons transmitidos passa por três ou quatro sistemas de lentes chegando a uma tela fluorescente, que permite observar a imagem. As áreas escuras da imagem representam as regiões da amostra que deixaram passar menos elétrons (mais espessos ou mais densos) e as claras onde mais elétrons foram mais transmitidos (mais finos ou menos densos).

Neste caso os diversos tipos de interação dos elétrons com a amostra são^[69]:

Elétrons não espalhados: são aqueles elétrons incidentes que passam através da amostra sem nenhuma interação. A quantidade de elétrons não espalhados é inversamente proporcional à espessura da amostra. As regiões espessas da amostra terão menos elétrons não espalhados transmitidos e aparecerão escuros enquanto que as áreas finas terão mais elétrons não espalhados transmitidos, aparecendo mais claros.

Elétrons espalhados elasticamente: quando os elétrons incidentes são espalhados elasticamente pelos átomos da amostra todos eles seguem a Lei de Bragg e assim são espalhados de acordo com a equação a seguir:

$$\lambda = 2 \times d \sin(\theta) \quad \text{onde: } \lambda = \text{ao comprimento de onda,}$$

$$d = \text{espaço entre os átomos da amostra,}$$

$$\theta = \text{ângulo de espalhamento}$$

Todos os elétrons incidentes têm a mesma energia (portanto mesmo comprimento de onda) e entram na amostra normal à sua superfície. Todos os incidentes são espalhados pelo mesmo espaçamento atômico e assim serão espalhados no mesmo ângulo. Estes “ângulos similares” de elétrons espalhados podem ser coletados para formar o padrão de difração; cada ponto do padrão de difração corresponde assim a um espaçamento atômico específico (um plano). Este

padrão de difração pode então fornecer informação a respeito da orientação, arranjo atômico e fases presentes na área que está sendo examinada.

Elétrons espalhados inelasticamente: são aqueles elétrons incidentes que interagem com os átomos da amostra perdendo energia durante a interação. Esta perda de energia inelástica é característica dos elementos com os quais os elétrons estão interagindo. Estas energias são únicas para cada tipo de ligação de cada elemento e assim, podem ser utilizadas para extrair tanto informações da composição química como da ligação (por exemplo, estado de oxidação) na região da amostra analisada. Esta análise é chamada de EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*).

Preparação de amostras

A amostra precisa ser muito fina, tipicamente da ordem de 5nm-0,5 μm dependendo da densidade e composição do material e da resolução desejada, para que os elétrons interajam com os átomos e possam ser transmitidos através do filme. A rugosidade também deve ser muito baixa para minimizar problemas de análise com contrastes produzidos por diferentes espessuras da amostra.

Figura 2.11 – Esquema de preparação de amostras para TEM.

Na preparação a amostra é cortada em um cortador por ultra-som no tamanho de 3 mm de diâmetro, tamanho este necessário para encaixe no porta-amostras, colada com a face para baixo no suporte de acrílico e lixada e polida somente pelo substrato. Todas estas etapas de preparação de amostras foram realizadas em

nosso laboratório. Após estes processos as amostras passaram pelo processo de *ion milling* onde elas são bombardeadas com íons para um maior afinamento até se obter um pequeno furo na amostra. Esta etapa foi realizada na Facultad de Ciencias Físicas y Matematicas da Universidad de Chile”, em Santiago no departamento de Engenharia Mecânica .

Os filmes também foram depositados em substrato de mica. A vantagem de utilizar mica como substrato é que o filme descola do substrato em contato com água, assim, é possível depositar filmes da ordem de 300 nm de espessura, colar em uma grade especial de Cu e analisar no microscópio, sem utilizar o processo de *ion milling*. Porém, a mica utilizada não suporta o tratamento térmico, assim só podemos analisar diretamente as amostras como depositadas e compará-las com as analisadas sobre substrato de Si para verificar se há algum efeito espúrio do processo de *ion milling*.

A comparação entre o perfil de intensidade em função de k foi obtido utilizando o programa Digital Micrograph 3.7.4 e ImageJ.

2.3 - Metodologia

Será feita a seguir uma breve descrição da metodologia seguida no desenvolvimento deste trabalho.

Os filmes de SiO_xN_y estudados neste trabalho foram obtidos pela técnica de PECVD com plasma de r.f., controlando a composição química do material através do controle do fluxo dos gases precursores. A estequiometria dos filmes foi variada desde uma composição similar a do material SiO_2 até a do Si_3N_4 , utilizando duas misturas gasosas: $\text{N}_2\text{O}+\text{N}_2+\text{SiH}_4$ e $\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_3+\text{SiH}_4$. No caso de filmes de SiO_xN_y ricos em Si, o excesso de Si foi controlado através da relação entre os gases N_2O e SiH_4 , de acordo com a Tabela 2.1.

A temperatura de deposição foi fixada em 320°C , para evitar a incorporação de ligações $\text{Si-OH}^{[46]}$. A pressão de deposição foi a menor possível que o sistema de bombeamento permite para a pressão total de gás utilizada.

Tabela 2.1 – Condições de deposição das amostras estudadas neste trabalho.

	Fluxo N ₂ O (sccm)	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo NH ₃ (sccm)	Fluxo SiH ₄ (sccm)	Temperatura (°C)	Potência (W)
Série 1	00	39		03	320	100
	03	36				
	05	34				
	07	32				
	15	24				
	19	20				
	39	00				
Série 2	00		39	15		200
	03		36			
	05		34			
	07		32			
	15		24			
	19		20			
	39		00			
Série 3	00	75		15		
	15	60				
	30	45				
	45	30				
	60	15				
	75	00				
Série 4	00		75			
	15		60			
	30		45			
	45		30			
	60		15			
	75		00			
Série 5	00	75				
	04	71				
	7,5	67,5				
	11	64				
	15	60				
Série 6	11,3					
	7,5					
	3,8					

As amostras das séries de 1 a 5 correspondem ao material com a composição química variável entre a do SiO₂ e a do Si₃N₄, sendo que as séries 1 a 4 foram depositadas em trabalhos anteriores, e diferem em taxa de deposição^[48,49].

Os fluxos utilizados foram escolhidos de forma a obter séries com alta e baixa taxa de deposição, depositados com diferentes misturas gasosas. As séries 1 e 2 foram obtidas com baixa taxa de deposição. Foi utilizado uma relação entre os fluxos de $[F(\text{N}_2\text{O})+F(\text{N}_2 \text{ ou } \text{NH}_3)]/F(\text{SiH}_4) = 13$, com o fluxo de silana sendo o menor

possível de ser controlado no nosso sistema de deposição, resultando assim na taxa de deposição mais baixa possível, ao redor de 2,6 a 3 nm/min. As séries 3 e 4, com amostras crescidas com altas taxas de deposição, mantiveram a relação $[F(N_2O) + F(N_2 \text{ ou } NH_3)]/F(SiH_4) = 5$. Os valores de potência de r.f. e fluxo de silana foram escolhidos em função de resultados prévios que mostraram para o fluxo máximo de SiH_4 (e nulo de N_2 ou NH_3) obteve-se um material bem próximo do SiO_2 estequiométrico, obtendo uma taxa de deposição relativamente alta, em torno de 15 a 25 nm/min, mas mantendo a pressão de deposição inferior a 40 mTorr de forma a minimizar as reações em fase gasosa, podendo assim considerar que as reações ocorrem preferencialmente na superfície da lâmina^[46].

Como os resultados obtidos com as misturas gasosas com N_2 ou NH_3 foram semelhantes, as pesquisas continuaram utilizando somente a mistura com o gás de N_2 ^[48]. Assim, a série 5 foi obtida com as mesmas condições de deposição que as amostras da série 2, mas só com N_2 , variando somente a relação de fluxos entre os gases N_2O e N_2 com o objetivo de obter mais amostras com alto conteúdo de N e menores valores de stress residual, mas mantendo a relação $[F(N_2O) + F(N_2)]/F(SiH_4) = 5$. Os filmes foram depositados com espessuras aproximadas de 100 nm e 3 μm conforme requerido pelas diferentes técnicas de caracterização. Os filmes foram depositados em substratos de carbono para as análises de RBS, mica para as análises de TEM e Si para todas as demais.

Os filmes de SiO_xN_y da série 5 foram obtidos em trabalhos anteriores^[49] com alta concentração de Si, utilizando mistura gasosa de N_2O e SiH_4 , controlando a relação de fluxo entre N_2O/SiH_4 mantendo sempre o fluxo de $SiH_4 = 15$ sccm e potência de r.f. fixa em 200 W, conforme a Tabela 2.1.

As técnicas utilizadas para caracterizar todas as séries são mostrados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Técnicas de caracterização utilizada para as diferentes séries estudadas neste trabalho.

	Série 1	Série 2	Série 3	Série 4	Série 5	Série 6
RBS					X	X
FTIR					X	
Elipsometria					X	
Stress residual			X		X	
Índice de filmes espessos			X			
XANES na borda K do Si	X	X	X	X	X	X
XANES na borda K do O e N	X	X	X	X	X	
SEM					X	
TEM	X		X		X	X

Para estudar o efeito da temperatura nas propriedades ópticas, estruturais e morfológicas foram realizados tratamentos térmicos em vácuo (10^{-5} Torr) durante todo o processo de aquecimento até o resfriamento da amostra.

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo os resultados obtidos serão separados e apresentados em duas seções: a primeira referente às amostras das séries de 1 a 5, depositadas com as misturas gasosas de $\text{N}_2\text{O}+\text{N}_2+\text{SiH}_4$ e $\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_3+\text{SiH}_4$ e com composição química variando desde a do SiO_2 até a do Si_3N_4 . A segunda refere-se à série 6 rica em Si depositada com a mistura de $\text{N}_2\text{O}+\text{SiH}_4$.

3.1 - Séries de SiO_xN_y com composição química entre a do SiO_2 e a do Si_3N_4

Como descrito no capítulo anterior, foram realizadas medidas de *stress* residual nas amostras da série 3, depositada com alta taxa de deposição e com a mistura gasosa com N_2 .

Na Figura 3.1 são mostrados os resultados obtidos para os filmes de 800 nm de espessura em função do conteúdo de N medido pela técnica de RBS. Como se pode observar, o stress mecânico varia de compressivo para tensivo conforme a concentração de N aumenta. Os menores valores de stress foram medidos para as duas amostras depositadas com os maiores fluxos de N_2 (60 e 75 sccm de N_2), com a concentração química entre 31 a 55% de N, resultado que está de acordo com os reportados na literatura para filmes depositados por PECVD ^[72].

