MÁRCIA RIBEIRO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS
EM MATERIAIS NANOESTRUTURADOS A BASE DE SILÍCIO**

**São Paulo
2009**

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, 5 de junho de 2009.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Ribeiro, Márcia

**Produção e caracterização de multicamadas de dimensões nanométricas de filmes a base de silício / M. Ribeiro. -- ed.rev. -- São Paulo, 2009.
139 p.**

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

1. Silício 2. Filmes finos 3. Fotoluminescência I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

MÁRCIA RIBEIRO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS
EM MATERIAIS NANOESTRUTURADOS A BASE DE SILÍCIO**

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

Área de concentração:
Microeletrônica

Orientadora:
Profa. Dra. Inés Pereyra

**São Paulo
2009**

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Dirce, pelo apoio, carinho e amor.

À memória de meu pai, José Lázaro.

Aos meus irmãos, José Paulo e Claudia.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida.

À Profa. Dra. Inés Pereyra, pela orientação e oportunidade de integrar o grupo de novos materiais e dispositivos (GNMD) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

As Professoras Dra. Márcia L. A. Temperini e Dra. Dalva L. A. Faria, pela provisão na realização das medidas de espectroscopia Raman e fotoluminescência do laboratório de espectroscopia molecular (LEM) do Instituto de Química da USP.

Ao Dr. Antonio Ramirez pelo apoio nos experimentos de *HRTEM* no LNLS/Campinas. Aos integrantes do laboratório de microscopia eletrônica (LME): Paulinho, Jefferson, Conrado e Sidnei, pela ajuda na preparação de amostras e utilização do microscópio *HRTEM*.

Aos professores Dr. Marco Alayo e Dr. Marcelo Carreño, pelo apoio e amizade.

Aos colegas de trabalho do GNMD: Alexandre, Alessandro, Daniel, Denise, Juliana, Kátia, Héctor, Marcus, Gustavo, pelas horas de trabalho, pelos momentos de descontração, e pelo companheirismo de grupo.

Aos meus queridos sobrinhos Pedrinho, Julinha e Heleninha.

Ao CNPq pelo financiamento desse trabalho.

RESUMO

Esta tese de doutorado tem por objetivo aprofundar as pesquisas realizadas no mestrado, a saber, da caracterização e estudo das propriedades estruturais e ópticas de filmes de oxinitreto de silício ($\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$) ricos em silício depositados pela técnica de deposição química a vapor assistida por plasma a baixa temperatura (*PECVD*). Os resultados obtidos no mestrado indicaram que os filmes de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ ricos em silício apresentam emissão luminescente na faixa do visível cuja intensidade e frequência de emissão estão em correlação com o excesso de silício. Os resultados sugeriram que o excesso de silício na matriz do $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ estava disposto na forma de aglomerados de silício de dimensões nanométricas responsáveis por efeitos de tamanho quântico bem como a estados radiativos na interface dos aglomerados com a matriz isolante. Neste trabalho a fim de avaliar o efeito da separação de fases, do tamanho quântico, e da interface, foram produzidos sistemas nanoestruturados a base de silício com total e parcial separação de fases para caracterizar e analisar suas propriedades ópticas e estruturais e compará-las com as dos filmes ricos em silício. Assim foram produzidas multicamadas de a-Si:H de poucos nanômetros de espessura com materiais dielétricos. Em algumas destas multicamadas foi promovida a mistura parcial das camadas por meio de bombardeamento iônico. O estudo nas estruturas de multicamadas permitiu caracterizar e analisar as propriedades estruturais e ópticas de materiais nanoestruturados com total e parcial separação de fases para posteriormente contrastá-los com as características dos filmes de oxinitreto de silício ricos em silício. A fim de analisar a influência da interface nas propriedades ópticas destes sistemas as multicamadas foram fabricadas com dois dielétricos diferentes: o óxido de silício e o nitreto de silício. A espessura das camadas dielétricas foi mantida fixa enquanto a das camadas de silício foi variada para avaliar efeitos de confinamento no silício. A caracterização foi feita utilizando técnicas de absorção óptica no UV-Vis, absorção no infravermelho (*FTIR*), espectroscopia Raman, fotoluminescência (*PL*), espectroscopia de absorção de raios X próximos

à borda do silício (*XANES*), e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*HRTEM*). Da análise dos resultados concluiu-se que o confinamento é fundamental para a existência da emissão luminescente embora o tipo de interface influencie a energia e a intensidade da emissão. A análise comparativa com as multicamadas permitiu verificar que os filmes de oxinitreto de silício ricos em silício apresentam, separação parcial de fases já como depositados, os tratamentos térmicos promovem a segregação do silício aumentando conseqüentemente a separação de fases.

Palavras-chave: emissão luminescente, filmes a base de silício, nanoestuturas, efeitos de confinamento quântico.

Abstract

The aim of this doctorate thesis is to enhance the knowledge in the research conducted along the Master degree based on the characterization and study of the structural and luminescent properties of silicon rich silicon oxynitride films ($\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$) deposited at low temperature by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). The results of this study indicated that silicon rich $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ films present luminescence in the visible spectra range with intensity and frequency in correlation with the silicon excess. The results suggested that the silicon excess in the $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ matrix is confined in nanometric silicon clusters responsible for the to quantum size effects as well as for radiative states at the interface of the silicon clusters with the insulating matrix. In the present work in order to evaluate the effect of phase separation, quantum size and interface effects silicon based nanostructured systems presenting total and partial phase separation were produced and their structural and optical properties were characterized in order to correlate them with the silicon rich films ones. In this way multilayers with few nanometers thick a-Si layers with dielectric materials were produced. The mixture of the layers was promoted by ion bombardment in some of these multilayers. The study of these structures permitted the characterization of structural and optical properties of materials with total and partial phase separation with the purpose of comparing them to the silicon-rich silicon oxynitride films characteristics. In order to analyze the interface influence in the optical properties, multilayers systems with two different dielectric materials, silicon oxide and silicon nitride, were fabricated. The dielectric layer thickness was kept constant while the silicon layer was varied in order to study the confinement effect. The characterization was done utilizing UV-Vis optical absorption, infrared absorption (FTIR), Raman spectroscopy, Photoluminescence (PL), X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) techniques. From the results analysis it was concluded that confinement is essential for the existence of luminescent

emission although the type of interface also influences the energy and intensity of the emission. The comparative analysis with the multilayers permitted to verify that the silicon-rich silicon oxynitride films present, as deposited, partial phase separation and that the thermal treatments promotes silicon aggregation thus increasing the phase separation.

Keywords: luminescent emission, silicon based films, silicon based multilayers, quantum confinement effect.

Lista de figuras

Figura 2.2.1 – Ilustração da estrutura de multicamadas depositada por PECVD.....	29
Figura 2.2.2- Simulação da energia e profundidade de alcance dos íons de argônio na estrutura da multicamada de 2nm a-Si:H/SiO ₂	30
Figura 2.2.3- Simulação da profundidade de alcance dos íons de argônio na estrutura da multicamada de 2nm a-Si:H/SiO ₂	31
Figura 2.4.1- Sistema de deposição PECVD.....	36
Figura 2.5.1- Esquema do sistema de tratamento térmico a vácuo.....	38
Figura 2.5.2- Perfil de temperatura do forno KOKUSAI	39
Figura 2.8.1 – Ilustração do processo de absorção.....	41
Figura 2.8.2- Extrapolação de Tauc para o cálculo do gap óptico.....	44
Figura 2.8.3- Representação do método E ₀₄ para o cálculo do gap óptico.....	45
Figura 2.9.1- Representação esquemática do interferômetro de Michelson.....	46
Figura 2.10.1 - Descrição do equipamento de medidas de espectroscopia Raman – Renishaw Ramanscope série 3000.....	48
Figura 2.10.2 - Espectro Raman do silício numa rede cristalina e numa rede amorfa	49
Figura 2.11.1- Espectro de XANES dos filmes de SiO ₂ , Si ₃ N ₄ :H, c-Si e a-Si:H.....	53
Figura 2.12.1- Microscópio eletrônico de transmissão esquemático.....	55
Figura 2.12.2- Amostra mecanicamente polida com a utilização do equipamento que permite o mínimo afinamento da amostra antes do processo de íon milling.	57
Figura 2.12.3- Afinamento da região central da amostra indicado pela transmissão da luz de tom avermelhado, nesta etapa a amostra estará com espessura inferior a 10nm.....	57

Figura 3.2.1- Coeficientes de absorção para (a) MLSiO_2 , (b) MLSi_3N_4 e (c) filmes ricos em silício.....	60
Figura 3.2.2- Extrapolação de Tauc para (a) MLSiO_2 , (b) MLSi_3N_4 , e (c) filmes ricos em silício.....	61
Figura 3.3.1- Espectros Raman para filmes de silício amorfo, silício micro-cristalino e silício poroso.....	64
Figura 3.3.2- Espectros Raman do sistema de multicamadas a-Si:H/ SiO_2 : (a) 2nm a-Si:H, (b) 5nm a-Si:H, (c) 10nm a-Si:H, (d) 15nm a-Si:H, (e) 20nm a-Si:H, (f) 30nm a-Si:H e (g) (variable siz).O inset nas figuras (f e g) refere-se aos valores da deconvolução do sinal Raman em duas bandas após o tratamento térmico.....	66
Figura 3.3.3- Espectros Raman do sistema de multicamadas a-Si:H/ Si_3N_4 :H: (a) 2nm a-Si:H, (b) 5nm a-Si:H, (c) 10nm a-Si:H, (d) 15nm a-Si:H, (e) 20nm a-Si:H, (f) 30nm a-Si:H e (g) (variable size)1nm-2nm-5nm a-Si:H. O inset nas figuras (f e g) refere-se aos valores da deconvolução do sinal Raman em duas bandas após o tratamento térmico.....	68
Figura 3.3.4- Espectros Raman para filmes ricos em silício: (a) como depositados e (b) tratados termicamente a 1000°C.....	69
Figura 3.4.1- Espectros de FTIR dos filmes SiO_2 , a-Si:H e Si_3N_4 :H.....	71
Figura 3.4.2 - Espectros de FTIR das multicamadas de a-Si:H/ SiO_2 com dimensões variáveis da camada silício amorfo de 2nm, VS(1nm,2nm e 5nm), 5nm, 10nm, 15nm, 20nm e 30nm (a) como depositadas e (b)tratadas termicamente a 1000°C.....	72
Figura 3.4.3- Espectros de FTIR das multicamadas de a-Si:H/ Si_3N_4 :H com dimensões variáveis da camada silício amorfo de 2nm, VS (1nm,2nm e 5nm), 5nm, 10nm, 15nm e 20nm (a)como depositadas e (b)tratadas termicamente a 1000°C.....	73
Figura 3.4.4 - Espectros de FTIR dos filmes ricos em silício: (a) como depositados e (b) tratados termicamente a 1000°C.....	74
Figura 3.4.5- Destaque da figura 3.4.4(a) na região da banda Si-H.....	75

Figura 3.5.1- Espectros XANES dos filmes de silício cristalino e silício amorfo.....	76
Figura 3.5.2- Espectros XANES das multicamadas de a-Si:H/SiO ₂ (a) como depositadas e (b) tratadas termicamente a 1000°C.....	77
Figura 3.5.3- Espectros XANES das multicamadas de a-Si:H/Si ₃ N ₄ :H (a) como depositadas e (b) tratadas termicamente a 1000°C....	78
Figura 3.5.4 (a) – Espectros XANES da multicamada de 2nm a-Si:H/SiO ₂ como depositada por PECVD e bombardeada com íons de argônio. (b) Espectros XANES da multicamada de 2nm a-Si:H/SiO ₂ como depositada por PECVD tratada termicamente e bombardeada e tratada termicamente.....	80
Figura 3.5.5- (a) Espectros de XANES da multicamada de 2nm a-Si/Si ₃ N ₄ :H como depositada por PECVD e bombardeada com íons de argônio. (b) Espectros XANES da multicamada de 2nm a-Si:H/Si ₃ N ₄ :H como depositada por PECVD tratada termicamente e bombardeada e tratada termicamente.....	81
Figura 3.5.6- (a) Espectros de XANES da multicamada de 5nm a-Si:H/Si ₃ N ₄ como depositada por PECVD e bombardeada com íons de argônio. (b) Espectros XANES da multicamada de 5nm a-Si:H/Si ₃ N ₄ como depositada por PECVD tratada termicamente e bombardeada e tratada termicamente.....	82
Figura 3.5.7 – Espectros XANES dos filmes de SiO _x N _y de relações 0,45:1 e 0,7:1 (a) como depositados e (b) tratados termicamente a 1000°C.....	83
Figura 3.5.8 – Comparativo entre as multicamadas de a-Si:H/SiO ₂ , a-Si:H/Si ₃ N ₄ :H como depositadas e filme rico em silício (0,45:1) como depositado e tratado termicamente.....	84
Figura 3.6.1. – Espectros de PL dos filmes constituintes das multicamadas: a-Si:H, SiO ₂ , Si ₃ N ₄ :H.....	85
Figura 3.6.2 – Espectro de PL da multicamada de 20nm de a-Si:H/Si ₃ N ₄ :H ajustado por uma curva gaussiana.....	86
Figura 3.6.3- Espectros de PL das multicamadas como depositadas (a) a-Si:H/SiO ₂ , (b) a-Si:H/Si ₃ N ₄ :H.....	87

Figuras 3.6.4 - Espectros de PL das multicamadas de a-Si:H/SiO ₂ e a-Si:H/Si ₃ N ₄ :H após tratamento térmico a temperaturas de 750°C e 1000°C.....	89
Figura 3.6.5 – (a) Espectros de PL das multicamadas de 2nm de a-Si:H/SiO ₂ como preparadas por bombardeamento com íons de argônio e após tratamento térmico. (b) Espectros de PL das multicamadas de 2nm de a-Si:H/Si ₃ N ₄ :H como preparadas por bombardeamento por íons de argônio e após tratamentos térmicos a 750°C e 1000°C.....	91
Figura 3.6.6 - Espectros de PL dos filmes de oxinitreto de silício ricos em silício com relação de deposição de (a) 0,45:1, (b) 0,55:1, (c) 0,65:1 e (d) 0,7:1.....	92
Figura 3.7.1- Imagem de TEM da multicamada 2nm a-Si:H/SiO ₂ como depositada.....	95
Figura 3.7.2- Imagem de HRTEM da multicamada 2nm de a-Si:H/SiO ₂ tratada termicamente a 1000°C.....	96
Figura 3.7.3- Imagem de HRTEM em maior ampliação da multicamada 2nm de a-Si:H/SiO ₂ tratada termicamente a 1000°C.....	96
Figura 3.7.4 – Imagem de HRTEM da multicamada de 5nm de a-Si:H/Si ₃ N ₄ :H como depositada.....	97
Figura 3.7.5 – Imagem de HRTEM com contraste de campo escuro da multicamada de 10nm a-Si:H/Si ₃ N ₄ :H tratada termicamente a 750°C por 1h30min.....	97
Figura 3.7.6 – Imagem de HRTEM em maior ampliação da multicamada de 10nm a-Si:H/Si ₃ N ₄ :H tratada termicamente a 750°C por 1h 30min.....	98
Figura 3.7.7 – Imagem de HRTEM da estrutura camada tripla como depositada.....	99
Figura 3.7.8 – Imagem de TEM da multicamada de 2nm a-Si:H/SiO ₂ bombardeada com íons de argônio como preparada.....	100
Figura 3.7.9 – Imagem de TEM da multicamada de 2nm a-Si:H/SiO ₂ bombardeada com íons de argônio tratada termicamente a 1000°C por 1h30min.....	100

Figura 3.7.10 – Imagem de HRTEM em maior amplitude da multicamada de 2nm SiO ₂ bombardeada com íons de argônio e tratada termicamente a 1000°C por 1h30min.....	101
Figura 3.7.11 – Imagem de TEM da multicamada de 5nm SiO ₂ bombardeada com íons de argônio como preparada.....	101
Figura 3.7.12-Imagem de HRTEM do filme 0,45:1 como depositado. O padrão de difração amorfo é apresentado no <i>inset</i>	102
Figura 3.7.13- Imagem de HRTEM do filme 0,45:1 após tratamento térmico a 1000°C por 1h 30min se observam cristallitos de silício. No <i>inset</i> o padrão de difração dos cristallitos.....	103
Figura 3.7.14- Imagem de HRTEM do filme 0,45:1 após o tratamento térmico a 1000°C por 1h 30min. Região central da amostra com cristallitos de silício inferiores a 5nm confirmados na difração (<i>inset</i>).....	103