Figura 3.1 - Stress mecânico em função da concentração atômica de N para as amostras da série 3 obtidas com alta taxa de deposição e mistura gasosa contendo N_2 .

De acordo com estes resultados, a série 5 foi depositada com o objetivo de estudar com maior detalhe a região de menores valores de *stress* residual. Na Figura 3.2 são mostrados os resultados de *stress* para esta série de amostras. Pode-se observar que os valores obtidos variam de *stress* compressivo a *stress* tensivo, de forma similar à série 3 na mesma faixa de concentrações de N. Pode-se notar que os valores obtidos estão compreendidos entre -868 e 808 MPa, entretanto note que na série 3, para essa mesma faixa de concentrações de N, os valores de *stress* variaram de -351 a 55 MPa. Esta discrepância poderia estar relacionada à espessura dos filmes estudados, que para as medidas anteriores foi da ordem de 800 nm enquanto que para esta série foi de $\sim 3\mu\text{m}$. Porém o comportamento mostrado pelas duas séries com *stress* variando de compressivo a tensivo com o conteúdo de N é compatível com resultados de estudos teóricos de *stress* reportados na literatura (-300 a 800 MPa) ^[73].

Figura 3.2 - Resultados de stress mecânico da série 5 em função da concentração de N.

Na Figura 3.3 são mostrados os resultados da medida de *stress* da série 5, para as amostras como depositadas e tratadas em três temperaturas diferentes 650, 850 e 1000°C em um forno a vácuo, em função da concentração de N medido por RBS para as amostras como depositada. Pode-se observar que, com o tratamento térmico, todas as amostras apresentaram uma tendência a *stress* tensivo, assim as

amostras como depositadas que possuíam stress compressivo apresentaram uma diminuição no módulo do stress, chegando a atingir até valores nulos para a amostra de N = 26,4% enquanto as amostras que possuíam stress tensivo apresentaram um aumento no valor absoluto do stress. Após o tratamento à 1000°C, as duas amostras com maior conteúdo de N se trincaram. Assim, pode-se concluir que é possível obter filmes de SiO_xN_y com valores de *stress* residual praticamente nulo tanto no material como depositado como após os tratamentos térmicos, como foi observado para as amostras de conteúdo de N entre 24,4 a 35,2%. Estes resultados são importantes para as aplicações em microestruturas devido à possibilidade de obter filmes espessos para a fabricação dos dispositivos e que ainda possam operar a temperaturas elevadas.

Figura 3.3 - Comparação da medida de stress para as amostras da série 5 como depositadas e tratadas termicamente a 650, 850 e 1000°C.

Na Figura 3.4 são mostrados os resultados obtidos pela técnica de RBS para série 5. Pode-se notar que a concentração de nitrogênio aumenta com o aumento do fluxo de N_2 , obtendo concentrações atômicas de nitrogênio na faixa de 24,4 a 54,5 %. A concentração de Si tem também um pequeno aumento, da ordem de 8%, resultado esperado uma vez que as amostras de nitreto de silício têm concentrações maiores deste elemento que as de óxido de silício.

Figura 3.4 - Concentração atômica do oxigênio (●), nitrogênio (▲) e silício (■) dos filmes da série 5.

Para estudar o efeito dos tratamentos térmicos na composição química foram feitas medidas de RBS nestas amostras tratadas termicamente a 650 e 850°C, como pode ser observado na Figura 3.5. São mostrados agora os valores da concentração atômica de N por área (atm/cm^2) para eliminar erros que poderiam ser originados no cálculo das porcentagens atômicas, pois, desta forma é quantificado o valor absoluto de conteúdo dos elementos independente do conteúdo dos demais elementos. Pode-se observar que a concentração de N diminui com o tratamento térmico a 650°C. Quando tratadas termicamente a 850°C, praticamente não se observa diferença na concentração de N comparado aos resultados com o tratamento a 650°C, sugerindo que todo o N presente no filme que tem a possibilidade de se desprender durante o tratamento térmico, se desprende já a 650°C. A variação na concentração de N é de até 10% para a amostra de maior concentração de N, como pode ser observado na Tabela 3.1. A concentração de Si e O permaneceram as mesmas após todos os tratamentos térmicos.

Figura 3.5 - Comportamento da concentração atômica de nitrogênio em função do fluxo gasoso de N₂ para as amostras da série 5 como depositadas e tratadas a 650 e 850 °C.

Tabela 3.1 – Variação da concentração atômica de N com o tratamento térmico da série 5

Fluxo de N ₂ (sccm)	ΔN (± 2%)
75	10,6
71	8,6
67,5	7,3
64	1,8
60	7,8

Com a finalidade de avaliar o efeito da espessura no valor do índice de refração as amostras da série 3 foram medidas em um sistema de prisma acoplado para obter a medida de índice de refração em filmes espessos. Esta medida é de grande interesse para as aplicações em guias de onda, que exige controles de índice de refração muito precisos^[74]. Na Figura 3.6 são mostrados os resultados obtidos e comparados com os de índice de refração de filmes finos (100 nm) obtido pela técnica de elipsometria em função da concentração de N, ambos medidos em comprimento de onda de 632,8 nm. Pode-se observar que as duas espessuras

apresentaram um comportamento linear com a concentração de N, apesar dos filmes espessos apresentarem menores valores de índice de refração. Esta diferença nos valores de índice de refração medidos pelas diferentes técnicas pode estar relacionado com uma menor densidade dos filmes espessos. Porém não se pode descartar a hipótese de que a diferença nos valores seja somente uma diferença das medidas com diferentes técnicas, como problemas de acoplamento com o prisma.

Figura 3.6 – Comparação do índice de refração de filmes finos (100 nm) medido pela técnica de elipsometria e de filmes espessos (1 μm) medido pela técnica de prisma acoplado da série 3.

Na Figura 3.7 são mostrados os valores do índice de refração em função da concentração de N para as séries 3 e 5, medidos por elipsometria para amostras com aproximadamente 100 nm de espessura. Pode-se observar que o índice de refração tem um comportamento linear com a concentração de N nos filmes.

Figura 3.7 – Comparação do índice de refração das amostras das séries 3 e 5 em função da concentração de N (%).

A Figura 3.8 mostra o índice de refração em função do fluxo de N_2 para todas as amostras, como depositadas e tratadas termicamente às temperaturas de 650, 850 e 1000°C da série 5. Pode-se observar que as amostras recozidas apresentam uma diminuição do índice de refração em relação às amostras como depositadas, o que é coerente com a diminuição do conteúdo de N nas amostras, observada pela técnica de RBS.

Figura 3.8 - Índice de refração da série 5 em função do fluxo de N_2 para as amostras como depositadas e recozidas a 650, 850 e 1000°C .

Na Figura 3.9 são mostrados os resultados de FTIR da série 5, onde se pode observar que nas amostras com menor concentração de N (e maior concentração de O) a banda situada em $1200-800\text{ cm}^{-1}$, correspondente às vibrações Si-O e Si-N *stretching*, está situada em maiores valores de número de onda, com o pico em 1070 cm^{-1} , devido à maior contribuição do pico de SiO *stretching* (1075 cm^{-1})^[75]. Com o aumento do conteúdo de N nas amostras, a banda se desloca para menores números de onda, devido à diminuição da contribuição do pico de SiO e aumento do SiN. O espectro da amostra com maior concentração de N apresenta a posição do pico em 856 cm^{-1} , muito próxima à do pico do Si_3N_4 estequiométrico (896 cm^{-1})^[76]. Estes resultados são compatíveis com os resultados obtidos pelas técnicas de elipsometria e RBS. Comparando as amostras como depositadas e tratadas termicamente pode-se observar que os espectros não apresentaram variações significativas com o tratamento térmico.

Figura 3.9 - Espectros de FTIR da série 5 para as amostras como depositadas e tratadas termicamente a 650 e 850°C na região entre 400 a 1500 cm^{-1} .

Na Figura 3.10 são comparados os espectros de FTIR, na região da ligação N-H *stretching* de duas amostras da série 5 como depositadas e tratadas termicamente a temperaturas de 850 e 1000°C. Pode-se observar que praticamente não houve influência da temperatura para esta ligação, o que nos evidencia que as ligações Si-N, Si-O e N-H apresentam pouca variação com a temperatura, e com a diminuição do N vista por RBS. Assim, a mudança do stress residual com a temperatura não pode ser relacionada a mudanças nessas ligações.

Figura 3.10 - Espectros de FTIR comparando as amostras da série 5 como depositadas e tratadas termicamente a 650 e 850°C na região das ligações N-H (stretching).

Como falado no capítulo anterior, a técnica de XANES permite estudar a ordem local na vizinhança de um elemento, neste caso o Si, permitindo observar como estão distribuídas as ligações do Si com os outros átomos da rede, diferenciando se o material possui ligações preferenciais tipo *Random Mixture Model* (RMM) ou aleatórias tipo *Random Bonding Model* (RBM)^[66,67]. Os espectros de XANES na borda K do Si foram obtidos para todas as amostras das séries 1 a 5.

Na Figura 3.11 são mostrados os espectros de XANES na borda K do Si obtidos para as séries 3 e 5. O espectro do SiO₂ térmico e o do Si₃N₄, obtido por CVD, são também incluídos para comparação. Os espectros foram normalizados pela máxima altura para uma melhor comparação da borda de absorção. Observa-se que os filmes de menor concentração de N (e maior de O), apresentam a borda de absorção em maiores valores de energia, muito próximas ao do SiO₂ térmico em 1846 eV ($\pm 0,1$ eV). Com o aumento da incorporação de N e diminuição da concentração do O, a borda de absorção se desloca para menores valores de energia. Com N = 34% observa-se a formação de um patamar largo na borda de

absorção, que pode estar relacionado com a formação de diferentes fases. Para maiores conteúdos de N pode-se notar a formação discreta de uma segunda borda de absorção em valores de energia próximos à borda do SiO_2 . Nestas amostras a borda de absorção presente em menores valores de energias se desloca para menores valores com o aumento do conteúdo de N, chegando a valores de energias muito próximos aos da borda do Si_3N_4 , em 1842,6 eV ($\pm 0,1$ eV). Porém, a segunda borda próxima a borda de SiO_2 permanece constante com a variação de composição. Esse comportamento foi observado para todas as séries^[77], independente da taxa de deposição ou mistura gasosa utilizada, resultado que nos permite concluir que o arranjo estrutural depende somente da composição química.