ANEXO A

Figura 1.1 – Representação dos modos normais de vibração para uma molécula hipotética A-X ₂	115
Figura 2.1- Processos de interação da luz com a matéria.....	117
Figura 2.2 - Molécula formada por dois átomos diferentes, de massas m ₁ e m ₂ , separados por uma distância r e o modelo mecânico correspondente.....	119
Figura 3.1- Processos de recombinação em um semiconductor.....	122
Figura 4.1- Esquema ilustrativo da fonte de radiação síncrotron.....	124
Figura 4.2- Ilustração da medida de XAFS para um filme de SiO ₂	127
Figura 5.1.1-Interações do feixe de elétrons com a matéria.....	130
Figura 5.1.2- Ilustração da esfera de Ewald cortando os planos cristalinos de um cristal hipotético.....	133
Figura 5.2.1- Figuras de difração por espalhamento de elétrons.....	135

Lista de tabelas

Tabela 2.3.1 – Parâmetros de deposição dos filmes constituintes das multicamadas e dos filmes de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ ricos em silício.....	33
Tabela 2.3.2 – Conjuntos de multicamadas produzidas.....	34
Tabela 3.2.1 - Composição química dos filmes homogêneos e dos filmes de SiO_xN_y ricos em silício.....	59
Tabela 3.2.2 – Valores de E_{O4} e E_{opt} (gap de Tauc).....	62

SUMÁRIO

Capítulo 1.....	18
Introdução e Justificativa.....	18
Objetivo.....	26
 Capítulo 2.....	 27
2.1-Introdução.....	27
2.2 - Metodologia.....	28
2.3 - Obtenção das amostras.....	32
2.4-Técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD)	34
2.5-Descrição do sistema de tratamento térmico.....	37
2.6-Descrição das técnicas de caracterizações.....	39
2.7- Descrição da técnica de RBS	39
2.8- Descrição da absorção óptica UV-Vis.....	41
2.9 – Descrição da técnica FTIR	45
2.10 – Descrição da técnica de Raman e fotoluminescência (PL).....	47
2.11 - Descrição da técnica de XANES.....	51
2.12– Descrição do processo de obtenção da imagem por TEM.....	54
 Capítulo 3.....	 58
3.1- Introdução.....	58
3.2 Composição química e absorção óptica.....	59
3.3 - Espectroscopia Raman.....	64
3.4 - FTIR.....	70
3.5 - XANES.....	75
3.6 - Fotoluminescência, PL.....	85

3.7 - HRTEM.....	94
Capítulo 4.....	106
4.1- Introdução.....	106
Conclusões	107
Trabalhos decorrentes.....	110
Anexo A.....	113
Introdução.....	113
1 Absorção no infravermelho.....	114
2 Efeito Raman.....	117
3 Fotoluminescência em semicondutores.....	121
4 Espectroscopia de absorção de raios X próximos a borda (XANES).....	124
5 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	128
5.1 – Interação elétron–matéria.....	130
5.2 – Difração de elétrons em TEM.....	134
Referências.....	137

Estudo das propriedades estruturais e ópticas em materiais nanoestruturados a base de silício

CAPÍTULO 1

Introdução e justificativa

A alta demanda de transmissão de informações com elevadas taxas e o avanço na tecnologia da informação tem atingido o limite em que problemas como velocidade versus conexão de dispositivos se tornam uma barreira [1]. Assim, para o contínuo progresso na transmissão de informações, se fez necessário o desenvolvimento da optoeletrônica que permite gerar, modular, amplificar, transmitir e detectar sinais de luz, ou seja, circuitos optoeletrônicos integrados com maiores funcionalidades que os circuitos eletrônicos e ópticos separados [2]. Porém o silício, material por excelência da microeletrônica e em grande medida responsável pela magnitude do crescimento da tecnologia dos microcircuitos em eletromecânica e na produção de dispositivos microeletromecânicos como: cantilever, micropontes suspensas para aplicação como guias de onda [3, 4], apresenta alguns limites físicos. Novas funcionalidades obtidas pela combinação das propriedades de compostos como SiGe/Si para aplicações em altas frequências; porém em virtude do seu *gap* indireto, o torna um pobre emissor de luz, e, portanto, um material inapropriado para aplicações ópticas [1, 2, 5]. Por esse motivo o desenvolvimento dos dispositivos optoeletrônicos foi baseado em compostos do grupo III-V (grupo dos nitretos, fosfetos e arsenetos) que, por possuírem *gap* de transição direta apresentam eficiente emissão luminescente, sendo desta forma os mais indicados para a produção de laser e diodo emissor de luz. Esses desenvolvimentos apontam como uma aplicação híbrida da integração das funcionalidades eletrônicas e ópticas

para a indústria da microeletrônica e de telecomunicações; também rapidamente emergem os semicondutores do grupo II-VI que ocupam o segundo lugar em aplicações ópticas como, por exemplo, o CdSe, ZnTe, CdS, ZnSe ou ZnS. Entretanto, existe incompatibilidade de processamento entre esses compostos exóticos do grupo III-V e os II-VI e a microeletrônica do silício além de um alto custo de produção quando comparado à bem estabelecida tecnologia de processamento do silício [6].

Na deposição de compostos luminescentes do grupo III-V, com destaque aqui para os nitretos como o nitreto de gálio (GaN), arseneto de gálio (GaAs), e nitreto de índio gálio (InGaN) [7, 8, 9, 10, 11], se utiliza carbeto de silício ou o próprio silício como substrato visando uma melhora na qualidade cristalina dos filmes no crescimento epitaxial, como camada semi-isolante ou também para deposição de contato na superfície deste para medidas elétricas e de transporte. A qualidade cristalina em compostos do tipo nitreto de boro (BN), nitreto de alumínio (AlN) e GaN é crucial para obter uma emissão satisfatória no UV e também para seu uso em transistores de alta velocidade. É muito comum o aparecimento de defeitos como deslocamentos e alto estresse entre as camadas que prejudicam as propriedades do composto crescido. No caso do crescimento do nitreto de alumínio gálio (AlGaN), numa configuração de múltiplos poços quânticos, a qualidade cristalina pode ser melhorada pelo uso do carbeto de silício (SiC) como substrato e sobre este uma camada de AlN. Este procedimento diminui o estresse gerado nas interfaces pelo descasamento do parâmetro de rede e, conseqüentemente, há uma melhora na qualidade cristalina do filme [9]. Também, na produção de diodo laser de cavidade vertical, sobre o substrato de SiC é crescida a liga InGaN, através da técnica de deposição química a vapor de compostos organometálicos (*MOCVD*), e acima desta uma camada de GaN dopada com magnésio. O uso do SiC, neste caso, auxilia na preparação de contatos tipo n, utilizando-se a liga Ti/Au depositada na superfície do SiC, e na superfície do GaN dopado com magnésio utiliza-se a liga Pd/Au para o contato tipo p e faz-se a injeção de corrente pulsada nos contatos obtendo-se o espectro de emissão [10]. Contudo,

em todas essas descrições a preparação é um método de elevado custo, composto de diversas etapas de processamento que se tornam inapropriadas. Assim, paralelamente a estes desenvolvimentos permaneceu o interesse de conciliar num mesmo dispositivo a microeletrônica e a optoeletrônica impulsionando a pesquisa de materiais luminescentes compatíveis com a tecnologia do silício [11], especialmente a partir de 1990 quando Canham observara intensa emissão luminescente, na região visível do espectro, no silício poroso [12, 13, 14]. O silício poroso, que é geralmente produzido através da dissolução de silício em solução aquosa de ácido fluorídrico (HF), apresenta uma estrutura de finos canais com dimensões nanométricas. Devido à diminuição das dimensões do material, os elétrons ficam confinados nessa estrutura de finos canais e, ao aplicar luz no material de estrutura fina, os pares gerados, com a diminuição da mobilidade, têm maior probabilidade de se recombinar, o que produz emissão de luz [15]. Observou-se também que a faixa de emissão do silício poroso varia de acordo com as dimensões dos nanofios, resultado atribuído por Canham ao aumento do *gap* do material em consequência do confinamento quântico dos elétrons na estrutura. Assim, a luz emitida terá menor comprimento de onda quanto menor se tornarem os nanofios, entretanto, surge uma limitação desse processo, já que para se produzir uma estrutura mais fina é necessário um tratamento químico mais severo, o que torna a estrutura porosa muito frágil [16].

A partir dos resultados observados no silício poroso, novas pesquisas estão se desenvolvendo em sistemas com melhores características físicas e melhor estabilidade química. Materiais a base de silício com aglomerados de dimensões nanométricas e estruturas de silício em multicamadas de dimensões nanométricas também apresentam emissão de luz na faixa visível do espectro [16, 17, 18]. As diferentes aplicações que a tecnologia baseada no silício oferece para aplicação em óptica cobrem não apenas interconexão óptica, mas displays integrados de baixo custo, sistemas de fibra óptica, microsensores ópticos e sistemas de imagens. Essas pesquisas apresentam perspectivas promissoras na produção de novos materiais baseados em silício que

visam obtenção de dispositivos emissores para aplicações em optoeletrônica, como o diodo emissor de luz (*LED*) e o laser, entre outros [19, 20, 21, 22, 23]. Dentre esses se destacam também o estudo de multicamadas de Si/SiO₂ e de *clusters* de silício em matrizes de *gap* largo, como SiO₂, oxinitreto de silício hidrogenado (SiO_xN_y:H) ou nitreto de silício (a-SiN_x:H) [24, 25, 26, 27]. Para a produção desses materiais são utilizadas técnicas como epitaxia por feixe molecular (*MBE*), implantação iônica, *sputtering* e deposição química a vapor assistida por plasma (*PECVD*), entre outras. Entretanto, não se pode afirmar qual mecanismo de emissão luminescente está envolvido nas diferentes emissões observadas nesses filmes. Os mecanismos envolvidos podem ser relacionados a efeitos de tamanho quântico do silício na matriz analisada como também defeitos presentes na interface óxido/silício [28, 29, 30, 31, 32].

O grupo de novos materiais e dispositivos (GNMD) vem utilizando a técnica de deposição a baixa temperatura *PECVD* para obtenção de filmes de oxinitreto de silício (SiO_xN_y:H) com proporção *x* e *y* variáveis. Obtêm-se filmes de composições que vão desde um filme tipo óxido de silício (a-SiO₂) até um filme de nitreto de silício (a-Si₃N₄) que podem ser depositados em diferentes substratos. Atualmente, o GNMD tem interesse em estudar as possíveis aplicações dos filmes produzidos em óptica integrada. Inserido neste grupo, no final do ano de 2003, foi apresentada a dissertação de mestrado baseada nas caracterizações estruturais e ópticas dos filmes de SiO_xN_y:H ricos em silício a diversas proporções [33]. Os filmes continham em sua composição a incorporação de silício nas proporções de 36at% a 66at%. A incorporação de nitrogênio nos filmes se manteve em torno de 20at%, e a incorporação de oxigênio variou de 15at% a 43at%. Para explicar a formação de aglomerados de silício nos filmes considera-se uma matriz do tipo SiO₂ que contém 33at% de silício, os filmes depositados apresentaram um excesso de silício acima deste valor que variou de 3at% de silício a 33at% de silício. Esse excesso de silício na matriz propicia a formação dos aglomerados de silício amorfo. Para o estudo da presença dos aglomerados de silício e sua influência na emissão luminescente, as técnicas de espectroscopia

Raman correlacionada com a fotoluminescência (*PL*) foram empregadas. A correlação objetivava entender como a proporção de silício nos filmes influenciava na emissão luminescente, tendo em vista que os filmes foram produzidos a diversas proporções de silício. Os resultados de espectroscopia Raman revelaram que os filmes apresentavam uma banda referente às ligações do silício amorfo centrada em 480 cm^{-1} . Esta banda era maior em intensidade e em largura para as amostras com maior concentração de silício até quase desaparecer para a amostra com menor concentração de silício comparativamente em relação a um filme de silício amorfo depositado por *PECVD*.

Foram realizados tratamentos térmicos nos filmes a diversas temperaturas com o interesse em aumentar a segregação de silício. Observou-se, por espectroscopia Raman, que para os filmes com menor concentração de silício após os tratamentos térmicos a temperatura de 1000°C houve a segregação de silício amorfo, com aumento da largura e intensidade do sinal centrado em 480 cm^{-1} . Para os filmes com maior concentração de silício, houve além do aumento da banda do silício amorfo o surgimento de um pico em 520 cm^{-1} indicativo das ligações de silício cristalino nos filmes.

Após este detalhamento por espectroscopia Raman, passou-se a observar a influência dos aglomerados de silício amorfo e cristalino na emissão luminescente em todos os filmes como depositados. Observou-se que no grupo dos filmes que apresentou, por espectroscopia Raman, uma banda com pequeno sinal referente às ligações de silício centradas em 480 cm^{-1} a emissão luminescente foi muito pequena em intensidade. Entretanto, a intensidade luminescente aumentou com o acréscimo da concentração de silício até o ponto em que acima de uma determinada concentração houve a diminuição na intensidade luminescente. Esse decréscimo da intensidade luminescente ocorreu para os filmes que apresentaram a mais larga e intensa banda em 480 cm^{-1} .

Após os tratamentos térmicos, ocorreu segregação de silício, nos filmes com maior concentração de silício observou-se o sinal de silício cristalino centrado em torno de 519 cm^{-1} , esses tiveram a intensidade de emissão luminescente piorada. A intensidade luminescente diminuiu tanto

mais aumentava a intensidade da banda de silício cristalino. Isso realmente entra em acordo com o fato de que o silício cristalino não apresenta apreciável emissão luminescente devido ao fato de ser um material com *gap* indireto. Por outro lado para o grupo de filmes com sinal de silício amorfo centrado em 480 cm^{-1} , observou-se um aumento na intensidade luminescente. De um modo geral, as emissões luminescentes mostraram uma tendência a se deslocar para menor energia após os tratamentos térmicos [34, 35]. Este deslocamento em energia foi inicialmente associado ao tamanho de aglomerado de silício amorfo. Para aglomerados de tamanhos menores, observou-se maior intensidade luminescente com emissão em mais alta energia. Para aglomerados maiores, nos filmes com sinal de silício amorfo mais largo e mais intenso, observou-se menor intensidade luminescente com emissão em mais baixa energia até quase desaparecer para os filmes com sinal de silício cristalino.

A presença dos aglomerados de silício e a quantidade de material amorfo foram analisadas por *XANES* e espectroscopia Raman. Pôde-se afirmar que os aglomerados existem, entretanto, não era possível dizer como estavam distribuídos na matriz. Para complementar a análise da observação desses aglomerados era imprescindível a utilização da técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*HRTEM*) com a finalidade de estimar a dimensão dos mesmos, uma vez sabida de outros trabalhos apresentados na literatura de que esses são da ordem de 2nm a 5nm. Sendo que para tamanhos abaixo 2nm, ou seja, onde o empilhamento cristalino é inferior a quatro planos atômicos há grande dificuldade de se obter distinção de contraste numa matriz de SiO_2 [31, 36, 37]. A constatação da presença dos aglomerados cristalinos nos filmes ricos em silício foi uma proposta para os trabalhos futuros.

A dissertação de mestrado foi apresentada à Escola Politécnica com o tema: “Estudo da fotoluminescência em filmes de oxinitreto de silício ricos em silício depositados pela técnica de *PECVD*” [33].

Entretanto, agora, de forma a analisar melhor o mecanismo de emissão luminescente nos materiais a base de silício, em particular, nos

materiais isolantes com aglomerados de silício, propôs-se o estudo de doutorado. Esse estudo teve como objetivo dar continuidade às evidências na emissão luminescente na região do visível obtidas no mestrado. Foram depositadas multicamadas de silício amorfo alternado com camadas de dielétricos de *gap* largo (SiO_2 ou Si_3N_4) utilizando-se a técnica de deposição *PECVD*. Para cada multicamada as dimensões das camadas de a-Si:H foi controlada e as espessuras do dielétrico mantido constante. Em sistemas como de multicamadas é possível controlar a dimensão lateral de material depositado e a interface. Como se deseja estudar a influência do tamanho da camada de silício e da interface na emissão luminescente, essa estrutura permite o controle dos parâmetros importantes nos resultados. Em vários trabalhos, as emissões luminescentes observadas parecem um assunto de controvérsias e de várias suposições [38, 39, 40, 41, 42]. Ao controlar o tipo de interface (matriz isolante) e a dimensão da camada de silício, espera-se entender a importância devida a cada fator. Também na estrutura de multicamadas, onde há total separação de fases, é possível controlar o número de interfaces ao depositar um número determinado de camadas de silício amorfo com dielétrico de *gap* largo. Nesse estudo será feita a comparação de um número determinado de interfaces e será promovida a mistura intencional na estrutura das multicamadas a fim de combinar os resultados obtidos com os filmes de SiO_xN_y ricos em silício e qualificar a importância dessas na emissão luminescente.

Esse trabalho de doutorado foi realizado junto ao GNMD que tem como interesse aplicar os conhecimentos da produção de filmes por *PECVD* dentro da optoeletrônica integrada. O GNMD vem trabalhando com a produção e caracterização de filmes de SiO_2 , Si_3N_4 :H e SiO_xN_y :H pela técnica de *PECVD* bem como a produção de guias de onda pela deposição de películas de $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{N}_y$:H e busca novas aplicações dos filmes que têm produzido pelas destacadas propriedades ópticas que estes apresentam [43, 44, 45].

A ordem desse trabalho está separada em 4 capítulos. Nesse capítulo 1 foi apresentada a introdução e a justificativa que se propôs para esse trabalho mediante o desenvolvimento científico realizado por

vários outros grupos de pesquisa e o interesse abordado aqui seguido do objetivo do trabalho.

No capítulo 2 é apresentada a metodologia utilizada nesse trabalho. Também será feita uma breve apresentação do sistema de deposição por plasma a baixa temperatura *PECVD* e do sistema de tratamento térmico e das técnicas de caracterizações: *RBS*, absorção óptica, *FTIR*, Raman, *PL*, *XANES* e *HRTEM*.

No capítulo 3 são apresentados os resultados de *RBS*, absorção óptica, espectroscopia Raman, *FTIR*, *XANES*, *PL* e *HRTEM*.

No capítulo 4 são apresentadas as conclusões, os trabalhos futuros decorrentes dos resultados obtidos no doutorado e os trabalhos decorrentes.

Por fim é apresentado no ANEXO A, informações adicionais a respeito das técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho.

Objetivo

Esse trabalho tem por objetivo investigar a origem da *PL* observada em filmes de SiO_xN_y ricos em silício por meio da análise de dois sistemas de multicamadas de espessura controlada de a-Si:H com camadas de espessura fixa de dielétricos a base de silício (SiO_2 e Si_3N_4). Nas multicamadas é possível ter o controle da espessura da camada de silício amorfo e também do tipo de interface, assim pretende-se com isso analisar o efeito de cada fator relevante na *PL*, a saber: separação de fases, tipo de interface, e o tamanho da camada de silício.

CAPÍTULO 2

2.1 Introdução

Nesse capítulo será descrita a metodologia e a obtenção das amostras para esse trabalho. Também será descrito o sistema de deposição e o sistema de tratamento térmico utilizado no estudo das amostras e as técnicas de caracterizações, a saber: Rutherford *backscattering* (*RBS*), absorção óptica no UV-Vis, *FTIR*, espectroscopia Raman, *PL*, *XANES*, *TEM*.

2.2 Metodologia

Este trabalho objetiva investigar a origem da fotoluminescência observada em filmes de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ ricos em silício por meio da análise em sistemas de multicamadas compostas de a-Si e dois dielétricos diferentes a saber: óxido de silício e nitreto de silício. A escolha desses dielétricos se deve ao fato que no caso de filmes de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ ricos em silício há segregação do excesso de Si em aglomerados de a-Si:H os quais estão embebidos na matriz do oxinitreto de silício intermediário entre o Si_3N_4 e o SiO_2 . Também foram produzidos filmes de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ ricos em silício com composições controladas em torno da mais intensa emissão luminescente e os resultados obtidos nas multicamadas foram correlacionados com os desses filmes.

Assim a metodologia seguida foi:

Utilizando-se a técnica de deposição química assistida por plasma (*PECVD*), iniciou-se a deposição dos filmes individuais, a saber: o silício amorfo hidrogenado, e os dielétricos, óxido de silício e nitreto de silício. Uma vez realizada a caracterização dos filmes quanto a sua composição química e taxa de deposição passou-se à deposição dos dois conjuntos de multicamadas pela combinação dos filmes: a-Si:H/ SiO_2 e a-Si:H/ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$. Em cada série a espessura e o tipo de material dielétrico são mantidos fixos e a espessura da camada de silício amorfo é variada, o esquema dessa deposição é mostrado na figura 2.2.1.

Figura 2.2.1 Ilustração da estrutura de multicamadas depositada por PECVD.

A vantagem do estudo das multicamadas é que nesse sistema se tem o controle tanto do tipo de interface entre os materiais como da espessura de material depositado além de permitir a construção de barreiras de potencial semelhantes às de um poço quântico [46]. Assim pode-se verificar mais claramente o efeito da espessura da camada de silício junto às barreiras de material de *gap* largo (Si_3N_4 e SiO_2 com *gap* ópticos de 4 a 8eV).

A seguir foram produzidos os filmes de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ ricos em silício através do controle da relação dos gases $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ a fim de obter material numa faixa estreita de composição química, a relação de fluxos utilizada foi de 0,45:1, 0,55:1, 0,65:1 e 0,7:1.

As multicamadas e os filmes ricos em silício foram submetidos a tratamentos térmicos em forno a vácuo com pressão de 10^{-6} Torr.

Ainda, as multicamadas foram bombardeadas com íons de argônio a fim de realizar a mistura de fases. O objetivo era obter a mistura entre as camadas de a-Si e dielétrico e correlacionar o efeito nos resultados de XANES e TEM. Foi necessário realizar a simulação do processo de bombardeamento dos íons segundo a densidade (g/cm^3) dos elementos

constituintes das amostras. A energia do feixe de argônio foi determinada de forma a que os íons atingissem uma grande faixa de profundidade das multicamadas respeitando o limite de energia do canhão de implantação que é de 100 KeV. Para um resultado da simulação obtido para uma energia inferior de 60 KeV, observou-se que a profundidade dos íons é pequena como ilustrado na figura 2.2.2.

Figura 2.2.2 – Simulação da energia e profundidade de alcance dos íons de argônio na estrutura da multicamada de 2nm a-Si:H/ SiO₂.

A dose utilizada foi de $1,25 \times 10^{12}$ átomos/cm² que corresponde a uma dose regularmente utilizada no processo de dopagem em diodos [47]. Porém como mencionado, o objetivo que se buscava era que a estrutura da multicamada fosse misturada, ou seja, que houvesse a mudança das propriedades químicas da estrutura pela introdução dos íons de argônio quebrando as ligações das moléculas, promovendo danos à estrutura, originando assim uma variação das ligações no material. A

simulação da dose e a profundidade de alcance dos íons obtida estão ilustradas na figura 2.2.3.

Figura 2.2.3 – Simulação da profundidade de alcance dos íons de argônio na estrutura da multicamada de 2nm a-Si:H/SiO₂.

Logo após o processo de bombardeamento, as amostras foram submetidas a um processo térmico de recuperação a temperatura de 320°C por 1h30min. O processo de recuperação tem o objetivo de diminuir os efeitos causados pelo bombardeamento de íons (redução de tensões), porém a uma temperatura que não promova nucleação ou cristalização no filme. O tratamento foi realizado sob vácuo para que se obtivessem estruturas comparáveis as como depositadas pelo processo por *PECVD* realizado nessa mesma temperatura. Foram analisadas as amostras como preparadas (bombardeadas com íons de argônio e após processo de recuperação) e após a realização de tratamento térmico para promover mudanças estruturais no material.

As amostras produzidas foram caracterizadas pelas técnicas de: *RBS*, absorção Uv-Vis, espectroscopia Raman, *FTIR*, *PL*, *XANES*, *TEM*.

As deposições dos filmes componentes das multicamadas ($a\text{-Si:H}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ e SiO_2), das multicamadas e dos filmes $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ ricos em silício foram feitas em substrato de carbono liso para medidas de *RBS* e espectroscopia Raman, substrato de silício tipo-p (100) para caracterizações por *FTIR*, *PL*, *XANES* e *TEM* e em substrato de vidro *corning 7059* para medidas de absorção UV-Vis. As dimensões dos substratos foi de aproximadamente 1 cm^2 .

2.3 Obtenção das amostras

Os filmes constituintes das multicamadas foram produzidos utilizando-se as misturas gasosas de $\text{SiH}_4 + \text{H}_2$ (para produção do $a\text{-Si:H}$), $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ (para produção de SiO_2) e $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ (para produção do $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$). A temperatura de deposição foi de 320°C e a potência de RF de 10 watts de forma a permitir a baixa taxa de deposição dos filmes. Para o filme de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ utilizou-se outros parâmetros de deposição a fim de obter filmes com menor incorporação de silício em contraste com o mesmo filme depositado a potência de 10W e que será discutido no capítulo 3. Os filmes $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ ricos em silício foram produzidos através do controle da relação de fluxos de $\text{N}_2\text{O/SiH}_4$. Manteve-se constante o fluxo de N_2O e variado o fluxo de SiH_4 utilizando-se uma potência de RF de 100W e temperatura de 320°C . Os parâmetros de deposição para todas as amostras estudadas neste trabalho são mostrados na tabela 2.3.1.

Tabela 2.3.1 – Parâmetros de deposição dos filmes constituintes das multicamadas e dos filmes de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ ricos em silício.

Material	Gás	Fluxo (sccm)	Pressão (mTorr)	Potência (W)	Taxa deposição (nm/min.) $\pm 10\%$
Silício amorfo	SiH_4	3	26	10	2,2
	H_2	100			
SiO_2	SiH_4	3	23,7	10	12
	N_2O	60			
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H(a)}$	SiH_4	3	22,1	10	4,5
	N_2	50			
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H(b)}$	SiH_4	3	40	25	8,3
	N_2	300			
Relação $\text{N}_2\text{O/SiH}_4$	Fluxo (sccm)		Espessura (nm) $\pm 10\%$	Potência (W)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
	N_2O	SiH_4			
0,45:1	30	13,5	500	100	320
0,55:1	30	16,5			
0,6:1	30	19,5			
0,7:1	30	21			

A partir da determinação dos parâmetros de deposição para os filmes individuais foi possível produzir as multicamadas e se planejou, através do tempo de deposição, controlar a espessura da camada depositada nas seguintes dimensões: 10 camadas de silício amorfo da espessura desejada intercalada com 11 camadas de 15 nm de óxido de silício de forma a lograr uma estrutura que iniciasse e terminasse com uma camada de dielétrico. Esse processo foi adotado para obter multicamadas com espessuras de silício amorfo de 2nm, 5nm, 10nm, 15nm, 20nm, 30 nm. Também foi depositada uma estrutura de tamanhos variados (*variable size*, VS) com dimensões de silício amorfo de 1nm, 2nm e 5nm dispostos aleatoriamente na estrutura da multicamada.

Na tabela 2.3.2 a seguir estão descritas as multicamadas que foram produzidas.

Tabela 2.3.2 – Conjuntos de multicamadas produzidas.

MLSiO₂ a-Si:H/ 15 nmSiO₂	MLSi₃N₄ a-Si:H/ 15 nm Si₃N₄:H(b)
2nm	2nm
5nm	5nm
10nm	10nm
15nm	15nm
20nm	20nm
30nm	30nm
VS*	VS*

VS* - camada de silício de tamanhos variados com 1nm, 2nm e 5nm.

Durante o processo de deposição das camadas foi feito um plasma de hidrogênio para interromper a deposição do filme anterior e subsequente melhora da interface. Outro fator importante na utilização do plasma de hidrogênio foi de passivar as ligações do silício com o hidrogênio diminuindo a densidade de *dangling bonds* na interface e conseqüentemente melhorar a eficiência nas recombinações radiativas. Dessa forma, o processo foi feito sem interrupção do plasma obtendo assim a deposição contínua das multicamadas. Assim, passaremos para a descrição da técnica de deposição *PECVD* e das técnicas de caracterização.

2.4 Técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (*PECVD*)

A deposição de precursores na fase gasosa ativada por rádio frequência (*PECVD*, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) destaca-se devido a algumas particularidades. O processo é seco, rápido, de fácil execução, e realizado a baixa temperatura (320°C). Proporciona materiais uniformes, homogêneos, com propriedades fortemente dependentes dos parâmetros de deposição.

O plasma pode ser gerado pela aplicação de campos elétricos contínuos ou alternados à mistura gasosa. Desta forma os elétrons livres do gás adquirem energia cinética do campo elétrico e são acelerados. Colisões inelásticas entre elétrons energéticos e moléculas dão origem a uma série de espécies tais como, outros elétrons, íons, radicais livres, átomos e moléculas em estados excitados. De uma forma geral estas espécies ativadas pela descarga são muito reativas e tendem a interagir com as superfícies, formando filmes.

Materiais depositados por *PECVD* podem ser orgânicos ou inorgânicos, dependendo da composição química do plasma. Entretanto, partindo-se da mesma mistura gasosa, pode-se obter, por exemplo, filmes poliméricos (amorfo de baixa densidade e moles), carbono-amorfo hidrogenado e carbono grafítico com estrutura altamente ordenada e baixa dureza. Ou ainda filmes a base de silício, como o óxido de silício, o filme rico em silício com alta concentração de nitrogênio e oxigênio, ou filme do tipo nitreto de silício com menor incorporação de oxigênio com índice de refração e *gap* óptico variável [34, 35, 48]. Tais resultados são devidos ao diferente grau de interação entre o plasma e a superfície, e podem ser controlados pelos parâmetros experimentais (como potência, pressão e fluxo dos gases, frequência de excitação e temperatura do substrato durante o processo). Variações nestes parâmetros afetam diretamente as características intrínsecas do plasma, isto é, a densidade eletrônica e iônica, a função distribuição de energia dos elétrons, o potencial de plasma, entre outros.

Portanto, a técnica de *PECVD* permite a obtenção de filmes com uma ampla gama de aplicações através do controle dos parâmetros do processo. Exemplos são camadas isolantes/condutoras com espessuras controladas utilizadas na fabricação de dispositivos eletrônicos, filmes transparentes apropriados para aplicações ópticas como guias de onda, camadas anti-refletivas, revestimentos entre outras [49, 50, 51, 52, 53, 54, 55].

Outra vantagem deste processo é o alto grau de conformidade do filme depositado sobre um substrato que é completamente embebido no plasma. Assim, objetos com formatos complexos e mesmo com

perfurações recebem uma camada de filme com alto grau de uniformidade. De modo a garantir alta qualidade e reprodutibilidade, os efeitos dos parâmetros experimentais nas características do plasma devem ser conhecidos e controlados.

Na figura 2.4.1 é apresentado um diagrama esquemático do sistema de deposição.

Figura 2.4.1- Sistema de deposição *PECVD*.

O sistema de deposição é constituído por uma câmara de deposição que contém os eletrodos e a resistência de aquecimento do substrato. Os cilindros de gases são ligados à câmara de deposição através das linhas de fluxo, constituídas no caso por tubos de aço eletro-polido. As linhas possuem sensores controladores do fluxo de gás, o sistema de bombeamento de alto vácuo bem como as bombas de processo estão também ligadas, através de acessos existentes na parte inferior, à câmara de deposição.

Na câmara de deposição, é gerado o plasma pela aplicação da tensão RF de potência ajustável. O sistema gerador de RF consiste de uma fonte de frequência ajustada a 13,56 MHz ligada a um adaptador de

impedância acoplado às grades dos eletrodos, posicionadas acima do porta substrato. As moléculas do gás são bombardeadas pelos elétrons presentes que são acelerados pelo campo elétrico criado pela aplicação da tensão de RF nos eletrodos. Ocorre a quebra das moléculas dos gases durante o processo, há a geração de espécies reativas e as subseqüentes reações químicas, que levam ao crescimento do filme no substrato mantido a uma temperatura apropriada. Finalmente, o sistema de bombeamento de processo se encarrega da retirada das espécies que não reagiram e dos subprodutos gasosos mantendo constante a pressão na câmara.