Figura 3.11 - Espectro de XANES para as amostras da série 3 e 5 depositadas com alta taxa de deposição e mistura gasosa com N_2 . Para comparação foram também colocados os espectros de um filme de SiO_2 térmico e de um Si_3N_4 , obtido por CVD.

Na Figura 3.12 é mostrado um gráfico da borda de absorção em função do conteúdo de N para os filmes das séries 1 a 4 depositadas com as duas misturas gasosas em função do fluxo de N_2 ou de NH_3 . A posição da borda de absorção do Si foi determinada pela energia à meia altura da região onde ocorre a absorção. Para as amostras que apresentam duas bordas de absorção, foi considerada a borda de absorção presente em menor energia. As amostras com baixo conteúdo de N, que exibem somente uma borda de absorção, apresentam uma borda K de absorção

linear com a concentração de N, para ambas misturas gasosas. Para as amostras com maiores conteúdos de N, com duas bordas de absorção, tem-se uma variação menor da borda com a concentração de N. Também observa-se que os valores das bordas de absorção coincidem para todas as amostras com o mesmo conteúdo de N independentemente da mistura gasosa utilizada.

Figura 3.12 - Borda K do Si em função da concentração atômica de N para as amostras das séries 1 a 4.

Na Figura 3.13 observa-se o comportamento da borda K do Si em função do índice de refração, medido pela técnica de elipsometria, para as diferentes séries. Aqui novamente é possível notar um comportamento linear do índice de refração com a borda de absorção K do Si até valores em torno de 1,8, relacionados às amostras que apresentaram somente uma borda de absorção e conseqüentemente representadas por RBM. Maiores valores de índice de refração correspondem a amostras com duas bordas de absorção (RMM), e neste caso a borda de absorção em valores próximos a borda do material de SiO_2 permanece praticamente constante para os diferentes índices de refração.

Figura 3.13 - Borda K do Si em função do índice de refração para as amostras das séries 1 a 4 com as diferentes misturas gasosas de N₂ e NH₃.

Assim, a análise dos espectros de absorção na borda K do Si para as amostras das séries 1 a 4 mostra que, dependendo da composição, as amostras podem ser representadas por dois modelos de arranjo de ligações, o *Random Bonding Model* e o *Random Mixture Model*. Para amostras de composição tipo SiO₂, com conteúdo de N < 35 %, o material apresenta somente uma borda de absorção, que varia linearmente com o conteúdo de N, sendo melhor explicado pelo modelo RBM, com o elemento Si se ligando aleatoriamente aos elementos N e O, variando a posição da borda de absorção em forma contínua com o conteúdo de N e O. Para conteúdos de N levemente maiores que N > 35 % é observado que as amostras apresentam um largo patamar entre as bordas de absorção, e, com um aumento posterior no conteúdo de N, nota-se a presença de duas bordas de absorção, sendo uma variável com o conteúdo de N em valores próximos a borda de absorção do material Si₃N₄ e outra borda fixa em valores próximos ao material SiO₂. A presença de duas bordas de absorção sugere que as amostras com maiores conteúdos de N apresentam a formação preferencial de fases ou de alguns tetraedros, sendo uma fase em valores próximos ao do material SiO₂ (Si-O₄), e outra de composição química variável cuja borda se desloca no sentido do material Si₃N₄, o que pode

estar ocorrendo devido aos tetraedros correspondentes a estas composições químicas intermediárias entre o SiO_2 e o Si_3N_4 serem menos instáveis, preferindo a formação destes dois tetraedros, sendo então melhor descritos pelo arranjo RMM. O mesmo comportamento foi observado para as diferentes misturas gasosas de N_2 e NH_3 e nas diferentes taxas de deposição, sendo a composição o único fator que controla o modelo estrutural deste material. Esta hipótese é compatível com os resultados de outros autores^[1] que descreveram para uma estequiometria intermediária entre SiO_2 e Si_3N_4 , próxima ao oxinitreto estequiométrico, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, ocorre a formação preferencial de tetraedros $\text{Si}_{1,3}$ e $\text{Si}_{3,1}$ ($\text{Si}_{n,m}$ com n sendo o número de átomos do O e N respectivamente) ao invés de tetraedros $\text{Si}_{2,2}$.

Os espectros de XANES na borda K de absorção do Si da série 5 como depositadas e tratadas termicamente a 650, 850 e 1000°C são apresentados na Figura 3.14. Os espectros foram normalizados pela máxima altura para uma melhor comparação da borda de absorção. Para a amostra com maior conteúdo de N (Figura a) pode-se observar uma variação da borda de absorção de aproximadamente 0,5 eV para maiores valores de energia com o tratamento térmico. Pode-se também observar que esta amostra apresenta um aumento na segunda borda de absorção (com valores próximos à borda de absorção do SiO_2) o que, na verdade, pode não ser real e estar relacionado com a diminuição da primeira borda de absorção correspondente as ligações Si-N. Este deslocamento da borda com a temperatura é menor para a amostra com N = 43%, sendo praticamente nulo para as 3 amostras de menor conteúdo de N (Figuras c, d e e). Assim, é possível concluir que essas amostras se apresentam muito estáveis a tratamentos térmicos, tendo maiores variações nas amostras com maior conteúdo de N, o que pode estar relacionado a pequena diminuição do conteúdo de N, ou seja, as ligações Si-N e Si-O não sofrem praticamente nenhuma modificação com a temperatura. Este resultado está de acordo com os resultados de FTIR, onde não foi observada praticamente nenhuma variação das ligações com o tratamento térmico.

Figura 3.14 – Espectros das amostras da série 3 como depositadas e tratadas termicamente a temperaturas de 650, 850 e 1000°C para a amostra depositada com fluxo de N_2 igual a a) 75, b) 71, c) 67,5, d) 64 e e) 60 sccm.

Foram selecionadas 3 amostras de SiO_xN_y para análise da borda K de absorção do N e O, uma com composição química tipo SiO_2 , outra tipo Si_3N_4 e uma com composição intermediária entre esses dois materiais, conforme a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Amostras tratadas termicamente em ambiente de N_2 para análise da borda K dos elementos N e O.

$\text{N}_2\text{O}:\text{N}_2:\text{SiH}_4$ (sccm)	Si (%)	O (%)	N (%)	$\text{N}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{SiH}_4$ (sccm)	Si (%)	O (%)	N (%)
03:36:03	38,5	34,5	27	05:34:03	38	32	30
05:34:03	37	45	18	60:15:15	34	53,5	12,5
07:32:03	36	54	10	19:20:03	36	58	6

Na Figura 3.15 são apresentados os espectros de XANES na borda K de absorção do N, para os filmes depositados com a mistura gasosa contendo (a) N_2 e (b) NH_3 . Para melhor comparação os espectros estão normalizados pela máxima altura. O espectro do Si_3N_4 depositado pela técnica de CVD é também mostrado para comparação. Todos os espectros apresentam uma borda de absorção similar à do Si_3N_4 em aproximadamente 399 eV, relacionada com as ligações Si-N. Porém, todas as amostras depositadas por PECVD apresentam também uma linha de ressonância (RL) em energias aproximadamente 399.1 eV, como foi apresentado em experimentos anteriores^[78]. Essa RL pode ser atribuída ao N substituindo O nas pontes Si-O-Si em uma matriz de SiO_2 . Neste trabalho são apresentados maiores detalhes sobre esta linha de ressonância usando passos de energia menores durante a medida (0,05 eV) que os utilizados nos trabalhos prévios (0,3 eV). Pode-se notar que as amostras com maior conteúdo de N (27 e 30% de N para as amostras depositadas com as misturas gasosas de N_2 e NH_3 , respectivamente) apresentam uma baixa RL como esperado. Diminuindo a concentração de N dos filmes de SiO_xN_y para valores de 17,5 e 12,5 % pode-se observar que os espectros apresentam um aumento na RL que volta a diminuir para as amostras com menor conteúdo de N (10 e 6 % de N). Este aumento na intensidade da linha de ressonância para as amostras com conteúdo de N de 17,5 e 12,5 % pode estar relacionado com a quantidade de N substitucional nas pontes Si-O-Si. Para uma amostra com baixo conteúdo de N, tipo SiO_2 , quase todo o N incorporado está substituindo o O nas pontes Si-O-Si. Com o aumento da concentração de N pode estar ocorrendo um aumento na quantidade destas ligações e assim, aumentando a RL. Com um maior aumento na incorporação de N aumenta a quantidade de N incorporado na forma trigonal Si-N tipo Si_3N_4 e conseqüentemente a linha de

ressonância começa a diminuir. Este resultado está de acordo com outros autores que observaram uma diminuição do número de coordenação do N com o aumento da incorporação de oxigênio, correlacionando com a formação de *dangling bonds* de N^[79].

Figura 3.15 – Espectro de XANES na borda K do N para a mistura gasosa de a) $\text{N}_2\text{O}+\text{N}_2+\text{SiH}_4$ e b) $\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_3+\text{SiH}_4$.

Os espectros de XANES para as amostras tratadas são mostrados na Figura 3.16, na Figura 3.17, e na Figura 3.18 para o filme de estequiometria tipo Si_3N_4 , intermediária de SiO_xN_y e tipo SiO_2 , respectivamente. Pode-se notar que para todas as amostras há uma grande diminuição na intensidade da RL já para a temperatura

de tratamento térmico de 750°C. Para as amostras com maiores conteúdos de N o tratamento térmico a 750°C é suficiente para eliminar praticamente toda a RL e após o tratamento térmico a 1000°C não há mais evidência da RL. Para os filmes de SiO_xN_y de concentração intermediária entre o SiO_2 e o Si_3N_4 tem-se uma grande diminuição da RL com 750°C, mas ainda é evidente a presença da RL e, mesmo após o tratamento térmico a 1000°C ainda se observa esta linha de ressonância de pequena intensidade. Para as amostras de menor conteúdo de N (tipo SiO_2) a borda de absorção apresenta muito ruído devido ao pouco conteúdo de N nestas amostras, mas podendo se notar a linha de ressonância. Com o tratamento térmico ocorre a diminuição da RL, assim como para as outras amostras, sendo ainda notada a presença da RL nas amostras tratadas a 750°C. Para as amostras tratadas a 1000°C aparentemente ainda há a presença da linha de ressonância, mas há muito ruído na medida.