Assim, as variáveis de deposição na técnica *PECVD*, ou seja, os parâmetros controláveis são: a potência de RF, a temperatura do porta substrato, a pressão na câmara e a vazão dos gases. Os parâmetros selecionados na deposição são os que determinam as propriedades físicas, elétricas e ópticas dos filmes crescidos e o controle no ajuste desses parâmetros torna possível depositar os filmes de forma reprodutível [56].

2.5 Descrição do sistema de tratamento térmico

Para a análise das propriedades dos filmes obtidos neste estudo foram realizados tratamentos térmicos em um sistema de vácuo que é descrito brevemente a seguir.

O sistema de tratamento térmico a vácuo consiste de um sistema de vácuo acoplado a um forno de aquecimento resistivo (KOKUSAI - Tokyo Japan) revestido por cerâmica refratária. Um tubo de quartzo é colocado no interior do forno na região entre as resistências de aquecimento. Este tubo tem uma polegada de diâmetro por um metro de comprimento e o material a ser tratado termicamente é inserido em seu interior. O tubo é então ligado ao sistema de bombeamento a vácuo constituído por bomba turbomolecular modelo Pico Dry – Edwards High Vacuum isento de óleo. Esse sistema garante a proteção contra contaminantes externos advindos do próprio óleo e alcança uma pressão no tubo de 10^{-6} Torr.

O forno tem como característica três zonas de aquecimento que são ajustadas pelo painel de controle de temperatura localizado na frente, conforme ilustra a figura 2.5.1. O ajuste destas três zonas permite obter um patamar central que apresenta uma temperatura constante dentro da faixa de 1%. Este patamar central tem um comprimento físico que varia com a temperatura, conforme a figura 2.5.2 onde se observa o perfil de temperaturas do forno. O comprimento do patamar central para temperaturas abaixo de 550°C se torna muito pequeno dificultando o tratamento térmico de várias amostras ao mesmo tempo a uma temperatura controlada, contudo para temperaturas acima de 850°C a região atinge maiores comprimentos com temperatura constante.

Figura 2.5.1- Esquema do sistema de tratamento térmico a vácuo.

O ajuste de temperatura é feito da seguinte maneira: as zonas mais externas ao forno, indicadas na figura 3.3.1 por Z1 e Z2, ficam mantidas a temperaturas mais altas, na zona central (ZC), a temperatura se mantém ajustada na qual se deseja trabalhar. A medida da temperatura é feita pelo termopar que está localizado na parte externa do tubo de quartzo, junto à ZC. O termopar utilizado é da liga cromel-alumel, conhecido comercialmente como tipo K, e trabalha na faixa de -230°C até 1200°C.

Figura 2.5.2- Perfil de temperatura do forno KOKUSAI.

2.6 Descrição das técnicas de caracterizações

Serão abordados resumidamente alguns aspectos importantes da descrição experimental das técnicas de caracterizações utilizadas nesse trabalho. Primeiramente será abordada a técnica de *RBS*, absorção óptica na região UV-Vis, *FTIR* e em seguida as técnicas de Raman e *PL* onde se utilizou a mesma montagem experimental. Após, serão detalhados alguns aspectos das medidas de *XANES* e do equipamento de *TEM*.

2.7 Descrição da técnica de *RBS*

A composição química de filmes finos pode ser determinada através da técnica de *RBS*. O princípio dessa técnica consiste em: ao incidir de um feixe colimado de partículas alfa $^4\text{He}^+$ na superfície do material, uma parte do feixe incidente atravessa o material e outra parte do feixe fica retida, esse fator depende da espessura do material a ser analisado. As partículas que se chocam com os núcleos dos átomos que compõem o

material retornam em ângulos de espalhamento diferentes do incidente. Um detector recolhe essas partículas alfa que o converte em sinal elétrico proporcional a energia do íon espalhado. Com essa informação é gerado um espectro de contagens de partículas espalhadas por faixa de energia que terão uma correspondência linear com o que se denomina número de canal. Na técnica de *RBS* os seguintes fatores definem sua eficiência na determinação da composição química dos materiais, a saber:

Fator cinemático: a fim de que não provoque reações nucleares seleciona-se a energia das partículas alfa ($^4\text{He}^+$) assegurando assim que o choque com os núcleos atômicos seja elástico, ocorre a colisão do íon incidente que transfere parte de sua energia ao átomo que se choca.

Seção de choque (Γ): representa a probabilidade de ocorrer choque entre o íon incidente e o átomo do material analisado. Quanto maior o raio do átomo, maior será o valor para Γ .

Seção de freamento: esse fator está relacionado com os íons que não se chocam com átomos da superfície e interagem com as nuvens eletrônicas perdendo energia e conseqüente perda de energia cinética. Assim, esses íons são contabilizados em outro canal correspondente a menor energia.

Flutuação estatística: as interações com os núcleos e com os elétrons produzem flutuações de energia que gera modificações no espectro introduzindo uma deformação tipo gaussiana na curva. Além desse devem ser considerados outros fatores externos como: variações da energia do feixe incidente, ruídos no detector, e no processamento dos dados.

As medidas *RBS* para esse trabalho foram feitas no equipamento do laboratório de análises de materiais por feixes iônicos do Instituto de Física da USP (LAMFI-USP). A montagem experimental é constituída por um acelerador eletrostático tipo Pelletron-Tandem 5SDH com tensão máxima de 2,2 MeV, câmera de análise de *RBS*, detector de barreira de

superfície a um ângulo de detecção de 170° e porta amostras com rotação de até 5° .

Para obter a concentração atômica dos elementos nos filmes utilizou-se o programa de simulação *SIMNRA*. Para a análise faz-se o carregamento dos dados experimentais no software e introduzem-se os parâmetros do experimento. Com esses dados faz-se a simulação com a reconstrução do espectro experimental e assim extrai-se a concentração atômica dos elementos presentes na amostra [57].

2.8 Descrição da absorção óptica UV-Vis

De acordo com a teoria de absorção óptica em materiais semicondutores em que o processo é ilustrado na figura 2.7.1, pode-se obter o coeficiente de absorção a partir dos dados de absorbância.

Figura 2.8.1 – Ilustração do processo de absorção.

A absorvância (A) está relacionada com a transmitância (T) por meio da lei empírica de Beer-Lambert como expressa em (2.1):

$$A = -\log T \quad (2.1)$$

Onde a transmitância é a razão entre a intensidade da luz transmitida e a luz incidente.

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (2.2)$$

A lei explica que há uma relação exponencial entre a transmissão de luz através de uma substância e a espessura do corpo que a luz atravessa. Se conhecemos d , o coeficiente de absorção α pode ser deduzido a partir da quantidade de luz transmitida. Ao incidir um feixe de luz sobre a superfície do filme fino depositado sobre um substrato transparente, tomando-se R_1 como o coeficiente de reflexão da luz na primeira interface em que a luz incide, ou seja, na superfície em $x=0$, e considerando o coeficiente de absorção do material como α , a intensidade da luz num ponto x qualquer dentro do material pode ser escrita da seguinte maneira:

$$I_x = I_0 [1 - R_1] e^{-\alpha x} \quad (2.3)$$

Ao alcançar a espessura total do filme ($x=d$), mas antes de sair do material, tem-se que:

$$I_d = I_0 [1 - R_1] e^{-\alpha d} \quad (2.4)$$

Assim a intensidade que atravessa o material (I_T), que também sofre reflexão com coeficiente R_2 na última interface conforme ilustrado na figura 3.6.1, pode ser escrita da seguinte maneira:

$$I_T = I_d [1 - R_2] \quad (2.5)$$

Onde substituindo I_d conforme (2.4) obtém-se a expressão da intensidade transmitida:

$$I_T = I_0 [1 - R_1] [1 - R_2] e^{-\alpha d} \quad (2.6)$$

Considerando que essas reflexões sejam mínimas ($R \ll 1$) a intensidade da radiação transmitida é expressa aproximadamente por:

$$I_T \cong I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.7)$$

Usando as expressões de 3.1 e 3.7 pode-se escrever que:

$$A = -\log e^{-\alpha d} \quad (2.8)$$

$$\alpha \cong \frac{A}{d \log e} \quad (2.9)$$

Assim chega-se a expressão que fornece o valor do coeficiente de absorção em função da absorbância medida:

$$\alpha \cong \frac{A}{d} 2,303 \quad (2.10)$$

A partir do coeficiente de absorção pode-se obter o valor do gap óptico empiricamente utilizando a expressão desenvolvida por Tauc:

$$\sqrt{\alpha h\nu} = \beta (h\nu - E_{opt}) \quad (2.11)$$

Onde α representa o coeficiente de absorção óptico, $h\nu$ é a energia do fóton, β é uma constante relacionada à estrutura do material e E_{opt} é definido como o *gap de Tauc*. Essa equação é válida para semicondutores amorfos, ao fazer a extrapolação linear da região de alta energia onde $\alpha \sim (h\nu - E_g)^2$, do gráfico de $\alpha^{1/2}$ em função de $h\nu$ obtém-se o *gap* óptico E_{opt} [71].

Na figura 2.8.2 é apresentado um exemplo de cálculo de *gap de Tauc* para um filme de nitreto de silício obtido por *PECVD*. Na região onde o espectro tem um comportamento linear corresponde a distribuição quadrática da densidade de estados, ou seja, as bandas de valência e condução. Extrapolando-se essa região linear até cruzar o eixo x para $y=0$ obtemos o valor do *gap* óptico [58, 59].

Figura 2.8.2- Extrapolação de Tauc para o cálculo do *gap* óptico

Também, a partir do coeficiente de absorção, define-se empiricamente o chamado *gap* óptico E_{O4} como a energia para a qual o coeficiente de absorção atinge o limiar de alta absorção considerado 10^{-4} cm^{-1} [59], na figura 2.8.3 é ilustrado como se obtém esse parâmetro.

Figura 2.8.3- Representação do método E_{O4} para o cálculo do *gap* óptico.

Utilizaremos esses dois métodos para analisar o *gap* óptico dos filmes produzidos.

Para a medida da absorção óptica utilizou-se um espectrômetro *UV-Vis-near infrared 1650 PC (UV-Visible spectrophotometer SHIMADZU)* do laboratório de materiais e sensores da Escola Politécnica da USP. O equipamento permite obter informações na faixa de medidas de 190 nm a 1100 nm com largura de banda espectral de 2 nm. Opera com as lâmpadas de tungstênio e de xenônio com troca de lâmpadas na faixa de 295 nm a 364 nm e detector diodo de silício. Também se pode selecionar a obtenção dos dados em um espectro de absorbância ou transmitância, para tanto o filme deve estar depositado em um substrato transparente ou que não absorva na faixa de medida de estudo.

2.9 Descrição da técnica **FTIR**

O equipamento utilizado para as medidas de absorção no infravermelho (*IR*) foi o espectrômetro por transformada de Fourier BIO-RAD FTS-40.

Os espectrômetros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) utilizam o interferômetro de Michelson formado por dois espelhos planos perpendiculares entre si e um divisor de feixe a 45° em relação aos espelhos como ilustrado na figura 2.8.1. A luz monocromática proveniente da fonte passa pelo divisor que separa os dois feixes igualmente que se dirigem para cada um dos espelhos. Quando a posição dos espelhos é tal que os trajetos ópticos dos feixes refletido e transmitido são iguais, os dois feixes se encontram em fase, e quando regressam ao divisor interferem construtivamente. Ao deslocar o espelho móvel de $\frac{1}{4}$ comprimento de onda (λ), os dois feixes estarão defasados de 180° e produzirão interferência destrutiva. Continuando o movimento do espelho em qualquer das direções, o campo aparece alternadamente iluminado e escuro para deslocamentos do espelho de $\frac{1}{4} \lambda$, que corresponde a variações de $\lambda/2$. Então o interferômetro ao ser iluminado por um feixe de luz monocromática λ , e o espelho ao se mover com velocidade v , causará que o sinal fornecido pelo detector tenha uma frequência $f=2v/\lambda$. O gráfico do sinal contra a distância do espelho será uma onda de cossenos. Cada frequência tem uma intensidade de modulação proporcional à velocidade do espelho. Assim, se este tem velocidade de 0,5 cm/seg, a radiação de 1000cm^{-1} ($10\mu\text{m}$ e frequência 3×10^{14} Hz) produzirá um sinal no detector de 1000Hz, para uma radiação de 2000 cm^{-1} ($5\mu\text{m}$) o sinal será de 2000Hz e assim sucessivamente.

Figura 2.9.1- Representação esquemática do interferômetro de Michelson.

A variação na intensidade do feixe que emerge do espectrômetro pode ser medida no detector como função de uma diferença de padrões entre os feixes divididos. Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de interesse (de 4000-400 cm^{-1}) constrói-se um espectro da recombinação dos feixes que interagiram construtiva e destrutivamente e pode ser expresso segundo a absorção ou transmissão do feixe pela amostra. Para tanto, o sinal proveniente da amostra que é a construção do interferograma da intensidade em função da posição do espelho, passa por uma análise matemática. A transformada inversa de Fourier aplicada aos dados obtidos é o espectro de absorção no infravermelho. A transformada de Fourier é feita pelo programa computacional conectado ao equipamento permitindo assim a obtenção do espectro em função da frequência [60, 61].

2.10 Descrição da técnica de Raman e fotoluminescência (PL)

Os fenômenos observados da interação da luz com a matéria durante os experimentos Raman são: espalhamento elástico (*Rayleigh*) e espalhamentos inelásticos (Raman e *PL*). O que se observa no espalhamento Raman e na *PL* é a emissão de luz decorrente da interação entre o feixe incidente e a matéria. Outras informações sobre o efeito Raman são apresentadas no anexo A.

Para a análise espectral desta radiação emitida é utilizado o arranjo experimental esquematizado na figura 2.10.1. O arranjo é composto de uma fonte de excitação, geralmente um laser, de um sistema de focalização do laser na amostra, feito através de um microscópio óptico *Olympus – BMD* que permite obter uma resolução espacial de 1 micron, de uma câmera de vídeo, que recebe a imagem da amostra através do microscópio e a transfere para a tela de vídeo permitindo a escolha da região que se deseja medir.

Figura 2.10.1 - Descrição do equipamento de medidas de espectroscopia Raman – Renishaw Ramanscope série 3000.

O sinal espalhado pela amostra é coletado no microscópio e transferido para o espectrômetro, composto por prisma, espelhos, lentes, filtro e grade de difração. Este sinal é analisado nas diferentes frequências que o compõem, e em seguida é convertido de sinal luminoso para sinal elétrico no sistema de detecção (*CCD, charged coupled device*). Ainda deve ser calculado, no caso pelo software do sistema, o deslocamento Raman (*Raman shift* em cm^{-1}) que é a diferença da frequência do sinal espalhado pela amostra em relação à frequência do laser incidente na amostra (equações 2.12 e 2.13). Assim, a intensidade da radiação espalhada pode ser analisada em função deste deslocamento como na figura 2.10.2, onde se apresenta o espectro típico do silício cristalino e observam-se as ligações Si-Si com um pico centrado em 519 cm^{-1} . Também para o caso de um filme de silício amorfo se observam as ligações Si-Si dispersas na rede amorfa com uma banda em 480 cm^{-1} .

Figura 2.10.2 - Espectro Raman do silício numa rede cristalina e numa rede amorfa.

O software calcula:

$$\Delta E_m = (h\nu_s - h\nu_0) \text{ eV} = hc \cdot \Delta k \quad (2.12)$$

onde,

$$\Delta k(\text{cm}^{-1}) = \Delta E_m / hc = \text{Raman shift} \quad (2.13)$$

Com relação às fontes de excitação a montagem experimental permite utilizar duas fontes de excitação: o laser de He-Ne com emissão em 632,8 nm e potência média de 19 mW, ou o laser de argônio nas emissões 514,5 nm com potência média de 15 mW e 457,9 nm com potência média de 4,5 mW e 488 nm com potência média de 9 mW, ambos da empresa Spectra-Physics. O equipamento *Renishaw Ramanscope série 3000* da empresa *Renishaw* possui filtros que

permitem atenuar em 50%, 20%, 10% e 1% a potência do laser incidente na amostra e podem ser utilizados individualmente nas medidas [62].

O espalhamento elástico do feixe incidente na superfície da amostra deve ser filtrado para não mascarar o sinal Raman. O sinal Raman é constituído de fótons com energias $h\nu$ diferentes, porém com valor médio bem próximo à do laser utilizado. Para separar o sinal Raman do espalhamento elástico do feixe incidente utiliza-se um filtro especial (*Notch filter*). A função do filtro é que passem todas as frequências exceto àquela que é barrada em uma frequência central de um determinado comprimento de onda, a do laser utilizado, dessa forma se elimina uma única banda estreita de frequências permitindo outras com informações que sofreram espalhamento Raman. A amplitude de uma resposta do filtro é fixa em todas as frequências exceto para parar a banda de ambos os lados do centro da faixa de frequência.

A escolha da energia da radiação do laser, no caso desta medida, não é fundamental, tendo em vista que não há um compromisso com o fenômeno de emissão como o observado no caso da *PL*, e será verificado a seguir na descrição dos fenômenos de *PL*.

As medidas de *PL* foram feitas no mesmo equipamento utilizado para a espectroscopia Raman, com esboço detalhado apresentado anteriormente. O laser utilizado, neste caso, foi o de argônio com emissão em 514,5 nm a uma potência de 3 mW. A escolha deste laser obedece ao fato que para o fenômeno de *PL* é necessário que a energia do fóton de excitação seja maior que a energia do *gap* do material.

É bom destacar que algumas medidas Raman também foram feitas utilizando-se o laser de argônio, e o sinal Raman para ambas as fontes, He-Ne e argônio, foram equivalentes. O efeito Raman não está ligado à formação do par elétron-buraco separado por um *gap* de energia como é o caso para a emissão luminescente. Nessas medidas o que se obtém é o deslocamento Raman, como para o estudo da *PL* deseja-se saber a energia em que ocorre a emissão então é necessária a correlação dos resultados. A escolha da energia do laser deve ser feita segundo o critério de se produzir o fenômeno de *PL* que é excitar os portadores na banda de valência para a banda de condução. O sinal Raman aparece

sempre com uma variação muito pequena em relação à energia do laser utilizado na medida que corresponde às variações vibracionais da molécula. Se a produção e conseqüente recombinação do par elétron-buraco ocorrer simultaneamente com o espalhamento Raman este ficará encoberto [63].

Nos experimentos desse trabalho utilizou-se a montagem experimental de Raman que está acoplada a um microscópio óptico (micro-Raman). Esse fato é relevante nas medidas de *PL* para o caso onde a intensidade do sinal obtido é baixa, assim o uso do microscópio permite diminuir as perdas por alinhamento de sinal durante a medida que se observa em montagens rotineiramente utilizadas em experimentos de *PL*. Essas montagens convencionais são compostas de espelhos e lentes para direcionar e colimar a emissão gerada na amostra a um espectrômetro analisador. A focalização da fonte de excitação e coleção do sinal que emerge da amostra através do microscópio óptico utilizado na montagem de micro-Raman permite a coleta da maior parte do sinal espalhado pela amostra, possibilitando assim a obtenção de um sinal de maior intensidade em relação aos sistemas de *PL* convencionais.

O sinal de *PL* coletado é analisado com o auxílio do mesmo software que se utiliza para a medida Raman. Assim, o espectro é fornecido em função do Raman *shift* em cm^{-1} da radiação incidente e conseqüentemente deverá ser transformado para a energia ou para o comprimento de onda do fóton emitido, o que é feito segundo a equação (2.14).

$$h\nu_{\text{sinal}} = (k_0 - \text{Raman Shift}) \text{ cm}^{-1} \cdot hc \quad (2.14)$$

2.11 Descrição da técnica de *XANES*

As medidas *XANES* foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, São Paulo. Luz Síncrotron é a intensa radiação eletromagnética produzida por elétrons de alta energia

num acelerador de partículas. A luz síncrotron abrange uma ampla faixa do espectro eletromagnético, a saber: raios X, luz ultravioleta e infravermelha, além da luz visível são emitidas pela fonte. Para os experimentos *XANES* utilizou-se a estação experimental da linha de raios X moles na faixa de energias de 1835 até 1900eV. Essa linha é utilizada para estudar as estruturas eletrônicas, magnéticas e geométricas dos materiais através das técnicas de fotoabsorção e fotoemissão de elétrons. No anel de armazenamento de elétrons existente no LNLS operam atualmente treze linhas de luz (2008). Cada estação é formada por equipamentos e instrumentação que permitem aos usuários realizar pesquisas utilizando a luz síncrotron. Uma estação experimental inclui o sistema porta-amostra (no qual é colocada a amostra do material que se quer analisar), aparelho goniométrico (que permite posicionar a amostra para receber adequadamente a incidência da luz síncrotron) e detectores de feixes de fótons espalhados ou transmitidos (que registram os acontecimentos físicos que ocorrem nos átomos e moléculas do material em estudo).

Denomina-se linha de luz a instrumentação que é acoplada ao anel de armazenamento de elétrons. Em cada linha de luz chegam os feixes de fótons (luz síncrotron) gerados pelos elétrons que circulam no anel de armazenamento. É na linha de luz que os feixes são "preparados" para ter utilidade nas estações experimentais utilizadas pelos usuários. Ou seja, em cada linha há um componente chamado monocromador que define a característica da luz que o pesquisador utilizará em seu experimento científico. Cada linha de luz tem características próprias e nela se faz determinado tipo de trabalho. Como aplicações da técnica podem ser utilizadas no estudo de metais de transição, terras raras, vidros e semicondutores, também no estudo de superfícies, interfaces e multicamadas.

Especificamente no experimento *XANES* utilizou-se como fonte o imã defletor D04A (4) e monocromador duplo cristal com saída de feixe constante de berílio que trabalha na faixa de 790 a 1550 eV, ou o de quartzo que trabalha na faixa de 1480 a 1800 eV, ou o de InSb na faixa

de 1680 a 4000 eV e de silício que opera na faixa de 2050 a 4000 eV. A resolução em energia é de 0,4 a 800 eV. O elemento focalizante é um espelho toroidal ZERODUR (cerâmica vítrea com coeficiente de expansão térmico extremamente baixo) recoberto com camada de ouro. O tamanho do feixe na amostra é de $2 \times 3 \text{ mm}^2$.

A absorção no espectro *XANES* está compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. O espectro *XANES* trabalha na região onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro *XANES* envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor.

Abaixo na figura 2.11.1 são apresentados os espectros dos filmes individuais de SiO_2 , $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$, c-Si e a-Si:H que auxiliarão na análise das amostras produzidas para este estudo.

Figura 2.11.1- Espectro de *XANES* dos filmes SiO_2 , $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$, c-Si e a-Si:H.

Verifica-se nestes espectros que o silício cristalino e silício amorfo apresentam a borda de absorção praticamente na mesma energia, em aproximadamente 1839 eV. Para o nitreto de silício a borda de absorção é em 1844 eV e para o óxido de silício em 1847 eV. As bordas de absorção são características de cada material, informações adicionais sobre a técnica *XANES* são encontradas no anexo A.

2.12 Descrição do processo de obtenção da imagem por *TEM*

Foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão JEM 3010 ARP com tensão de aceleração de feixe de 300Kv e resolução de até 0,2nm. O microscópio eletrônico de transmissão (*TEM*) consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10^{-5} Pa.

A figura 2.12.1 mostra a seção esquemática vertical de um aparelho que utiliza 300 kV como diferença de potencial máxima de aceleração do feixe. Os microscópios de transmissão modernos possuem cinco ou seis lentes magnéticas, além de bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico.

Entre estes componentes, destacam-se pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra. Os elétrons atravessam a amostra com uma distribuição de intensidades e direções controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva atua na formação da primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo da lente objetiva, as lentes restantes atuam para aumentar a imagem do objeto ou a imagem da difração (espaço recíproco, $1/\lambda$) para a observação na tela de fósforo ou na chapa fotográfica [64].

Figura 2.12.1- Microscópio eletrônico de transmissão esquemático.

A preparação de amostras para microscopia eletrônica de transmissão requer alguns cuidados importantes principalmente para permitir a transmissão do feixe eletrônico através delas [65]. Para tanto é necessário que a espessura da amostra seja estritamente controlada durante o processo de preparação. A espessura requerida dependerá do tipo de material a analisar e da tensão de aceleração utilizada, mas em geral deve estar entre 10 a 100 nm. Inicialmente a superfície da amostra é desbastada até uma espessura de 100 micrometros (μm) e a seguir é polida mecanicamente dos dois lados com o intuito de afiná-la até espessuras inferiores a 10 micrometros. Estas etapas foram realizadas num equipamento específico de preparação de amostras para TEM, *Dimple Grinder, Model 656* da empresa *Gatan INC*. Como resultado deste processamento denominado *dimpling*, uma área com menor espessura na parte central e um aro mais espesso na região mais externa da amostra circular é formado, o que garante maior resistência no manuseio destas.

Esse polimento também permitirá obter uma região com menor deformação plástica deixado pelo processo anterior de desbaste grosseiro, isso porque a retirada de material é menor e mais lenta. A situação da amostras depois do *dimpling* é ilustrada na figura 2.12.2, e o afinamento na região central é caracterizado na figura 2.12.3. Para finalizar a preparação o filme é afinado por meio da ação do feixe de íons de argônio (*ion milling*). Esse afinamento foi realizado em um equipamento denominado *691 Precision Ion Polishing System (PIPS™)* da empresa *Gatan INC*. Esse equipamento é dedicado ao polimento a um baixo ângulo rotacional com alto controle das taxas de desbaste. O ângulo de desbaste pode variar entre 1° a 8° dependendo do tipo de amostra a ser preparada. A unidade conta com dois canhões de íons que operam alternadamente nas duas superfícies (inferior e superior) do disco de amostra de forma a se obter um processamento homogêneo na área de interesse. A partir dessa etapa a amostra está pronta para observação no microscópio eletrônico.

No caso de filmes a base de silício utiliza-se o feixe de argônio com energia de 3 a 3,5 KeV e um ângulo de incidência de 8° positivo e negativo em relação à superfície da amostra, esse processo leva cerca de 30 a 60 minutos para se completar e é realizado a temperatura ambiente. Esse processo causa uma amorfização superficial de pequeno alcance lateral na região onde ocorre o furo na amostra, porém com um afinamento sem danos estruturais na região adjacente a esta onde será possível obter uma transparência da amostra para a transmissão do feixe de elétrons no microscópio.

Figura 2.12.2- Amostra mecanicamente polida com a utilização do equipamento que permite o mínimo afinamento da amostra antes do processo de *íon milling*.

Figura 2.12.3 Afinamento da região central da amostra indicado pela transmissão da luz de tom avermelhado, nesta etapa a amostra estará com espessura inferior a 10 nm.

CAPÍTULO 3

3.1 Introdução

Nesse capítulo serão apresentados os resultados dos filmes homogêneos (a-Si, SiO₂ e Si₃N₄), das multicamadas e dos filmes de oxinitreto de silício ricos em silício caracterizados pelas seguintes técnicas: *RBS*, absorção na região do UV-Vis, espectroscopia Raman, *FTIR*, *XANES*, *PL* e *HRTEM*.

3.2 Composição química e absorção óptica

A análise da composição química dos filmes (a-Si:H, SiO₂ e Si₃N₄:H) e dos filmes de SiO_xN_y ricos em silício foi obtida através da técnica de RBS, os resultados são apresentados na tabela 3.2.1.

Tabela 3.2.1 - Composição química dos filmes homogêneos e dos filmes de SiO_xN_y ricos em silício.

Filmes	Composição (%)		
	± 3%		
	Silício	Nitrogênio	Oxigênio
Si₃N₄:H (a)	53	47	-
Si₃N₄:H (b)	46	52	2
SiO₂	37	-	63
a-Si:H	97	0.5	2.5
Relação N₂O/SiH₄			
0,7:1	39	25	36
0,65:1	40	26	34
0,55:1	41	26	33
0,45:1	46	25	29

A seguir no conjunto de figuras 3.2.1 são mostrados os resultados do coeficiente de absorção. No conjunto de figuras 3.2.2 são mostradas a extrapolação de Tauc, obtidos de acordo com a metodologia apresentada no capítulo 2, para as multicamadas, para os filmes ricos em silício e para os filmes estequiométricos de a-Si:H e Si₃N₄:H caracterizados através da técnica de absorção óptica em um equipamento *UV-Vis-near infrared 1650 PC (UV-Visible spectrophotometer Shimadzu)*.

Figura 3.2.1 Coeficientes de absorção para (a) MLSiO_2 , (b) MLSi_3N_4 e (c) filmes ricos em silício .

Figura 3.2.2 Extrapolação de Tauc para (a) MLSiO_2 , (b) MLSi_3N_4 , e (c) filmes ricos em silício.

Na tabela 3.2.2 são mostrados os valores de E_{O4} e do E_{opt} (*gap* de Tauc) obtidos. Observa-se que o E_{O4} tende a diminuir para as multicamadas com maior espessura de camada de silício, tanto para o sistema a-Si/Si₃N₄ como para o a-Si/SiO₂. Este resultado era esperado já que ao inserir camadas cada vez mais espessas de material absorvedor (a-Si) na estrutura da multicamada aumentará a absorção da mesma. Para os filmes ricos em silício o E_{O4} também se desloca para menores valores com o acréscimo de silício nos mesmos.

Tabela 3.2.2- Valores de E_{O4} e E_{opt} (*gap* de Tauc).

		Identificação	E_{O4} (eV) $\pm 3\%$	E_{opt} (eV) $\pm 3\%$
MLSiO₂		2nm	3	1,98
		5nm	2,6	1,8
		10nm	2,7	1,98
		15nm	2,2	1,7
		30nm	2,2	1,7
MLSi₃N₄		2nm	2,66	1,8
		5nm	2,51	1,75
		10nm	2,4	1,67
		15nm	2,4	1,67
		30nm	2,21	1,63
Ricos em Si	SiO_xN_y	0,45:1	3,7	2,26
		0,55:1	3,81	2,35
		0,65:1	4,06	2,49
		0,7:1	4,32	2,56
	SiN_y	(a)	3,6	2,31
Filmes estequiométricos		a-Si:H	2,16	1,65
		Si₃N₄:H(b)	4	3,5

Por outro lado vemos que os valores do gap óptico obtidos pela extrapolação de Tauc para as multicamadas de a-Si/SiO₂ tendem a se aproximar ficando na faixa de 1,7 a 1,98 eV. Para a multicamada de a-

Si/Si₃N₄, os valores de *gap* de Tauc estão mais próximos ainda entre 1,63 a 1,8 eV, muito próximos do *gap* do a-Si:H.

Relacionado esses dois parâmetros, E_{O4} e E_{opt} , observamos que no primeiro caso o que governa o valor de E_{O4} é uma média da concentração química do filme. Em contrapartida o E_{opt} é governado pela presença do material de menor *gap* óptico inserido na estrutura da multicamada. Assim, em uma estrutura composta pela mistura de materiais com *gap* ópticos distintos o de menor valor é que irá governar o *gap* óptico de Tauc da estrutura. Assim da análise do comportamento de E_{O4} e E_{opt} nas multicamadas podemos tirar conclusões a respeito da estrutura dos filmes ricos em silício, por inferência dos resultados observados para E_{O4} e E_{opt} nos mesmos. Os filmes ricos apresentam altos valores de E_{O4} o que é esperado por se tratarem de filmes com composição intermediária entre o nitreto de silício e o óxido de silício, embora com excesso de Si. Contudo, observamos que o comportamento do E_{opt} apresenta valores decrescentes dependentes da concentração de silício nos filmes e da extrapolação de Tauc observamos que os valores de *gap* tendem a convergir a um mesmo valor próximo ao *gap* do a-Si. Esse comportamento associado ao que foi observado nas multicamadas dá fortes indícios que os filmes ricos são materiais compósitos. Ainda, em associação com os filmes estequiométricos a-Si:H e Si₃N₄:H, o E_{O4} e o E_{opt} não apresentam expressivas variações o que reforça a afirmação para os filmes ricos. Ainda observando o comportamento do filme SiN_y rico em silício vemos que, semelhante ao que foi observado para os filmes de oxinitreto de silício ricos em silício, esse filme apresenta alto valor de E_{O4} que está associado a uma média da composição química do material, o E_{opt} tem um comportamento semelhante ao observado para o filme rico em silício de relação 0,45:1 indicando que o SiN_x também é um compósito.