Figura 3.16 – Comparação dos espectros de na borda K de absorção do N após o tratamento térmico a 750 e 1000°C para as amostras de SiO_xN_y tipo Si_3N_4 para a mistura gasosa com a) N_2 e b) NH_3 .

Figura 3.17 – Comparação dos espectros de na borda K de absorção do N após o tratamento térmico a 750 e 1000°C para as amostras intermediárias de SiO_xN_y para a mistura gasosa com a) N_2 e b) NH_3 .

Figura 3.18 – Comparação dos espectros de na borda K de absorção do N após o tratamento térmico a 750 e 1000°C para as amostras de SiO_xN_y tipo SiO_2 para a mistura gasosa com a) N_2 e b) NH_3 .

Esta diminuição da linha de ressonância pode estar relacionada com algumas hipóteses como esquematizado na Figura 3.19. Uma delas é que com o tratamento térmico esteja ocorrendo o desprendimento do N fracamente ligado, de acordo com a análise por RBS, no caso o N substitucional das pontes Si-O-Si, diminuindo a RL. Outra hipótese é que este material esteja relaxando suas ligações com o tratamento térmico, se ligando a um Si com *dangling bonds*. Não foi encontrada relação entre a linha de ressonância com as ligações N-H observadas nos espectros de FTIR, uma vez que a quantidade dessas ligações se manteve constante com o tratamento térmico. Outro autor^[80] também não encontrou relação entre os *dangling bonds* do N

e as ligações N-H. Ainda outra hipótese é que a linha de ressonância esteja relacionada ao ângulo e distância de ligação, assim, o N substitucional entra nas pontes Si-O-Si com distâncias e ângulo de ligação semelhante ao SiO_2 , e, após o tratamento térmico, estas ligações se relaxam semelhante ao material de Si_3N_4 .

Figura 3.19 - Representação da estrutura atômica o qual descreve a linha de ressonância dos filmes de SiO_xN_y e suas hipóteses sobre a diminuição da RL com os tratamentos térmicos.

Na Figura 3.20 os espectros de XANES na borda K de absorção do O para ambas misturas gasosas são mostrados. Todos os espectros foram normalizados pela intensidade máxima e o espectro de absorção de um filme de SiO_2 térmico é também mostrado para comparação. Os resultados mostram somente uma borda de absorção para todas as amostras, relacionada com o O ligado ao Si.

Figura 3.20 - Espectro de XANES na borda K do O para a mistura gasosa de a) $N_2O+N_2+SiH_4$ e b) $N_2O+NH_3+SiH_4$.

Na Figura 3.21 são mostrados os espectros da borda K de absorção do O com os tratamentos térmicos para as amostras depositadas com ambas misturas gasosas. Pode-se notar que praticamente não há variação da borda com a temperatura, podendo concluir que as ligações de Si com O são estáveis com a temperatura.

Figura 3.21 - Espectro de XANES com tratamento térmico a 750 e 1000°C para as amostras de SiO_xN_y tipo Si_3N_4 , SiO_xN_y intermediária e SiO_xN_y tipo SiO_2 depositadas com a mistura gasosa com o gás de N_2 a), b), e c) e com a mistura gasosa com o gás de NH_3 d), e) e f), respectivamente.

Na Figura 3.22 tem-se a imagem de SEM em modo de elétrons secundários da amostra depositada com fluxo de $\text{N}_2 = 71$ sccm a) como depositada e b) tratada termicamente. Na Figura a), observa-se a presença de protuberâncias pequenas na superfície, da ordem de 500 nm ou menores em todo filme, e a presença de

protuberâncias maiores, de forma arredondada bem definida, da ordem de $2,5\ \mu\text{m}$, com algumas menores ao redor, as quais provavelmente são provenientes da deposição do filme. Na Figura b) se podem observar orifícios da ordem de nm em toda a superfície do filme, que não eram vistos antes do tratamento térmico, podendo ter ocorrido por desprendimento de gases durante os tratamentos térmicos. Esta hipótese estaria de acordo com os resultados de RBS, onde foi observada a diminuição do conteúdo de N com os tratamentos térmicos. A formação de orifícios pode estar diminuindo a densidade do material, o que também pode estar relacionado à diminuição do índice de refração com o tratamento térmico.

Figura 3.22 – Imagem de SEM da superfície da amostra depositada com $N_2 = 71\ \text{sccm}$ a) como depositada e b) tratada termicamente.

Para as análises de TEM foram depositadas por PECVD amostras padrão, de a-Si:H, de SiO_2 e de Si_3N_4 com as condições e composições químicas conforme a Tabela 3.3. Todos os filmes foram depositados a 320°C em substratos de Si e em mica.

Tabela 3.3- Condições de deposição e composições químicas das amostras utilizadas como referências.

	Mistura gasosa (sccm)	Si (%)	O (%)	N (%)	Potência (W)
	$\text{H}_2:\text{SiH}_4$				
<i>a-Si:H</i>	100:3	100	0	0	10
	$\text{N}_2\text{O}:\text{SiH}_4$				
SiO_2	75:15	33	66	0	200
	$\text{N}_2:\text{SiH}_4$				
Si_3N_4	75:15	43	0	57	200

Os resultados das amostras padrão são mostrados na Figura 3.23, onde pode-se observar a) que a amostra de a-Si:H apresenta nanocristais da ordem de 2 a 4 nm, o que também é visto no padrão de difração, que apresenta anéis definidos e pontos correspondentes a cristais de Si. Na figura b) observa-se que a amostra de Si_3N_4 apresenta características de material amorfo com padrão de difração com um anel pouco definido próximo ao centro da imagem e outro melhor definido em maior distância, ambos sem pontos relacionados a cristais. A amostra de SiO_2 (figura c) apresenta também características de material amorfo, e padrão de difração com dois anéis difusos diferentes dos da amostra de Si_3N_4 , visto que o anel mais evidente é formado próximo ao centro no caso do SiO_2 .

Figura 3.23 – Imagem de microscopia de transmissão, com o padrão de difração inserido, das amostras utilizadas como padrão: a) a-Si:H, b) Si_3N_4 e c) SiO_2 .

Do padrão de difração das amostras utilizadas como referência foi obtido o perfil de intensidade em função de k , onde o zero é tomado no centro do padrão de difração, como mostrado na Figura 3.24. Não foi removida a linha de base para não adicionar possíveis erros no perfil. Observa-se que o filme de Si_3N_4 apresenta dois máximos de intensidade, com um anel bem pouco definido de valores de k entre 2,4 a 4,3 nm^{-1} e outro em 7,3 nm^{-1} . A amostra de SiO_2 também apresenta dois máximos

de intensidade, porém em diferentes posições, em aproximadamente 2,3 e em 8 nm^{-1} . Já o filme de a-Si:H apresenta três máximos em aproximadamente 3; 5 e 5,6 nm^{-1} . Comparando as intensidades máximas de difração em função de k das amostras de Si_3N_4 e de a-Si:H com as obtidas por outros autores, apresentados na Tabela 3.4, pode-se notar que os valores obtidos estão de acordo com os planos mais intensos para esses materiais. Esta análise não foi feita para o filmes de SiO_2 pois este material apresenta muitos arranjos.

Figura 3.24 – Intensidade do padrão de difração em função de k das amostras utilizadas como referência.

Tabela 3.4 – Intensidades de difração em função de k das amostras utilizadas como referência comparados com dados da literatura.

material	Posição da borda ($\pm 0,3 \text{ nm}^{-1}$)	Plano (hkl)	Posição do plano (Å) (nm^{-1})		Intensidade (%)
<i>Si₃N₄</i>	2,4-4,3	302 ^[81]	2,511 ^[81]	3,982 ^[81]	100 ^[81]
	7,3	006	1,4143	7,071	50
<i>a-Si:H</i>	3	111 ^[82]	3,135 ^[82]	3,19 ^[82]	100 ^[82]
	5	220	1,9201	5,208	55
	5,6	311	1,6375	6,107	30

Comparando as amostras de referência depositadas em substrato de Si com as amostras depositadas em substrato de mica, que não passaram pelo processo de *ion milling*, nota-se que as amostras apresentaram o mesmo padrão de difração em ambos os substratos, exceto a amostra de a-Si:H, que agora apresentou os mesmos anéis de difração porém sem os nanocristais, o que está relacionado ao fato de os nanocristais de Si terem sido formados por influência do substrato de Si como pode ser observado na Figura 3.25.

Figura 3.25 – Padrão de difração da amostra de a-Si:H em substrato de a) Si e b) mica. c) Tem-se a comparação dos perfis de intensidade em função de k para essas amostras.

Foram depositados três filmes de SiO_xN_y utilizando as condições de deposição da série 3, com composições químicas tipo SiO_2 , intermediária e tipo Si_3N_4 conforme a Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Condições de deposição e composição química das amostras com estequiometria variável entre os materiais de SiO_2 e o Si_3N_4 .

	Mistura gasosa (sccm)	Si (%)	O (%)	N (%)
	$\text{N}_2\text{O}:\text{N}_2:\text{SiH}_4$			
<i>Tipo SiO_2</i>	<i>60:15:15</i>	33	65	2
<i>Intermediário</i>	<i>7,5:67,5:15</i>	35	32	33
<i>Tipo Si_3N_4</i>	<i>4:71:15</i>	36,5	22	41,5

Na Figura 3.26 é mostrada a imagem de TEM da amostra a) tipo SiO_2 , b) de composição intermediária e c) tipo Si_3N_4 . Todas as amostras apresentam características de material amorfo assim como seus de padrões de difração. Observa-se que o padrão de difração da amostra tipo SiO_2 apresenta dois anéis difusos, sendo o anel mais próximo do centro melhor definido, semelhante ao da amostra padrão de SiO_2 , entanto que a amostra tipo Si_3N_4 e de composição intermediária apresentam características semelhantes ao padrão de Si_3N_4 , com o anel mais definido distante do centro.

Figura 3.26 - Imagem de microscopia de transmissão com o padrão inserido para as amostras a) tipo SiO_2 , b) de composição intermediária e c) tipo Si_3N_4 .