Dos resultados de absorção óptica observou-se que o que governa o valor de E_{O4} é uma média da concentração química do filme. Em contrapartida o E_{opt} é governado pela presença do material de menor *gap* óptico inserido na estrutura da multicamada. Em uma estrutura composta pela mistura de materiais com *gap* ópticos distintos o de menor valor é que irá governar o *gap* óptico de Tauc da estrutura.

Após essa avaliação passamos a caracterização estrutural das multicamadas utilizando a técnica de espectroscopia Raman.

3.3 Espectroscopia Raman

Para auxiliar na análise dos resultados foram realizadas medidas Raman em três diferentes filmes a base de silício que estão ilustrados na figura 3.3.1. As ligações do silício aparecem na faixa de 400 cm^{-1} a 550 cm^{-1} , as ligações Si-Si dispersas numa matriz de óxido ou de nitreto de silício aparecem em menores números de onda, em torno de 400 cm^{-1} , já o sinal em torno de 480 cm^{-1} compreende as ligações Si-Si dispostas numa matriz de silício amorfo entanto que as ligações Si-Si em nano ou microcristais aparecem na faixa de 490 cm^{-1} a 519 cm^{-1} , sendo que sinais a partir de 510 cm^{-1} correspondem a cristais de silício com dimensões em torno de 2nm.

Figura 3.3.1- Espectros Raman para filmes de silício amorfo, silício micro-cristalino e silício poroso.

A partir dessa consideração são apresentados a seguir, na figura 3.3.2 (a) a 3.3.2(g), os resultados para as multicamadas de a-Si:H/SiO₂ como depositadas e tratadas termicamente a 1000°C por 1h30min em forno a vácuo. O sinal Raman para as amostras como depositadas

apresenta-se como uma banda simétrica centrada em 480 cm^{-1} em correspondência com um sinal de silício amorfo. Após o tratamento térmico a 1000°C se observa a formação de um sinal assimétrico com máximo em 516 cm^{-1} , indicando a ocorrência de cristalização da camada de silício com cristalitos menores que $2,5\text{ nm}$ [49]. A posição deste sinal, a partir da multicamada de 2 nm de silício amorfo, não varia para as outras multicamadas e somente passa para 519 cm^{-1} para a multicamada de 30 nm .

Figura 3.3.2 - Espectros Raman do sistema de multicamadas a-Si:H/SiO₂: (a) 2nm a-Si:H, (b) 5nm a-Si:H, (c) 10nm a-Si:H, (d) 15nm a-Si:H, (e) 20nm a-Si:H, (f) 30nm a-Si:H e (g) (*variable siz*).O *inset* nas figuras (f e g) refere-se aos valores da deconvolução do sinal Raman em duas bandas após o tratamento térmico.

Com o tratamento térmico ocorre uma diminuição da largura a meia altura (*FWHM*) do sinal Raman, isso é ilustrado em dois espectros (30nm e VS) em que foi feita a deconvolução do sinal em duas bandas. No espectro VS, onde a camada de silício amorfo é mais fina (1nm, 2nm e 5nm), a *FWHM*, que no *inset* é representado pelos valores w1 e w2, é maior em comparação com a do espectro da multicamada com 30nm de camada de silício amorfo. A relação $1/FWHM$ é proporcional ao tamanho médio do cristalito formado, assim o aumento observado indica que provavelmente, a camada mais espessa de silício amorfo, após o tratamento térmico, apresenta a formação de cristalitos de silício maiores ou ainda uma maior extensão destes restando apenas uma pequena

porção da camada de silício que não sofreu modificações com o tratamento térmico.

Nas figuras 3.3.3(a) a 3.3.3(g) são mostrados os espectros Raman para as multicamadas a-Si:H/Si₃N₄ como depositadas e tratadas termicamente em forno a vácuo a 750°C por 1h30min. Nesses espectros se observa um comportamento semelhante ao apresentado no conjunto de figuras 4.3.1. O sinal de silício amorfo aparece como uma banda centrada em torno de 480 cm⁻¹, após o tratamento térmico há o deslocamento parcial da banda para 512cm⁻¹ para a camada de 2nm e para 516 cm⁻¹ para as demais. Os resultados observados sugerem que a maior quantidade de silício presente nas camadas mais espessas contribui para a formação de silício cristalino de maior extensão de ordenamento, assim o sinal desloca-se para maior número de onda. Também foi feita a deconvolução do espectro Raman em duas componentes (amorfa e cristalina) para as multicamadas de 20 nm e VS. Similarmente ao observado para as multicamadas anteriores a *FWHM* obtida da deconvolução é menor para a camada de silício amorfo de maior espessura, de forma que a relação 1/*FWHM* para a camada mais espessa de silício amorfo sugere a formação de cristais de silício maiores.

Figura 3.3.3- Espectros Raman do sistema de multicamadas a-Si:H/ Si₃N₄:H: (a) 2nm a-Si:H, (b) 5nm a-Si:H, (c) 10nm a-Si:H, (d) 15nm a-Si:H, (e) 20nm a-Si:H, (f) 30nm a-Si:H e (g) (*variable size*)1nm-2nm-5nm a-Si:H. O *inset* nas figuras (f e g) refere-se aos valores da deconvolução do sinal Raman em duas bandas após o tratamento térmico.

No conjunto de figuras 3.3.4 são apresentados os espectros Raman dos filmes ricos em silício como depositados e após tratamento térmico. Observa-se que para a relação de fluxos de 0,45:1 o filme como depositado apresenta uma banda referente ao silício amorfo em 480 cm^{-1} . O filme de relação 0,7:1 tem o sinal Raman em 470 cm^{-1} o que indica que mesmo para essa concentração de silício no filme já se observa um sinal indicativo de ligações Si-Si esparsas. Após o tratamento térmico ocorre segregação e para o filme mais rico em silício a banda referente às ligações do silício está centrada em 512 cm^{-1} indicando a formação de cristalitos no filme. O filme de menor concentração de silício tem a banda com maior intensidade, porém não se observa o deslocamento do sinal o que indica que houve apenas a segregação de material amorfo sem formação de cristalitos. Assim observa-se que os filmes ricos com maior excesso de silício já são materiais compósitos como depositados já os de menor concentração de silício apresentam pouca separação de fases que aumenta com o tratamento térmico, resultado que reforça o que foi discutido nos resultados de absorção óptica.

Figura 3.3.4- Espectros Raman para filmes ricos em silício: (a) como depositados e (b) tratados termicamente a 1000°C .

Resumidamente, os resultados de Raman observados aqui sugerem que a maior quantidade de silício presente nas camadas mais espessas

das multicamadas contribui para a formação de silício cristalino de maior extensão de ordenamento, assim o sinal desloca-se para maior número de onda. A cristalização da camada de silício na multicamada de nitreto de silício ocorre mais rapidamente, já a partir de 750°C. O filme de oxinitreto de silício rico em silício com maior excesso de silício já é material compósito como depositado. O filme de oxinitreto de silício com menor concentração de silício apresenta pouca separação de fases que aumenta com o tratamento térmico.

Após a análise Raman passamos a apresentar os resultados de *FTIR* das multicamadas.

3.4 FTIR

Iniciamos a análise apresentando na figura 3.4.1 os espectros de filmes de SiO₂, a-Si:H e de Si₃N₄:H filmes que são a base da constituição das multicamadas. O que se espera obter nas multicamadas, sempre que os efeitos de interface sejam desprezíveis, é um espectro combinado resultante da soma dos espectros desses filmes uma vez que na deposição das multicamadas ocorre a intercalação de dois deles, assim qualquer diferença deverá ser atribuída a efeitos de interface.

Figura 3.4.1- Espectros de *FTIR* dos filmes SiO_2 , a-Si:H e $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$.

O espectro do filme de SiO_2 possui bandas correspondentes à vibração das ligações Si-O-Si em aproximadamente 1060 cm^{-1} , 842 cm^{-1} e 450 cm^{-1} , respectivos aos modos *stretching*, *bending* e *rocking*. O a-Si:H apresenta só modos vibracionais relacionados às ligações Si-H já que os modos Si-Si não são ativos no IR, os modos Si-H e Si=H *stretching* se encontram respectivamente em torno de 1990 a 2090 cm^{-1} , e os modos Si-H *scissors* e *rocking* encontram-se em 840 e 650 cm^{-1} . O filme de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ possui bandas em 840 e 451 cm^{-1} referentes às ligações Si-N nos modos *stretching* simétrico e assimétrico bem como uma banda em 2170 cm^{-1} relativa aos modos SiH_n *stretching* de pequena intensidade.

Na figura 3.4.2(a) são mostrados os espectros *FTIR* das multicamadas de a-Si:H/SiO_2 como depositadas. Neste caso há uma banda de absorção em $632,6\text{ cm}^{-1}$ referente às ligações Si-H e também outras duas bandas localizadas em 1028 cm^{-1} e em 1996 cm^{-1} das ligações Si-O e SiH_n respectivamente.

Na figura 3.4.2 (b) são mostrados os espectros das multicamadas após o tratamento térmico em forno a vácuo a temperatura de 1000°C por $1\text{h}30\text{min}$, é observado um deslocamento da banda de absorção da ligação Si-O agora centrada em $1056,9\text{ cm}^{-1}$, e o ombro em $1249,8\text{ cm}^{-1}$,

característico do SiO_2 crescido termicamente, aparece mais pronunciado o que indica uma melhora na ordem estrutural após o processamento térmico [66]. De uma maneira geral após o tratamento térmico ocorre efusão de elementos mais fracamente ligados, notamos que as bandas relacionadas às ligações Si-H localizadas em $632,6 \text{ cm}^{-1}$ e 1996 cm^{-1} desaparecem o que indica que houve liberação total de hidrogênio [34, 35].

Figura 3.4.2 - Espectros de *FTIR* das multicamadas de a-Si:H/ SiO_2 com dimensões variáveis da camada silício amorfo de 2nm, VS(1nm,2nm e 5nm), 5nm, 10nm, 15nm, 20nm e 30nm (a) como depositadas e (b) tratadas termicamente a 1000°C .

Na figura 3.4.3 são apresentados os conjuntos de multicamadas compostos de a-Si:H e $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$. Em (a) são apresentadas as multicamadas como depositadas. Observam-se bandas em 830 cm^{-1} e 470 cm^{-1} referentes às ligações Si-N nos modos *stretching* simétrico e assimétrico. As ligações SiH são observadas em 1990 cm^{-1} no modo *stretching* e na banda adjacente a esta em 2170 cm^{-1} . Conforme observado na figura 4.4.1, essas bandas estão associadas ao sinal Si-H no filme de a-Si:H e no filme de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ que aparecem contíguos nas multicamadas.

Na figura 3.4.3 (b) são apresentados os resultados das multicamadas de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ após tratamento térmico a 1000°C por 1h30min. As bandas referentes às ligações Si-H não são mais observadas, indicando que houve efusão de hidrogênio durante o processo.

Figura 3.4.3 - Espectros de *FTIR* das multicamadas de a-Si:H/ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ com dimensões variáveis da camada silício amorfo de 2nm, VS (1nm,2nm e 5nm), 5nm, 10nm, 15nm e 20nm (a)como depositadas e (b)tratadas termicamente a 1000°C .

No conjunto de figuras 3.4.4 são mostrados os espectros *FTIR* para os filmes ricos em silício. Em (a) são mostrados os filmes como depositados, a banda larga abrangendo a região de 600 a 1500 cm^{-1} pode ser atribuída a superposição dos modos vibracionais Si-H, Si-N e Si-O. As bandas em aproximadamente 2200 cm^{-1} , 650 cm^{-1} e 470 cm^{-1} são atribuídas aos modos Si-H *stretching* simétrico e assimétrico e Si-N *stretching* assimétrico respectivamente. Em destaque na figura 4.4.5 é mostrada a deconvolução em duas bandas da região Si-H em 2200 cm^{-1} para os filmes de relação 0,45:1, 0,55:1, 0,65:1, 0,7:1. Observamos para os filmes 0,45:1, 0,55:1 e 0,65:1 a banda referente as ligações Si-H,

semelhante ao que se observa no filme de a-Si em 1990 cm^{-1} , aumenta com a concentração de silício nos filmes. Contíguo a esta banda em 2200 cm^{-1} , observam-se as ligações Si-H semelhantes às observadas no $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$. Esse comportamento também é visualizado no espectro de *FTIR* das multicamadas de a-Si/ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ como depositado. Entretanto, para o filme de relação 0,7:1 há apenas uma banda em 2200 cm^{-1} que se assemelha ao que se observava no filme Si_3N_4 , indicando assim que esse filme não possui aglomerados de silício amorfo.

Com o tratamento térmico, mostrado em 3.4.4 (b), as bandas Si-H em 2200 cm^{-1} , 1990 cm^{-1} e em 650 cm^{-1} desaparecem indicando a quebra da ligação Si-H com a temperatura.

Figura 3.4.4 - Espectros de *FTIR* dos filmes ricos em silício: (a) como depositados e (b) tratados termicamente a 1000°C .

Figura 3.4.5 – Destaque da figura 3.4.4 (a) na região da banda Si-H.

Concluindo a respeito dos espectros de *FTIR* das multicamadas, observou-se que esses são composições dos espectros dos filmes individuais e não se observam efeitos de interface. Nos filmes de oxinitreto de silício ricos em silício observou-se que apresentam uma composição entre nitreto e óxido de silício. Após os tratamentos térmicos ocorre a efusão do hidrogênio liberando o silício que segregação em aglomerados.

3.5 XANES

Para começar é bom relembrar que no capítulo 2, na figura 2.6.1, foram apresentados os espectros *XANES* do silício cristalino, que apresenta a borda de absorção em aproximadamente 1839 eV, do nitreto de silício, com a borda de absorção em aproximadamente 1844 eV e do óxido de silício, que apresenta a borda de absorção em aproximadamente 1847 eV. Estes espectros auxiliarão na análise dos resultados de *XANES* das multicamadas. Ainda para comparação dos resultados na figura 3.5.1 são mostrados os espectros de filmes de silício cristalino e silício amorfo. Observamos que embora os dois filmes apresentem início da borda de absorção em 1839 eV há diferenças nos espectros. O filme de

silício cristalino tem como característica um espectro de absorção bem definido por um patamar que decresce rapidamente a partir de 1841 eV. No filme de silício amorfo após a borda de absorção observa-se um patamar que decresce mais lentamente em relação ao caso anterior.

Figura 3.5.1- Espectros XANES dos filmes de silício cristalino e silício amorfo.

Assim passaremos a análise dos espectros XANES para as multicamadas de a-Si:H/SiO₂. Na figura 3.5.2(a) são apresentados os espectros XANES das multicamadas de 2nm, 5nm e 15nm como depositadas. Pode-se observar que todas as multicamadas apresentam duas bordas de absorção na região correspondente à borda do silício amorfo ou do silício cristalino e outra na região do óxido de silício. A absorção na região do silício aumenta em proporção com o aumento da espessura da camada de silício. Essa borda se estende até a borda do SiO₂ e ocorre um rápido aumento em 1847 eV. Para a multicamada de 15nm o aumento da borda próximo ao óxido de silício ocorre um pouco antes do que observado para as outras multicamadas e também é menos abrupto o que indica que neste caso houve maior efeito de interface. Esse efeito pode estar relacionado com variações da composição química durante o processo de deposição das camadas realizado ininterruptamente como descrito na obtenção das amostras no capítulo 2.

Figura 3.5.2 – Espectros XANES das multicamadas de a-Si:H/SiO₂ (a) como depositadas e (b) tratadas termicamente a 1000°C.

Na figura 3.5.2 (b) são mostrados os resultados das multicamadas de 2nm, 5nm e 15nm após o tratamento térmico a 1000°C. Observa-se que logo após a borda de absorção do silício ocorre uma queda que como mostrado na figura 3.5.1 é característico do silício cristalino, sugerindo que houve cristalização da camada de silício. Como no caso como depositado essa borda de absorção aumenta em intensidade em proporção ao aumento das espessuras das camadas de silício e se desloca em direção a borda de absorção do SiO₂ que permanece praticamente inalterada com o tratamento térmico.

Na figura 3.5.3 são apresentados os espectros XANES para as multicamadas de a-Si:H/Si₃N₄:H. Em (a) são mostrados os resultados das multicamadas como depositadas. Observam-se duas bordas de absorção que inicia na região que compreende a borda do silício e outra correspondente a borda do nitreto de silício. A borda de absorção na região do silício cresce progressiva com o aumento da espessura da camada de silício. Na figura 3.5.3 (b) observamos os espectros para as multicamadas tratadas termicamente. Com o tratamento térmico observamos que não há variações com relação aos espectros como

depositados, observamos apenas uma maior separação entre os espectros na região do silício o que corresponde a cristalização da camada de silício com o tratamento térmico. Como observado nos resultados de Raman da presença do sinal característico das ligações Si-Si cristalino, a cristalização parece estar sendo diferenciada aqui nos espectros XANES.

Figura 3.5.3 - Espectros *XANES* das multicamadas de a-Si:H/Si₃N₄:H (a) como depositadas e (b) tratadas termicamente a 1000°C.

Como explicado na metodologia a fim de promover a mistura entre o silício amorfo e o dielétrico as multicamadas foram submetidas a um processo de bombardeamento com íons de argônio, o resultado desse processo podem ser observados nos espectros *XANES* no conjunto de figuras a seguir.

Na figura 3.5.4 (a) estão os espectros *XANES* da multicamada de 2nm a-Si/SiO₂ como depositada por *PECVD* e para comparação juntamente é mostrado o resultado da multicamada bombardeada com íons de argônio que se denomina como preparada. O espectro para a amostra como depositada por *PECVD* tem uma borda na região do silício em 1839 eV e forma um pequeno patamar que se desloca para a região de absorção compreende a região do filme de SiO₂ em 1847 eV. O

espectro da amostra indicada como preparada por íons de argônio apresenta um aclave contínuo na região da borda de absorção do silício que denota o efeito da mistura das camadas devido o processo que se desloca progressivamente ate a borda do SiO_2 .

Na figura 3.5.4 (b) são apresentados os espectros *XANES* após o tratamento térmico. Nesse caso são apresentados os espectros para as multicamadas como depositada por *PECVD* e após tratamento térmico e da multicamada que foi bombardeada e submetida a tratamento térmico. Para a multicamada que foi apenas submetida a tratamento térmico à 1000°C observa-se que ocorre a definição de um patamar mais extenso em relação ao anterior na figura (a) correspondente a região de absorção do silício e se desloca para o início da borda do SiO_2 . Para a multicamada bombardeada seguida de tratamento térmico a 750°C nota-se um aumento da intensidade da borda de absorção na região do silício, porém ainda se observa o aclave da borda de absorção em direção a região do SiO_2 . Contudo, após tratamento térmico a 1000°C observa-se uma definição localizada na região do silício com a formação de um ombro de grande intensidade e se desloca para a região do SiO_2 , comportamento semelhante ao observado para a amostra sem bombardeamento de íons e tratada termicamente que denota que com o tratamento térmico a mais alta temperatura a estrutura que antes apresentava mistura das camadas foi recuperada.

Figura 3.5.4 (a) – Espectros *XANES* da multicamada de 2nm a-Si:H/SiO₂ como depositada por *PECVD* e bombardeada com íons de argônio. (b) Espectros *XANES* da multicamada de 2nm a-Si:H/SiO₂ como depositada por *PECVD* tratada termicamente e bombardeada e tratada termicamente.

Na figura 3.5.5 (a) são mostrados os espectros *XANES* da multicamada de 2nm a-Si/Si₃N₄:H, como depositada por *PECVD* e da multicamada bombardeada por íons de argônio denominada como preparada. A amostra como depositada por *PECVD* apresenta a borda de absorção na região do silício que se desloca obliquamente em direção à borda do nitreto de silício. A multicamada bombardeada apresenta a borda de absorção iniciando na borda do silício, mas com inclinação ligeiramente maior em relação à anterior e com um deslocamento contínuo em direção à borda do Si₃N₄:H.

Na figura 3.5.5 (b) são mostrados os espectros *XANES* após o tratamento térmico. A multicamada como depositada por *PECVD* após ser tratada termicamente a 1000°C não apresenta variações significativas com respeito à amostra correspondente como depositada. As multicamadas bombardeadas e tratadas termicamente a 750°C e 1000°C ficam praticamente inalteradas com o tratamento térmico e se assemelham à multicamada não bombardeada, isso indica que o tratamento térmico já na temperatura de 750°C promoveu recuperação da estrutura da multicamada.

Figura 3.5.5- (a) Espectros de XANES da multicamada de 2nm a-Si/Si₃N₄:H como depositada por PECVD e bombardeada com íons de argônio. (b) Espectros XANES da multicamada de 2nm a-Si:H/Si₃N₄:H como depositada por PECVD tratada termicamente e bombardeada e tratada termicamente.

O mesmo experimento foi realizado para a multicamada de 5nm de a-Si/Si₃N₄:H, os espectros XANES são mostrados no conjunto de figura 3.5.6. Na figura (a) a amostra como depositada por PECVD apresenta a borda de absorção na região do silício bem pronunciada com a formação de um platô que se desloca para a região do nitreto de silício. Ao comparar com a multicamada bombardeada, o espectro de absorção tem início na região de absorção do silício e se desloca contínua e progressivamente em direção a região de absorção do nitreto de silício sem a formação de um patamar. Esse comportamento indica o efeito da mistura das camadas causada pelo bombardeamento e fica mais evidente aqui por conta da espessura da camada de silício ser maior em comparação com a multicamada de 2 nm. Na figura 3.5.6 (b) são mostrados os espectros XANES após o tratamento térmico. Para a multicamada que não foi bombardeada, a borda de absorção na região do silício forma um platô com maior intensidade que no caso como depositado. Para as multicamadas bombardeadas e processadas termicamente, os espectros ficam semelhantes indicando a recuperação da estrutura já a temperatura de 750°C.

Figura 3.5.6- (a) Espectros de XANES da multicamada de 5nm Si_3N_4 como depositada por PECVD e bombardeada com íons de argônio. (b) Espectros XANES da multicamada de 5nm $\text{a-Si:H/Si}_3\text{N}_4$ como depositada por PECVD tratada termicamente e bombardeada e tratada termicamente.

A seguir, no conjunto de figuras 3.5.7 analisaremos os espectros XANES dos filmes ricos em silício de relação 0,45:1 e 0,7:1. Em (a) são apresentados os espectros para os filmes como depositados, o filme de relação 0,45:1 apresenta uma borda de absorção de maior intensidade na região do silício, o filme de relação 0,7:1 apresenta essa borda de absorção na região do silício que decresce em função do aumento da relação $\text{N}_2\text{O/SiH}_4$, ou seja da diminuição do conteúdo de silício nos filmes, porém com pequena redução de nitrogênio e aumento de oxigênio como se observa pelo espectro de absorção XANES na região Si-N e Si-O.

Na figura 3.5.7 (b) observa-se que após a realização de tratamento térmico a alta temperatura (1000°C) há um aumento da intensidade no início da borda de absorção na região do silício que forma como um platô mais prolongado para o filme de relação 0,45:1. Dos resultados Raman observou-se que com o tratamento térmico há o deslocamento do sinal Raman de 480 cm^{-1} para 512 cm^{-1} , que já é sinal característico das ligações Si-Si cristalino com cristalitos com dimensões inferiores a 2,5

nm. Para o filme de menor concentração de silício, de relação 0,7:1, não se observa a formação do platô. Isso indica que o excesso de silício nesse filme é insuficiente para causar a formação de cristalitos, esse resultado corrobora com o observado no espectro Raman cujo sinal correspondente às ligações Si-Si após o tratamento térmico permanece em torno de 470 cm^{-1} .

Figura 3.5.7 – Espectros *XANES* dos filmes de SiO_xN_y de relações 0,45:1 e 0,7:1 (a) como depositados e (b) tratados termicamente a 1000°C .

Uma comparação entre os espectros dos filmes ricos em silício, especialmente para o de relação 0,45:1, com as multicamadas é ilustrado na figura 3.5.8. Observa-se a semelhança entre os espectros das multicamadas, onde existe separação total de fases e do filme rico em silício, particularmente na região da borda do silício. As multicamadas são compostas por só um tipo de dielétrico entanto que no filme rico tem a mistura de óxido e de nitreto de silício, na verdade é a composição de um material intermediário (SiO_xN_y) com maior conteúdo de nitrogênio de acordo com os resultados de *RBS*. Depois do tratamento térmico a região adjacente ao início borda de absorção do silício aumenta. De fato este comportamento indica que nos filmes de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ ricos em silício há segregação do excesso de Si em aglomerados de silício os quais estão embebidos no oxinitreto de silício intermediário entre o Si_3N_4 e o SiO_2 ,

segregação esta que aumenta com o tratamento térmico. Este resultado de *XANES*, associado ao resultado de espectroscopia Raman, onde se observou a presença das ligações Si-Si amorfo nos filmes ricos em silício como depositados e de cristalitos nos tratados termicamente, reforça a hipótese que esses filmes apresentam separação de fases já como depositados.

Figura 3.5.8 – Comparativo entre as multicamadas de a-Si:H/SiO₂, a-Si:H/Si₃N₄:H como depositadas e filme rico em silício (0,45:1) como depositado e tratado termicamente.

A respeito do que se observou nos espectros *XANES* das multicamadas fica evidente a separação das fases. Com o tratamento térmico observa-se a variação no espectro na borda de absorção do silício pela cristalização da camada. A comparação feita dos espectros *XANES* entre as multicamadas, onde há total separação de fases, com os filmes ricos em silício, permite admitir a hipótese que os filmes ricos apresentam separação de fases já como depositados que segrega com os tratamentos térmicos. Os espectros *XANES* para as multicamadas bombardeadas comparadas as outras indicam que sistemas com separação de fases e com misturas de fases apresentam distintos espectros. Esse resultado pode ser associado aos filmes ricos para o

estudo da separação de fases. Embora a literatura não reporte muitos casos de estudo de separação de fases em sistemas a base de silício, em dois casos observamos que a técnica de *XANES* se mostra sensível no estudo de separação de fases permitindo detectar diferenças nos espectros de pequenas variações do ângulo de ligação dos elementos [67, 68], e como observamos em nossos resultados foi possível evidenciar as diferenças entre os sistemas com total e com parcial separação de fases.

3.6 Fotoluminescência, *PL*

Após a análise estrutural foram verificadas as propriedades luminescentes das multicamadas medindo o espectro da emissão fotoluminescente ou *PL*.

Na figura 3.6.1 são apresentados os resultados obtidos para os filmes constituintes das multicamadas: a-Si:H, SiO₂, Si₃N₄:H. Observa-se que o filme de silício amorfo e os filmes de SiO₂ e Si₃N₄:H não apresentam emissão apreciável na faixa de 1,6 a 2,2 eV.

Figura 3.6.1. – Espectros de *PL* dos filmes constituintes das multicamadas: a-Si:H, SiO₂, Si₃N₄:H.

Antes de iniciar a análise dos resultados de *PL* para as multicamadas é bom esclarecer que todos os espectros foram ajustados por uma curva gaussiana para minimizar os efeitos de interferência que aparecem sobrepostos ao espectro, esses são gerados pela diferença de índices de refração entre as camadas e pela quantidade de camadas, como consequência observa-se a influência desses fatores nos resultados. Um exemplo é apresentado na figura 3.6.2 onde o resultado de *PL* para a multicamada de 20nm de a-Si:H/Si₃N₄:H mostra efeitos de interferência e é ajustado por uma gaussiana.

Figura 3.6.2 – Espectro de *PL* da multicamada de 20nm de a-Si:H/Si₃N₄:H ajustado por uma curva gaussiana.

No conjunto de figuras 3.6.3 são apresentados os espectros de *PL* das multicamadas como depositadas. Observa-se, tanto para as multicamadas de a-Si:H/SiO₂ como a de a-Si:H/Si₃N₄:H o efeito do confinamento da camada de silício na estrutura. Ambas multicamadas apresentam intensa emissão luminescente entre 1,4 a 2,2 eV. Para a multicamada a-Si:H/SiO₂ observa-se um deslocamento da emissão para menor energia em associação com a espessura da camada de silício para as amostras com camadas de silício de 2nm, 5nm, 10nm e VS, e a partir

de de 15nm a emissão luminescente praticamente se apaga nessa faixa de energia.

Figura 3.6.3 - Espectros de *PL* das multicamadas como depositadas (a) a-Si:H/SiO₂, (b) a-Si:H/Si₃N₄:H.

Para as multicamadas de a-Si:H/Si₃N₄ a emissão aparece centrada em aproximadamente 1,8 eV e não se observa variação na emissão com a espessura da camada de silício e a partir de 30nm a emissão luminescente se apaga nessa faixa de energia.

Agora passaremos a verificar a influência do tratamento térmico na emissão luminescente das multicamadas. No conjunto de figuras 3.6.4 (a, b) são apresentados os resultados para as multicamadas de a-Si:H/SiO₂ e em (c, d) os resultados para as multicamadas a-Si:H/Si₃N₄:H.

Para a multicamada de a-Si:H/SiO₂ (a, b) para a temperatura de 750°C se observa uma tendência da emissão a se deslocar para menores energias para as multicamadas de 2nm, 5nm, 10nm e VS. Para as de 15nm e 30nm a emissão está centrada em mais alto valor em energia que não se deve a influência da camada de silício, mas deve estar relacionada a processos de recombinação no isolante. Para a temperatura de 1000°C (figura b,) as emissões ficam quase todas centradas em torno de 1,8 eV e para 30nm a emissão permanece em mais alto valor em energia.

No conjunto de figuras 3.6.4 (c, d) são apresentados os resultados para as multicamadas a-Si:H/Si₃N₄:H após tratamento térmico a temperaturas de 750°C e 1000°C. Tanto em (c) como em (d) observa-se que as emissões ficam centradas em torno de 1,9 eV a 2 eV. Diferentemente do que se observa para a multicamada a-Si:H/SiO₂, nesse caso não há indícios da dependência da energia de emissão com a espessura da camada de silício.

Figuras 3.6.4 - Espectros de *PL* das multicamadas de a-Si:H/SiO₂ e a-Si:H/ Si₃N₄:H após tratamento térmico a temperaturas de 750°C e 1000°C.

Para a multicamada de a-Si:H/Si₃N₄, ao analisar o alinhamento dos *gaps* na interface entre o a-Si:H e o Si₃N₄:H, levando-se em consideração o valor de afinidades eletrônicas (χ a-Si:H = 4,05 eV e χ Si₃N₄:H = 2 eV), há um deslocamento na banda de valência de aproximadamente 0,6 eV, isso pode estar promovendo a transferência de elétrons por efeito de tunelamento uma vez que a probabilidade para essa ocorrência é sensível a amplitude de potencial (k) e a largura da barreira (L) ($T \cong e^{-2kL}$), assim ao observar que como não há variações na faixa de energia de emissão nesse sistema associado a espessura da camada de silício, os efeitos de interface parecem ser mais importantes.

A seguir no conjunto de figuras 3.6.5 é apresentado o espectro de emissão luminescente nas multicamadas após o processo de bombardeamento com íons de argônio. Na figura 3.6.5 (a) são apresentados os espectros de *PL* para a multicamada 2nm de a-Si:H/SiO₂ como preparada por bombardeamento de íons de argônio e após tratamento térmico a 750°C a vácuo por 1h30min. A multicamada como preparada apresenta emissão em 1,92 eV e após o tratamento térmico ocorre o deslocamento da emissão para 1,86 eV e não há variações nas intensidades, isso pode estar relacionado com efeito do desarranjo das

camadas de silício e do dielétrico e a recuperação da estrutura da multicamada com o tratamento térmico.