Na Figura 3.27 são mostrados os perfis de intensidade dos padrões de difração das amostras tipo SiO_2 , de composição intermediária e tipo Si_3N_4 e os das amostras padrão. Observa-se que o filme de SiO_xN_y tipo Si_3N_4 apresenta as intensidades em valores semelhantes aos da amostra padrão de Si_3N_4 , confirmando que o material apresenta o mesmo arranjo estrutural mesmo após pouca incorporação de O. O mesmo comportamento é observado para a amostra tipo SiO_2 , mantendo a formação estrutural de um filme de SiO_2 após uma pequena incorporação de N. A amostra de composição intermediária apresenta o perfil semelhante ao da amostra de Si_3N_4 .

Figura 3.27 Comparação de intensidades em função de k das amostras de SiO_xN_y tipo SiO_2 , de composição intermediária e tipo Si_3N_4 com as amostras padrão.

3.2 – Amostras de SiO_xN_y com composição química rica em Si

Foram depositadas 3 amostras de SiO_xN_y ricas em Si, de acordo com a série 6, com a concentração química de acordo com a Tabela 3.6. Essas amostras foram tratadas termicamente a 750, 850 e 1000°C.

Tabela 3.6 – Condições de deposição e composições químicas das amostras com de SiO_xN_y ricas em Si.

<i>Mistura gasosa (sccm)</i>	<i>Si (%)</i>	<i>O (%)</i>	<i>N (%)</i>
<i>N₂O:SiH₄</i>			
<i>3,8:15</i>	65	16	19
<i>7,5:15</i>	47	27	26
<i>11,3:15</i>	43	32	25

Na Figura 3.28 são mostrados os espectros de XANES na borda K do Si normalizados pela altura, para amostras com conteúdo de Si de a) 43%, b) 47% e c) 65%. Para uma melhor comparação dos resultados também foram incluídos os espectros das amostras utilizadas como padrão: SiO_2 obtido termicamente, Si_3N_4 obtido por CVD e silício cristalino. Observa-se que a amostra obtida com conteúdo de Si = 43% (figura a) como depositada apresenta somente uma borda de absorção, num valor de energia intermediário entre as bordas de absorção do c-Si e a do SiO_2 , passando pela borda do Si_3N_4 . Observa-se também que essa mesma amostra tratada termicamente à 750°C não apresenta praticamente nenhuma mudança em seu espectro. Porém quando tratada a 850°C esta amostra apresenta uma grande variação no espectro, mostrando agora claramente uma borda de absorção em energia correspondente às ligações Si-Si, mantendo uma segunda borda em energias compatíveis com ligações Si-O e Si-N. A amostra depositada com conteúdo de Si = 47% (figura b) como depositada, apresenta espectro com borda de absorção iniciando em valores de energia próximos ao c-Si, correspondendo as ligações Si-Si, que se estende até energias relacionadas às ligações Si-N (como no material Si_3N_4) e continua até a energia das ligações Si-O (como no material (SiO_2)). A amostra depositada com conteúdo de Si = 65% (figura c) como depositada também apresenta a borda de absorção começando em valores de energia relacionados às ligações Si-Si, agora com maior intensidade comparado à de conteúdo de Si = 47%, estendendo-se também até maiores valores em energia, passando pelas ligações Si-N até atingir valores relacionados às ligações Si-O. Para ambas amostras, a de conteúdo de Si = 47 % e a de 65%, é possível observar uma grande mudança do

espectro após o tratamento térmico. Depois do tratamento a borda correspondente às ligações Si-Si aparece melhor definida e separada da borda correspondente às ligações Si-O e Si-N. Este resultado é indicativo de uma maior segregação de aglomerados de Si. Também é notado que as duas amostras apresentam diminuição na intensidade das ligações Si-Si e maior diminuição das ligações Si-N após o tratamento térmico. Uma hipótese é a perda do N fracamente ligado resultando em uma oxidação do material não notada pela normalização da amostra.

Figura 3.28 – Espectros de XANES para as amostras depositadas com conteúdo de Si = a) 43, b) 47 e c) 65 % antes e após tratamentos térmicos.

Na Figura 3.29 é mostrada a imagem TEM com os correspondentes padrões de difração inseridos da amostra com conteúdo de Si de 65% a) como depositada, b)

após tratamento térmico de 750°C e c) após tratamento térmico de 1000°C. A imagem em a) da amostra como depositada é compatível com a de um filme amorfo mas com um aparente ordenamento de curto alcance e o padrão de difração apresenta anéis porém difusos. Em b) a imagem apresenta as mesmas características da amostra como depositada, porém o padrão de difração apresenta os anéis melhor definidos. Já na figura c) correspondente à amostra tratada a 1000°C se observa nitidamente a formação de nanocristais, com alguns cristais em destaque, da ordem de 2 a 4 nm em toda a extensão da amostra, de acordo com o padrão de difração esses nanocristais são de Si visto que os anéis que estão mais definidos, alguns deles são formados por pequenos pontos e aparecem em valores de k comparáveis aos da amostra padrão de a-Si:H.

Figura 3.29 - Imagem de microscopia de transmissão com o padrão inserido com Si = 65% a) como depositada, b) tratada a 750°C e c) tratada a 1000°C.

Na Figura 3.30 é mostrado o perfil de intensidade, extraída dos padrões de difração da amostra de SiO_xN_y com Si = 65% antes e após tratamentos térmicos, em função de k . Pode-se notar que a amostra como depositada tem somente duas intensidades máximas em valores de k próximos ao do material de a-Si:H, em 3 e 5,4 nm^{-1} . Após o tratamento térmico a 750°C pode-se notar que esses máximos se

tornam mais definidos, com menor largura a meia altura. Após o tratamento a 1000°C observa-se que há um aumento na intensidade e uma diminuição da largura a meia altura do pico em 3 nm^{-1} e a banda em $5,4\text{ nm}^{-1}$ se separa em dois picos, $5,2$ e 6 nm^{-1} , ou seja, com o padrão de difração agora com três linhas, definindo os planos 111, 220 e 311.

Figura 3.30 - Comparação de intensidades em função de k das amostras de SiO_xN_y com $\text{Si} = 65\%$ antes e após tratamento térmico a 750 e 1000°C .

Na Figura 3.31 são apresentadas as imagens da amostra com conteúdo de Si de 47% . Em a) observa-se que a amostra como depositada apresenta, similarmente à amostra de maior conteúdo de Si , características de filme amorfo, porém aparentemente com ordem de curto alcance, e um padrão de difração com diferentes anéis difusos. Após o tratamento térmico a 750°C (figura b) e a 1000°C (figura c) a amostra não apresenta grandes variações comparado à amostra como depositada, se mantendo ainda com características de material amorfo, com o padrão de difração formado por diferentes anéis difusos.

Figura 3.31 - Imagem de microscopia de transmissão com o padrão inserido com Si = 47% a) como depositada, b) tratada a 750°C e c) tratada a 1000°C.

Comparando o perfil de intensidade em função de k para as amostras com conteúdo de Si = 47% antes e após tratamentos térmicos na Figura 3.32 não se observam grandes variações, concordando com as imagens da amostra.

Figura 3.32 - Comparação de intensidades em função de k das amostras de SiO_xN_y com Si = 47% antes e após tratamento térmico a 750 e 1000°C.

Na Figura 3.33 são mostradas as imagens e os padrões de difração correspondentes, da amostra com menor conteúdo de Si, Si = 43%. Pode-se notar que a amostra como depositada (figura a), apresenta um pequeno ordenamento de curto alcance, e um padrão de difração com dois anéis difusos, característico de um filme amorfo tipo Si_3N_4 . Após o tratamento térmico a 750°C (figura b) não se observam grandes variações.

Figura 3.33 - Imagem de microscopia de transmissão com o padrão inserido com Si = 43% a) como depositada e b) tratada a 750°C.

Na Figura 3.34 pode-se comparar os perfis de intensidade em função de k para da amostra com Si = 43% como depositada e tratada a 750°C. Novamente, não se observam variações após o tratamento térmico a 750°C.

Figura 3.34 - Comparação de intensidades em função de k das amostras de SiO_xN_y com Si = 43% antes e após tratamento térmico a 750°C.

CAPÍTULO 4 – Conclusões

Em todas as amostras estudadas neste trabalho foi possível correlacionar os resultados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização morfológica e estrutural permitindo assim compreender melhor a formação destes materiais, tanto na faixa de composição química compreendida entre a do SiO_2 e a do Si_3N_4 como nos materiais ricos em Si, com diferentes conteúdos de Si. Também foi estudado o comportamento estrutural e morfológico destes materiais submetidos a diferentes tratamentos térmicos.

Os resultados de RBS para as amostras depositadas com a composição química variável entre o material de SiO_2 ao Si_3N_4 mostraram que os filmes sofrem uma pequena perda de N com os tratamentos térmicos. Esta perda é mais evidente para as amostras com maior conteúdo de N. Este fato pode estar influenciando as propriedades ópticas como índice de refração, causando uma redução em seu valor após os tratamentos térmicos. Esta diminuição do índice de refração com a perda do N pode estar ocorrendo tanto devido à redução das ligações Si-N como pela formação de poros, observada nos resultados de SEM.

Observou-se também através da técnica de XANES na borda K do Si para as amostras depositadas com as misturas de $\text{N}_2\text{O}+(\text{N}_2 \text{ ou } \text{NH}_3)$, que os filmes tipo SiO_2 , com conteúdo de N < que 35%, são filmes homogêneos, melhor explicados pelo modelo de RBM (*Random Bonding Model*), com o Si ligando-se aleatoriamente com O e N. Porém para as amostras tipo Si_3N_4 , com N > que 35%, observa-se uma mudança no arranjo das ligações, apresentando uma fase tipo Si_3N_4 que varia com a composição e outra tipo SiO_2 fixa com a estequiometria, sendo portanto este material melhor representado pelo modelo de RMM (*Random Mixture Model*). Assim, foi observado que o único fator que controla o arranjo das ligações é a composição química do material independentemente da taxa de deposição ou da mistura gasosa utilizada, permitindo assim trabalhar com o gás de N_2 , menos tóxico e corrosivo, ao invés de NH_3 mais usado na literatura^[6,9,14,21,72,76,79,80,83].

Tanto os resultados de XANES na borda K do Si e do O como os de FTIR mostraram que as ligações Si-N e Si-O são estáveis perante tratamentos térmicos, resultado este imprescindível para aplicações em dispositivos ópticos como guias de

onda e elétricos, como capacitores e transistores, que podem passar por processos a altas temperaturas durante sua fabricação. Na borda K do N foi observada uma diminuição da RL após os tratamentos térmicos, o que pode estar relacionado com a eliminação do N fracamente ligado ou a uma organização da estrutura durante o tratamento térmico fazendo com que a ligação pendente do N substitucional ao O nas pontes Si-O-Si se ligue a um Si do filme ou ainda que após o tratamento térmico o material organize a distância e ângulo de ligações semelhante ao material de Si_3N_4 .

Esses resultados mostram a possibilidade de obter um material com baixíssimo *stress* residual, mesmo após tratamentos térmicos, e com um índice de refração controlável com a composição química em valores desde 1,46 a 2, permitindo assim otimizar este material para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, como em guias de onda, e microestruturas, ambas aplicações que já vem sendo aplicado em trabalhos paralelos no grupo.

O índice de refração apresenta o mesmo comportamento linear com a espessura, apresentando somente uma leve diminuição no valor do índice de refração para os filme espessos, o que pode ser devido a uma diminuição na densidade, pela forma que é crescido o filme, ou somente pela diferença entre as técnicas de medida.

Nas análises por TEM foi observado que todos os filmes são amorfos independentemente da composição química do material. Em todas as imagens foi observado que o material apresenta somente uma fase, sendo o padrão de difração com características semelhantes à sua composição química, ou seja, característico de um material de SiO_2 , quando a composição é tipo SiO_2 e característico de Si_3N_4 quando o material é tipo Si_3N_4 . Assim, as duas fases observadas em XANES na borda K do Si apresentadas para as amostras tipo Si_3N_4 podem não ter sido identificadas na imagem de TEM, devido ao contraste de densidade entre as fases ser muito pequeno. O padrão de difração também não apresenta sobreposição de duas fases, aparecendo somente a fase de Si_3N_4 , o que pode ser devido ao fato do filme ser em sua grande parte formado por ligações tipo Si_3N_4 , deixando a fase tipo SiO_2 menos evidente no padrão de difração.

Para as amostras ricas em Si, foi observado que o filme de SiO_xN_y com Si = 43% não apresenta variação com o tratamento térmico até uma temperatura de 750°C. Esta amostra apresenta um arranjo estrutural de acordo com o modelo de RBM como depositada e tratada termicamente a 750°C, mas após o tratamento térmico a 850°C as análises de XANES mostram uma mudança para um arranjo estrutural tipo RMM. Estes resultados podem ser relacionados aos resultados obtidos por TEM, onde foi observado ser uma amostra homogênea tanto para esta amostra sem tratamento térmico como depois de ser tratada a 750°C, sem nenhuma alteração no padrão de difração.

Já as amostras com Si = 47% e 65% são melhor explicadas pelo arranjo estrutural do tipo RMM desde como depositadas, apresentando uma fase com ligações Si-Si e outra com ligações Si-O e Si-N de acordo com os dados de XANES, o que também é compatível com a presença de anéis correspondentes a ligações Si-Si nos padrões de difração nas análises de TEM. Após o tratamento térmico a 1000°C ambas amostras com Si = 47% e 65% apresentaram maior separação de fases nos resultados de XANES. Já os resultados de TEM para a amostra com Si = 47%, sempre apresentaram uma imagem homogênea mesmo após os tratamentos térmicos, e um padrão de difração correspondente a um filme amorfo com ligações Si-Si, sem variações com o tratamento térmico. Assim podemos concluir que o material está separando fases, mas sem a cristalização do material. Já para a amostra de Si = 65% é notado o processo de cristalização na análise de TEM após o tratamento a 750°C, observando um padrão de difração com anéis melhor definidos. Após o tratamento térmico a 1000°C foi possível observar a separação de fases em XANES e a formação de cristais de Si tanto no padrão de difração como na imagem de TEM. Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos em trabalhos paralelos do grupo, nos quais foram observados que somente a amostra com Si = 65% após o tratamento térmico a 1000°C apresenta sinal referente a formação de cristais de Si ^[84]. Já as demais amostras apresentam somente sinal de ligações Si-Si amorfas.

As amostras com conteúdo de Si de 47% e 65% forneceram um padrão de difração característico de um filme composto por aglomerados de a-Si, porém não foi possível observar na imagem TEM os aglomerados de a-Si na matriz amorfa de

SiO_xN_y , o que pode ser devido ao fato de ambos materiais apresentarem densidades eletrônicas semelhantes, sendo difícil observar contraste na imagem na análise de HRTEM.

Estes resultados são ótimos para aplicações ópticas, como, por exemplo, em diodos emissores de luz (LEDs) pois é possível controlar a formação de clusters de Si no material, permitindo até o controle da formação de nanocristais, resultados estes compatíveis com experimentos de fotoluminescência e de Raman obtidos em trabalhos paralelos do grupo com este material, tornando-o potencialmente aplicável na indústria de optoeletrônica.

Como trabalhos futuros estes materiais estão sendo aplicados em diferentes trabalhos no grupo, como em guias de onda utilizando os filmes de SiO_xN_y devido as propriedades de índice de refração variável, permitindo projetar diferentes tipos de guias de onda ^[44,64,85,86]. Devido ao baixo stress possível de se obter com o controle do conteúdo de N, este material também está sendo aplicado na fabricação de microestruturas, como filmes auto-sustentados e microcantilevers ^[42,51]. Outra área em que o SiO_xN_y está sendo aplicado no grupo é em dispositivos elétricos como capacitores, transistores e TFTs, devido a sua maior constante dielétrica comparado ao SiO_2 ^[87,88,89]. Ainda outro trabalho que está sendo desenvolvido é o estudo de dispositivos emissores de luz, a partir do controle da formação de aglomerados de Si e, como consequência, controle da fotoluminescência ^[45,90].

Publicações decorrentes deste trabalho

1. D. Criado, M.I. Alayo, M.C.A. Fantini, I. Pereyra,
"Local bonding in PECVD-SiO_xN_y films", Journal of non-Crystalline Solids v.352
 p.1298-1302, 2006
2. D. Criado, M.I. Alayo , M.C.A. Fantini, I. Pereyra,
"Study of the mechanical and structural properties of silicon oxynitride films for optical applications", Journal of Non-Crystalline Solids v. 352 p.2319-2323, 2006
3. M.I. Alayo, M.N.P. Carreño, D. Criado, I. Pereyra,
"Optical and structural characterization of PECVD-silicon oxynitride films for waveguide device applications", proceedings SPIE - Optoelectronics 2005 –
 Integrated Optoelectronics Devices San Jose, California, USA,v. 5730, p. 250-260,
 2005
4. M. I. Alayo, D. Criado, L. C. D. Gonçalves, I. Pereyra,
"Deposition and characterization of silicon oxynitride for integrated optical applications". Journal of Non-Crystalline Solids. , v.338, p.76 - 80, 2004.
5. M. I. Alayo, D. Criado, M. N. P. Carreño, I. Pereyra,
"Fabrication Of Pecvd-Silicon Oxynitride-Based Optical Waveguides". Materials
 Science and Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology. , v. 112,
 p. 154-159, 2004.
6. D. Criado, M.I. Alayo, I. Pereyra, M. C. A. Fantini,
"Structural analysis of silicon oxynitride films deposited by PECVD". Materials
 Science and Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology. , v.112,
 p. 123-127, 2004.
7. M.I. Alayo, D. Criado, M.N.P. Carreño, I. Pereyra,
Fabrication and characterization of PECVD-silicon oxynitride based waveguides
 Proceedings SPIE - Optoelectronics 2004 – Integrated Optoelectronics Devices, San
 Jose, California, USA, v. 5355, p. 198-205, 2004.
8. D. Criado, I. Pereyra, M. I. Alayo,
"Study of nitrogen-rich silicon oxynitride films obtained by PECVD." Materials
 Characterization 50 (2003) 167-171.

Conferências Internacionais

1. M.I. Alayo, M.N.P. Carreño, D. Criado, I. Pereyra,
Optical and structural characterization of PECVD-silicon oxynitride films for waveguide device applications
Optoelectronics 2005 – Integrated Optoelectronics Devices, San Jose, California, USA, 2005.
2. D. Criado, M.I. Alayo, M.C.A. Fantini, I. Pereyra,
Local bonding in PECVD-SiO_xN_y films
21th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, Lisbon, Portugal, 2005.
3. D. Criado, M.I. Alayo, M.C.A. Fantini, I. Pereyra,
Study of the mechanical and structural properties of silicon oxynitride films for optical applications
The first conference on Advances in Optical Materials, Tucson, Arizona, USA, 2005.
4. M.I. Alayo, D. Criado, M.N.P. Carreño, I. Pereyra,
Fabrication and characterization of PECVD-silicon oxynitride based waveguides
Optoelectronics 2004 – Integrated Optoelectronics Devices, San Jose, California, USA, 2004.
5. M.I. Alayo, D. Criado, L. C. D. Gonçalves, I. Pereyra,
Deposition and characterization of silicon oxynitride for integrated optical applications
20th International and Microcrystalline Semiconductors, Campos do Jordão- SP, Brazil, 2003.
6. D. Criado, K. F. Albertin, M. I. Alayo, I. Pereyra,
Analysis and fabrication of MOS capacitors with PECVD SiO_xN_y insulating layer
International Workshop on devices technology: Alternatives to SiO₂ - Materials Research Society Workshop Series, Porto Alegre, Brazil, 2001.

Conferências Nacionais

1. K.F. Albertin, D. Criado, M.C.A. Fantini, I. Pereyra,
Structural study of the structural properties of the PECVD SiO_xN_y dielectric layers obtained with different RF powers by XANES and EXAFS analysis
17^a Reunião Anual dos Usuários (RAU) realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, Brazil, 2007.
2. D. Criado, M.C.A. Fantini, I. Pereyra,
EXAFS analysis on SiO_xN_y films
V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Florianópolis, SC, Brazil, 2006.
3. M.Ribeiro, D.Criado, R.Aparecido, I.Pereyra,
Photoluminescent silicon-rich silicon oxynitride alloys grown by PECVD
V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Florianópolis, SC, Brazil, 2006.
4. D. Criado, R.J. Prado, M.C.A. Fantini, M.I.Alayo, I. Pereyra,
The analysis of Si-K, N-K and O-K near absorption edges in PECVD-SiO_xN_y films
15^a Reunião Anual dos Usuários (RAU) realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, Brazil, 2005.
5. D. Criado, M.I. Alayo , M.C.A. Fantini, I. Pereyra,
Correlation between mechanical stress and structure in silicon oxynitride films
15^a Reunião Anual dos Usuários (RAU) realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, Brazil, 2005.
6. D. Criado, M.C.A. Fantini, M.I. Alayo, I. Pereyra,
XANES characterization in PECVD-SiO_xN_y films
III Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Foz do Iguaçu, Brazil, 2004.
7. D. Criado, M.I. Alayo, M.C.A. Fantini, I. Pereyra,
Study of the mechanical stress in silicon oxynitride films deposited by PECVD
III Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Foz do Iguaçu, Brazil, 2004.
8. M.I.Alayo, M.N.P. Carreño, D.Criado, I.Pereyra,
PECVD Silicon Oxynitride Films for application in Optical Waveguides
III Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Foz do Iguaçu, Brazil, 2004.
9. M. C. A. Fantini, M.I. Alayo, , D. Criado, R. A. R. Oliveira,
Structure of silicon oxynitride films deposited by PECVD: dependence on gas mixture and deposition rate
14^a Reunião Anual dos Usuários (RAU) realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas- SP, Brazil, 2004.
10. D. Criado, M.I. Alayo, M. N. P. Carreno, I. Pereyra,

Fabrication of PECVD-silicon oxynitride-based optical waveguides

II Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Rio de Janeiro-RJ, Brazil, 2003.

11. D. Criado, M.I. Alayo, I. Pereyra, M. C. A. Fantini,

Structural analysis of silicon oxynitride films deposited by PECVD

II Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Rio de Janeiro-RJ, Brazil, 2003.

12. D. Criado, M. I. Alayo, I. Pereyra,

Estudo e produção de filmes de oxinitreto de silício pela técnica de PECVD

Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, 2001, São Paulo, Brazil.

Referências Bibliográficas:

- ¹ PERERA R.; IKEDA A.; HATTORI R.; KUROKI Y. Trap assisted leakage current conduction in thin silicon oxynitride films grown by rapid thermal oxidation combined microwave excited plasma nitridation. *Microelectronic Engineering* v.65, p.357-370, 2003.
- ² CHAN J.; WONG H.; POON M. C.; KOK C. W. Oxynitride gate dielectric prepared by thermal oxidation of low-pressure chemical vapor deposition silicon-rich silicon nitride. *Microelectronics Reliability* v.43 n.4 p.611-616, 2003.
- ³ DESBIENS E.; DOLBEC R.; EL KHAKANI M. A. Reactive pulsed laser deposition of high-*k* silicon dioxide and silicon oxynitride thin films for gate-dielectric applications. *J. Vac. Sci. Technol. A* vol.20 issue 3 p.1157-1161, May/Jun 2002.
- ⁴ SZEKERES A.; ALEXANDROVA S.; MODREANU. M. Optical and electrical properties of LPCVD silicon oxynitride films on silicon. *Vacuum*, v.61 p.205-209, 2001.
- ⁵ STADLER A. et al. Nitrogen implantations for rapid thermal oxynitride layers. *Microelectronics Reliability* v.41 p.977-980, 2001.
- ⁶ POON M.C. et al. SIMS Study of silicon oxynitride prepared by oxidation of silicon-rich silicon nitride layer. *Microelectronics Reliability* v.41 p.2071-2074, 2001.
- ⁷ GUO R. et al. Structural and electric properties of ultrathin SiOxNy layers with posttreatment in N₂ plasma. *Journal of Applied Physics*, v. 96 no.11 p.6409-6414, 2004.
- ⁸ HABERMEHL S.; APODACA R. T. Dielectric breakdown and Poole–Frenkel field saturation in silicon oxynitride thin films. *Applied Physics Letters* v.86 p.072103-1 - 072103-3, 2005.
- ⁹ HALOVA E. et al. LPCVD-silicon oxynitride films: interface properties. *Microelectronics Reliability* v.45 p.982-985, 2005.
- ¹⁰ KANEGAE Y.; MORIYA H.; IWASAKI T. First-Principles-Calculation Method for Optimizing Strain to Reduce Gate Leakage Current in MOS Transistors with Silicon Oxynitride Gate Dielectrics. *JSME International Journal A*, v. 48 no. 1 p.14-19, 2005.

-
- ¹¹ KRAUS P. A.; AHMED K. Z.; OLSEN C. S.; NOURI F. Model to Predict Gate Tunneling Current of Plasma Oxynitrides. IEEE Transactions on Electron Devices, v.52 issue. 6 p.1141-1147, 2005.
- ¹² GRITSENKO V. A. et al. Short Range Order and the Nature of Defects and Traps in Amorphous Silicon Oxynitride Governed by the Mott Rule. Physical Review Letters, v. 81 no. 5 p.1054-1057, 1998.
- ¹³ PINAKIDOU F.; KATSIKINI M., PALOURA E. C. XAFS characterization of buried $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ samples. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B v.200 p.66-72, 2003.
- ¹⁴ TEMPLE-BOYER P. et al. Properties of SiO_xN_y films deposited by LPCVD from $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$ gaseous mixture. Sensors and Actuators v.74 p.52-55, 1999.
- ¹⁵ MOHITE K. C. et al. Characterization of silicon oxynitride thin films deposited by electron beam physical vapor deposition technique. Materials Letters, v.57 p.4170-4175, 2003.
- ¹⁶ ALAYO M. I.; PEREYRA I.; SCOPEL W. L.; FANTINI M. C. A. On the nitrogen and oxygen incorporation in plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) SiO_xN_y films. Thin Solid Films v.402 p.154-161, 2002.
- ¹⁷ MODREANU M. et al. Investigation on optical and microstructural properties of photoluminescent LPCVD SiO_xN_y thin films. Optical Materials, v.17 p.145-148, 2001.
- ¹⁸ MACHORRO R. et al. Modification of refractive index in silicon oxynitride films during deposition. Materials Letters v.45 p.47-50, 2000.
- ¹⁹ GORECKI C. Optimization of plasma-deposited silicon oxynitride films for optical channel waveguides. Optics and Lasers in Engineering v.33 p.15-20, 2000.
- ²⁰ SERÉNYI M.; RÁCZ M.; LOHNER T. Refractive index of sputtered silicon oxynitride layers for antireflection coating. Vacuum v.61 p.245-249, 2001.
- ²¹ PANDEY R. K. et al. Growth and characterization of SiON thin films by using thermal-CVD machine. Optical Materials v.25 p.1-7, 2004.

-
- ²² ZHANG AILING, K. et al. Annealing effects on the loss and birefringence of silicon oxynitride rectangular optical waveguides. *Applied Physics Letters* v.87 p.101105-1-101105-3, 2005.
- ²³ REBIB F. et al. Structural and optical investigations of SiO_xN_y thin films deposited by R.F. sputtering. *Surface and Coatings Technology* v.200 p.330-333, 2005.
- ²⁴ KIM Y. T.; KIM D. S.; YOON D. H. PECVD SiO_2 and SiON films dependant on the rf bias power for low-loss silica waveguide. *Thin Solid Films* v.475 p.271-274, 2005.
- ²⁵ HUSSEIN M.G.et al. Optimization of plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon oxynitride layers for integrated optics applications. *Thin Solid Films* v. 515, Issues 7-8, p. 3779-3786, 2007.
- ²⁶ CANHAM L. Gaining light from silicon. *Nature* v.408 p.411-41, 2000.
- ²⁷ PAVESI L. et al. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature* v.408 p.440-444, 2000.
- ²⁸ REED G. T. The optical age of silicon. *Nature* v.427 p.595-596, 2004.
- ²⁹ DALDOSSO N. et al. X-ray absorption study of light emitting silicon nanocrystals. *Physica E* v.16 p.321-325, 2003.
- ³⁰ MA L. B. et al. Low temperature growth of amorphous Si nanoparticles in oxide matrix for efficient visible photoluminescence. *J. Vac. Sci. Technol. B.* v.22 issue 6 p.2654-2657, 2004.
- ³¹ SAN ANDRÉS E. et al. Oxygen to silicon ratio determination of SiO_xH_y thin films. *Thin Solid Films* v.492 p.232-235, 2005.
- ³² KIM J. K. et al. The influence of secondary ion beam irradiation on the formation of Si nanocrystals during dual ion beam sputtering. *Thin Solid Films*, v.478 p.116-120, 2005.

-
- ³³ PRICE K. J. et al. Characterization of the luminescence center in photo- and electroluminescent amorphous silicon oxynitride films. *Journal of Applied Physics* v.86 no.5 p.2628-2637, 1999.
- ³⁴ KOHLI S. et al. Chemical, optical, vibrational and luminescent properties of hydrogenated silicon-rich oxynitride films. *Thin Solid Films* v.473 p.89-97, 2005.
- ³⁵ KOHLI S. Chemical, optical, vibrational and luminescent properties of hydrogenated silicon-rich oxynitride films. *Thin Solid Films*, v. 473, Issue 1, p. 89-97, 2005.
- ³⁶ JORGENSEN J. D.; WORLTON T. G.; BEYERLEIN R. A. High-pressure neutron diffraction study of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ *Journal Applied Crystallography*, v.10 p.167-171, 1977.
- ³⁷ DUAN REN-GUAN et al., In situ formation of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ and TiN in Si_3N_4 -based ceramic composites, *Acta Materialia*, V.53, p.2547-2554, 2005.
- ³⁸ XIE R. et al. Microstructure and mechanical properties of superplastically deformed silicon nitride–silicon oxynitride in situ composites. *Journal of the European Ceramic Society* v.22 p.963-971, 2002.
- ³⁹ TORRISON L. et al. Stoichiometric and non-stoichiometric films in the Si–O–N system: mechanical, electrical, and dielectric properties. *Materials Science and Engineering B* v.97 p.54-58, 2003.
- ⁴⁰ DE LA PEÑA J.L.; PECH-CANUL M.I., Microstructure and kinetics of formation of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ and Si_3N_4 into Si porous perform by chemical vapor infiltration (CVI), *Ceramics International*, 2006. No prelo.
- ⁴¹ RATS D.; MARTINU L.; VON STEBUT J., Mechanical properties of plasma-deposited SiO_xN_y coatings on polymer substrates using low load carrying capacity techniques, *Surface and Coatings Technology*, v. 123, p. 36-43, 2000.
- ⁴² LOPES A. T.; CARREÑO M. N. P., Membranes of SiO_xN_y with 3D topography formed by PECVD for MEMS applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 338-340, p. 788-792, 2004.

-
- ⁴³ JÓZWIK M. et. al, Optomechanical characterisation of compressively prestressed silicon oxynitride films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition on silicon membranes, *Thin Solid Films*, v. 468, Issues 1-2, p. 84-92, 2004.
- ⁴⁴ ALAYO M.I.; CRIADO D.; CARREÑO M.N.P.; PEREYRA I., Fabrication of PECVD-silicon oxynitride-based optical waveguides, *Materials Science and Engineering B* v.112 p. 154-159, 2004.
- ⁴⁵ RIBEIRO M.; PEREYRA I.; ALAYO M. I., Silicon rich silicon oxynitride films for photoluminescence applications. *Thin Solid Films* v.426, Issues 1-2 p.200-204, 2003.
- ⁴⁶ CHÁVEZ, MARCO I.A. **Deposição e caracterização de filmes de SiO₂ crescidos pela técnica de PECVD a baixa temperatura.** 1996. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.
- ⁴⁷ CHÁVEZ, MARCO I.A **Estudo de otimização das propriedades estruturais, ópticas e elétricas de películas de SiO_xN_y depositadas por PECVD para aplicações em dispositivos MOS, microestruturas e guias de onda.** 2000. 135p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- ⁴⁸ DE SOUZA, D. C. P. **Estudo e Produção de filmes de oxinitreto de silício (SiO_xN_y) pela técnica de PECVD.** 2003. 68p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- ⁴⁹ OLIVEIRA, R. A. R. **Estudo e Produção de Ligas Amorfas Hidrogenadas de Silício, Oxigênio e Nitrogênio, (a-SiO_xN_y:H), com aglomerados de silício, obtidas pela técnica de PECVD.** 2003. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- ⁵⁰ LOPES, A. T. **Microfabricação à base de materiais crescidos por PECVD.** 2003. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- ⁵¹ CARREÑO M.N.P. et al, PECVD-SiO_xN_y films for large area self-sustained grids applications, *Sensors and Actuators A* v.100 p.295–300, 2002.

-
- ⁵² LOPES A.T.; CARREÑO M. N. P., Membranes of SiO_xN_y with 3D topography formed by PECVD for MEMS applications. Journal of Non-Crystalline Solids v.338-340 p.788-792, 2004.
- ⁵³ ALBERTIN, K. F. **Estudo e Fabricação de Capacitores MOS com camada isolante de SiO_xN_y depositada por PECVD**. 2003. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- ⁵⁴ GOROWITZ B.; GORCZYCA T. B.; SAIA R. J. **Applications of plasma enhanced chemical vapor deposition in VLSI**. 1985 Solid State Technology 28 p.197-203.
- ⁵⁵ Auto EL MS Manual (NIR-3), Rudolph Research Ind, 1989.
- ⁵⁶ LOPES J. C. D. **Curso de Espectroscopia no Infravermelho**, Instituto de Química da USP, setembro de 1993.
- ⁵⁷ LAU W. S. **Infrared Characterization for Microelectronics**, impresso em Singapore por Regal Press (s) Pte. LTD.
- ⁵⁸ CHU W. K., MAYER J. W., NICOLET M. A., **Backscattering Spectrometry**. New York Academic Press, 1978
- ⁵⁹ BULLA D.A.P.; MORIMOTO N.I. Deposition of thick TEOS PECVD silicon oxide layers for integrated optical waveguide applications. Thin Solid Films v.334 p.60-64, 1998.
- ⁶⁰ MIAN C.S.; FLORA I.S. Nitrogen in ultra-thin gate oxides: its profile and functions. Solid-State Electronics v.43 p.1997-2003, 1999.
- ⁶¹ REE M. et al. Structure, chain orientation, and properties in thin films of aromatic polyimides with various chain rigidities. J. Appl. Phys. V.81 (2) p.698-708, 1997.
- ⁶² REE M.; CHU C.; GOLDBERG M. J. Influences of chain rigidity, in-plane orientation, and thickness on residual stress of polymer films. Journal of Applied Physics v.75 p.1410-1419, 1994.
- ⁶³ TIEN P.K.; ULRICH R.; MARTIN R.J. Modes of Propagating light waves in thin deposited semiconductor films. Applied Physics Letters v.14 p.291-294, 1969

-
- ⁶⁴ ALAYO M.I.; CRIADO D.; CARREÑO M.N.P.; PEREYRA I. Fabrication and characterization of PECVD-silicon oxynitride based waveguides. In: Proceedings Photonics West, Optoelectronics 2004 – Integrated Optoelectronic Devices, 2004, San Jose. **Proceedings SPIE**. San Jose. v.338 p.198-205.
- ⁶⁵ TÉO B. K. EXAFS: Basic Principles and Data Analysis. Springer-Verlag, 1986.
- ⁶⁶ SCOPEL W. L.; FANTINI M. C. A.; ALAYO M. I.; PEREYRA I. Local structure and bonds of amorphous silicon oxynitride thin films. Thin Solid Films, v.413 p.59-64, 2002.
- ⁶⁷ SCOPEL W. L.; FANTINI M. C. A.; ALAYO M. I.; PEREYRA I. Structural investigation of Si-rich amorphous silicon oxynitride films Thin Solid Films, v.425 p.275-281, 2003.
- ⁶⁸ GEORGE MASON UNIVERSITY Virginia, EUA. Disponível em <<http://www.gmu.edu/departments/SRIF/tutorial/sem/sem.htm>> Acesso outubro de 2006.
- ⁶⁹ UNIVERSITY OF NEBRASKA-LINCOLN, Lincoln. Disponível em <<http://www.unl.edu/CMRAcfem/interact.htm>> Acesso outubro de 2006.
- ⁷⁰ REIMER L. Transmission Electron Microscopy - Physics of Image Formation and Microanalysis. Springer Series in Optical Sciences, v.36, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1984
- ⁷¹ UNIVERSITY OF NEBRASKA-LINCOLN, Lincoln. Disponível em <<http://www.unl.edu/CMRAcfem/temoptic.htm>> Acesso outubro de 2006.
- ⁷² GORECKI C. Optimization of plasma-deposited silicon oxynitride films for optical channel waveguides. Optics and Lasers in Engineering v.33 p.15-20, 2000.
- ⁷³ TEMPLE-BOYER P. et al. Properties of SiO_xN_y films deposited by LPCVD from SiH₄/N₂O/NH₃ gaseous mixture. Sensors and Actuators v.74 p.52-55, 1999.

-
- ⁷⁴ BONA G.-L.; GERMANN R.; OFFREIN B.J. SiON high-refractive-index waveguide and planar lightwave circuits. IBM Journal of Research & Development v. 47 p. 239-249, 2003.
- ⁷⁵ LUCOVSKY G. et al. Deposition of silicon dioxide and silicon nitride by remote plasma enhanced chemical vapor deposition, J. Vac. Technol. A, vol 4, n° 3, May/Jun, 681-688, 1986.
- ⁷⁶ FUTATSUDERA M. et al. Defects in silicon oxynitride films. Thin Solid Films v.424 p.148-151, 2003.
- ⁷⁷ CRIADO D. et al. Local Bonding in PECVD-SiO_xN_y films, Journal of Non-Crystalline Solids v.352 p.1298-1302, 2006.
- ⁷⁸ CRIADO D. et al.. Structural analysis of silicon oxynitride films deposited by PECVD. Materials Science and Engineering B v.112 p.123-127, 2004.
- ⁷⁹ BEHRENS K. -M. et al. Geometric structure of thin SiO_xN_y films on Si(100). Surface Science v.402-404 p.729-733, 1998.
- ⁸⁰ HE L.; INOKUMA T.; HASEGAWA S. Properties of Stoichiometric Silicon Oxynitride Films. Japanese Journal of Applied Physics. v.35 p.1503-1508, 1996.
- ⁸¹ SARA S.; HOSSAIN M.; QUARDER M.; J. Bangladesh Acad. Sci. v.10 p.13, 1986.
- ⁸² NATL. BUR. STAND. (U.S.) monogr. 25,13,35, 1976.
- ⁸³ WONG C.K., et al. Minimizing hydrogen content in silicon oxynitride by thermal oxidation of silicon-rich silicon nitride, Microelectronics and Reliability, v.46, Issue 12, p. 2056-2061, 2006.
- ⁸⁴ OLIVEIRA R. A. R. et al. Silicon clusters in PECVD silicon-rich SiO_xN_y, Materials Characterization v.50 p.161-166, 2003.

-
- ⁸⁵ CRIADO, D. ALAYO, M. I. ; FANTINI, M.C.A. ; PEREYRA, I. . Study of the mechanical and structural properties of silicon oxynitride films for optical applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, n. 23-25, p. 2319-2323, 2006.
- ⁸⁶ ALAYO, M. I.; CRIADO, D.; GONÇALVES, L. C. D.; PEREYRA, I. Deposition and Characterization of Silicon Oxynitride for Integrated Optical Applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 338-40, p. 76-80, 2004
- ⁸⁷ ALBERTIN, K. F.; PEREYRA, I. Correlation of PECVD SiO_xN_y dielectric layer structural properties and Si/SiO_xN_y/Al capacitors interface electrical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, p. 1438-1443, 2006
- ⁸⁸ ALBERTIN, K. F.; PEREYRA, I. Study of PECVD SiO_xN_y films dielectric properties with different nitrogen concentration utilizing MOS capacitors. *Microelectronic Engineering*, v. 77, p. 144-149, 2005
- ⁸⁹ ALBERTIN, K. F.; PEREYRA, I.; ALAYO, M. I. MOS capacitors with PECVD SiO_xN_y insulating layer. *Materials Characterization*, v. 50, p. 149-154, 2003
- ⁹⁰ RIBEIRO, M.; PEREYRA, I; ALAYO, M I. Evidence of clusters size-dependent photoluminescence on silicon-rich oxynitride films. *Thin Solid Films*, v. 426, p. 200-204, 2004.