Na figura 3.6.5(b) são mostrados os resultados de *PL* para a multicamada de 2nm a-Si:H/Si₃N₄:H como preparada por bombardeamento que apresenta emissão luminescente em 1.83 eV. Após o tratamento térmico à temperatura de 750°C há um deslocamento da emissão para 1,88 eV e aumento da intensidade luminescente. Para a temperatura de 1000°C a intensidade luminescente abaixa e fica comparável com a que não sofreu tratamento térmico. O processo de bombardeamento para essa multicamada sugere que a emissão luminescente está relacionada com efeitos de interface uma vez que dos espectros *XANES* observou-se recuperação da estrutura bombardeada já à temperatura de 750°C. Relembrando o resultado da simulação apresentada na metodologia no capítulo 2 para implantação dos íons de argônio, o processo de bombardeamento atingiu efetivamente apenas as primeiras camadas enquanto que as camadas mais próximas ao substrato ficariam intactas. As emissões das camadas que não foram misturadas devem ser acrescentadas aos resultados das camadas misturadas. Dessa forma não se pode afirmar com veemência que só se observa o efeito do processo de bombardeamento na emissão luminescente nesses dois casos, a mistura das camadas pelo processo de bombardeamento poderá ser observada no resultado de *TEM* na próxima sessão.

Figura 3.6.5 – (a) Espectros de *PL* das multicamadas de 2nm de a-Si:H/SiO₂ como preparadas por bombardeamento com íons de argônio e após tratamento térmico. (b) Espectros de *PL* das multicamadas de 2nm de a-Si:H/Si₃N₄:H como preparadas por bombardeamento por íons de argônio e após tratamentos térmicos a 750°C e 1000°C.

A fim de estabelecer uma comparação com os resultados de emissão luminescente para as multicamadas e para os filmes de oxinitreto de silício ricos em silício de relação de deposição 0,45:1 a 0,7:1 passaremos a apresentar o comportamento da emissão luminescente desses filmes como depositados e após tratamentos térmicos.

Figura 3.6.6 - Espectros de *PL* dos filmes de oxinitreto de silício ricos em silício com relação de deposição de (a) 0,45:1, (b) 0,55:1, (c) 0,65:1 e (d) 0,7:1.

Observa-se no conjunto de figuras 3.6.6 que em geral a emissão de PL nestes filmes tende a valores mais altos em energia em correspondência com a diminuição da concentração de silício, o que poderia implicar menor tamanho de aglomerados de silício. Como já mencionado anteriormente, os espectros Raman dos filmes de oxinitreto de silício ricos em silício como depositados indicam a presença de aglomerados de silício amorfo. Fato que é corroborado pela análise dos dados de absorção óptica UV-Vis e *XANES* que mostram que os filmes são compósitos. O tamanho relativo médio desses aglomerados pode ser estimado a partir da largura a meia altura da banda referente às ligações do silício no espectro Raman, essa varia de acordo com a concentração de silício nos filmes. Com o aumento do excesso de silício, os aglomerados de silício aumentam moderadamente por conta do campo de estresse entre a matriz e o aglomerado [49]. Este comportamento é reforçado quando as amostras são tratadas termicamente, observa-se a partir dos resultados de Raman que há um deslocamento do sinal para maior número de onda em direção a região do silício cristalino. Ainda no conjunto de figuras 3.6.6, o filme 0,45:1 em (a), que contém maior concentração de silício, apresenta alta intensidade luminescente como depositado com uma banda de emissão que vai de 1,6 eV a 2,1 eV.

Após o tratamento térmico, ocorre um deslocamento da emissão luminescente para menor energia com gradativa diminuição da intensidade luminescente até praticamente apagar. Esse limite indica que deve haver um tamanho máximo para o qual o efeito de tamanho quântico desaparece [69]. Para o filme de relação 0,55:1 em (b), no qual também se estima maior tamanho dos aglomerados de silício amorfo segundo a concentração de silício, se observa alta intensidade luminescente inclusive em relação ao filme anterior. Após o tratamento térmico há diminuição da intensidade luminescente e deslocamento da emissão para menores valores em energia. Ao associar o resultado de XANES dos filmes ricos com tratamento térmico a 1000°C quando surge a formação do platô na região do silício para os filmes de relação 0,45:1 e 0,5:1, da qual se infere a presença de cristalitos de silício dispersos no dielétrico, essa ocorrência justifica a diminuição da intensidade luminescente o que é consistente com a interpretação de confinamento quântico. O filme de relação 0,65:1 em (c) tem a intensidade luminescente como depositado menor que os dois primeiros filmes descritos e ao ser submetido a tratamentos térmicos a intensidade de sinal aumenta gradativamente com deslocamento da emissão para menores valores em energia. E por fim o filme de relação 0,7:1 em (d) é o que apresenta menor intensidade luminescente como depositado em comparação aos outros filmes mostrados. Somente após tratamentos térmicos se observa aumento na intensidade luminescente. Do resultado de espectroscopia Raman verificou-se que mesmo após o tratamento térmico a alta temperatura não há indícios de formação de cristalitos neste filme. O sinal indicativo das ligações Si-Si aumenta em intensidade e permanece centrado em 470 cm^{-1} que denota que o excesso de silício nesse filme é insuficiente para formar cristalitos. Também se observa para esse filme o deslocamento da emissão para menores valores em energia com os tratamentos térmicos. De todos os indícios conclui-se que os resultados de emissão luminescente nos filmes de oxinitreto de silício ricos em silício estão fortemente ligados a efeitos de tamanho quântico [48]. Sobre os resultados de XANES que forneceram evidências que os filmes ricos em silício são materiais compósitos ao observar as bordas de absorção na

região do silício e separação de fases com os tratamentos térmicos associado aos resultados das multicamadas que é um sistema com total separação de fases, como também os de Raman e absorção óptica. Contudo não devem ser desprezados os efeitos de interface, especialmente ao observar resultados de *PL* nos dois sistemas de multicamadas (óxido e nitreto de silício) onde se observou a diferença na intensidade e energia de emissão. Assim a observação direta dos aglomerados de silício nos filmes ricos em silício se torna fator importante para corroborar estas conclusões.

Dos resultados de *PL* pode-se concluir que para as multicamadas de a-Si:H/SiO₂ apresentam emissão controlada pela espessura da camada de silício até um certo valor e depois não se observa esse efeito. Nas multicamadas de a-Si:H/Si₃N₄ não se observa o compromisso da camada de silício, mas a emissão deve estar relacionada mais a efeitos de interface. Após os tratamentos térmicos, os fenômenos da emissão luminescente nas multicamadas se tornam mais complicados. Os filmes ricos em silício apresentam alta intensidade luminescente como depositados com emissão controlada pela concentração de silício nos filmes. O resultados sugerem que os efeitos de tamanho dos aglomerados de silício na matriz do oxinitreto são responsáveis pela intensa emissão luminescente observada. Nos filmes ricos, após os tratamentos térmicos, quando ocorre formação de cristalitos, a emissão luminescente se extingue.

3.7 HRTEM

Iniciaremos essa sessão observando as imagens de *HRTEM* de um sistema com total separação de fases. Na figura 3.7.1 é apresentada a imagem de *HRTEM* para a multicamada de 2nm de a-Si:H/SiO₂ como depositada. Nessa imagem observa-se o contraste da camada mais fina e da camada mais escura que correspondem ao silício amorfo e o óxido de silício respectivamente. No detalhe do canto superior observamos a difração de elétrons da imagem composta apenas de um halo difuso que indica que a multicamada é composta somente de material amorfo.

Figura 3.7.1 Imagem de *HRTEM* da multicamada 2nm a-Si:H/SiO₂ como depositada.

Na figura 3.7.2 é apresentada a imagem de *HRTEM* da mesma multicamada após tratamento térmico a 1000°C por 1h 30min. Essa imagem foi feita com menor aumento para mostrar a regularidade da deposição das camadas de a-Si:H e de SiO₂. Observa-se nessa imagem que as duas primeiras camadas apresentam uma interface mais uniforme. Com a deposição de novas camadas observa-se que a interface vai ficando mais irregular com certa ondulação. No detalhe da difração de elétrons no canto superior (*inset*), o padrão de difração apresenta um halo difuso correspondente a um material amorfo, mas também surgem pontos eqüidistantes do centro que indicam que houve cristalização durante o processamento térmico.

Figura 3.7.2 Imagem de *HRTEM* da multicamada 2nm de a-Si:H/SiO₂ tratada termicamente a 1000°C.

Figura 3.7.3 Imagem de *HRTEM* em maior ampliação da multicamada 2nm de a-Si:H/SiO₂ tratada termicamente a 1000°C.

Na figura 3.7.3 se observa a imagem de alta resolução de *HRTEM* a multicamada de 2nm a-Si:H/SiO₂ tratada termicamente. É possível notar nesse caso que na camada de silício amorfo, após o tratamento térmico, houve cristalização correspondente ao que se observa no padrão de difração apresentado na figura anterior (3.7.2), na camada de SiO₂ o material apresenta-se amorfo.

Na imagem de *HRTEM* da figura 3.7.4 observa-se a multicamada de 5nm de Si₃N₄:H como depositada. No canto inferior direito está o substrato de silício, logo a seqüência das multicamadas de a-Si:H/Si₃N₄:H. Nessa imagem, embora o contraste entre as fases é deficiente tendo em vista a composição próxima entre os dois compostos que se diferenciam apenas pela presença do nitrogênio na camada Si₃N₄:H, é evidente a separação entre as camadas de silício amorfo e nitreto de silício. A faixa de coloração mais escura representa a camada de silício amorfo e a faixa mais clara representa a camada de nitreto de silício.

Na figura 3.7.5 é apresentada a multicamada de 10nm de a-Si:H/Si₃N₄:H após tratamento térmico a 750°C por 1h30min. A imagem foi

feita com o recurso de contraste de campo escuro onde, através da difração de elétrons é selecionada apenas a difração em uma direção preferencial a passar através da lente objetiva responsável pela formação da imagem. Com isso, o que se obtém é, um contraste a uma determinada direção cristalográfica e o resto da imagem ficará com o contraste diferenciado em função da orientação dos planos em outras direções preferenciais. Note que o substrato de silício apresenta um contraste cinza claro, e nas faixas do silício amorfo (regiões de menor espessura da camada) há regiões com a mesma tonalidade que o substrato o que indica a mesma orientação cristalográfica. Contudo nem toda a camada apresenta essa tonalidade, em algumas regiões esparsas se observa um contraste mais escuro que indica orientação em outra direção cristalográfica. Isso poderia ser interpretado como se a camada de silício fosse composta de policristais com diferentes orientações, ou ainda que a camada de silício seja parcialmente cristalizada na orientação do substrato envolvida por silício amorfo, um resultado semelhante a esse foi discutido também por J.-M. Wagner [70].

Figura 3.7.4 – Imagem de *HRTEM* da multicamada de 5nm de a-Si:H/Si₃N₄:H como depositada.

Figura 3.7.5 – Imagem de *HRTEM* com contraste de campo escuro da multicamada 10nm a-Si:H/Si₃N₄:H tratada termicamente a 750°C / 1h30min.

Na figura 3.7.6 é mostrada a mesma multicamada da figura anterior (3.7.5), porém com contraste de campo claro e com maior magnificação. A camada de silício amorfo é composta de áreas cristalizadas e conforme anteriormente observada e composta de cristalitos orientados em diferentes direções. A camada de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ é amorfa e a imagem da interface não apresenta variações está bem definida no limite entre a camada de nitreto de silício e a camada de silício cristalino.

Figura 3.7.6 Imagem de *HRTEM* em maior ampliação da multicamada de 10nm a-Si:H/ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ tratada termicamente a 750°C por 1h 30min.

Foi preparada a multicamada denominada camada tripla (3D) para a análise da região interfacial entre dielétrico e camada de silício amorfo, o resultado de *HRTEM* é apresentado na figura 3.7.7. A imagem da 3D como depositada é composta de 150nm de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$, 50nm de a-Si:H e 150nm de SiO_2 . Na parte superior da figura está o substrato de silício e anterior a camada de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ observa-se uma fina camada de contraste cinza claro que pode estar relacionado com a presença de óxido nativo no substrato. Na camada de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ é possível verificar que a deposição do filme ficou homogênea e a interface com o a-Si:H é retilínea e sem

variações de contraste que indiquem deposição de material com composição intermediária. Após, observa-se no início da deposição da camada de SiO_2 , uma estreita faixa com contraste diferenciado que pode estar relacionado a deposição de material intermediário de dimensão menor que 5nm e na camada de SiO_2 o filme é homogêneo. O deposição de material intermediário pode estar associado ao resultado de *XANES*, observou-se para as multicamadas de a-Si/ SiO_2 um aumento da intensidade da borda de absorção na região anterior ao SiO_2 , essa ocorrência foi atribuída a diferença da composição química durante o processo de deposição, isso é ilustrado aqui ao observar a deposição de material intermediário entre o SiO_2 e a-Si. Esse efeito não foi observado para o caso da deposição da multicamada de a-Si/ Si_3N_4 e observa-se na imagem de *HRTEM* que efetivamente não há deposição de filme intermediário entre essas camadas. Outro resultado da literatura reporta que a interface entre esses dois materiais é de boa qualidade devido a que o a-Si:H atua com propriedades de passivação na superfície do SiN_x , e que essa propriedade é muito atrativa no sentido de aumentar a performance fotovoltaica em células solares a base de silício [71].

Figura 3.7.7 Imagem de *HRTEM* da estrutura camada tripla como depositada.

Nas figuras seguintes serão apresentadas as imagens de *HRTEM* das multicamadas que foram submetidas ao bombardeamento com íons de argônio a fim de obter um sistema com mistura intencional de fases.

Figura 3.7.8 Imagem de *HRTEM* da multicamada de 2nm a-Si:H/SiO₂ bombardeada com íons de argônio como preparada.

Figura 3.7.9 Imagem de *HRTEM* da multicamada de 2nm a-Si:H/SiO₂ bombardeada com íons de argônio tratada termicamente a 1000°C por 1h30min.

Observe na figura 3.7.8 a multicamada de 2nm a-Si:H/SiO₂ como preparada com bombardeamento com íons de argônio. Na imagem de *HRTEM* é possível notar uma faixa inicial das multicamadas que sofreram mistura das camadas pelo processo. Observa-se que praticamente a metade da espessura total de camadas está misturada enquanto que o restante ainda apresenta separação das camadas (a-Si:H/SiO₂). Como comentado no capítulo 2, a energia do feixe de íons atingiu metade da espessura das multicamadas o que é confirmado aqui.

A multicamada de 2nm a-Si:H/SiO₂ foi tratada termicamente a 1000°C por 1h 30min, o resultado obtido é observado na figura 3.7.9. Observe a reconstituição das camadas no contraste da imagem, isso indica que após o tratamento térmico ocorreu recuperação da estrutura, esse efeito fora observado nos resultados de *XANES* é confirmado aqui.

Com maior aumento é possível notar a cristalização da camada de a-Si:H que é mostrado na figura 3.7.10. Nota-se que a camada de silício, agora cristalizada, é contínua e a camada de SiO₂ é amorfa.

Também foi realizado o bombardeamento na multicamada de 5nm de SiO₂ (figura 3.7.11). Semelhante ao resultado para a camada de 2nm observa-se que o processo de bombardeamento de íons promoveu a mistura das primeiras camadas e o restante permaneceu inalterado. Nesse caso o bombardeamento de íons atingiu uma menor espessura de camadas que no caso anterior isso porque a espessura total das multicamadas é maior.

Figura 3.7.10 Imagem de *HRTEM* em maior amplitude da multicamada de 2nm a-Si:H/SiO₂ bombardeada com íons de argônio e tratada termicamente a 1000°C por 1h30min.

Figura 3.7.11 Imagem de *HRTEM* da multicamada de 5nm a-Si:H/SiO₂ bombardeada com íons de argônio como preparada.

A seguir são apresentadas as imagens de *HRTEM* do filme de oxinitreto de silício rico em silício com maior concentração de silício, ou seja, de relação 0,45:1 como depositado. O filme de oxinitreto de silício rico em silício obtido por *PECVD* é amorfo. Associando a imagem de *TEM*

ao resultado de Raman em que se observou a presença das ligações Si-Si em 480 cm^{-1} referente ao sinal de silício amorfo, a imagem de *TEM* não apresenta variações na coloração que indiquem alguma segregação detectável o que, porém está justificado pela pequena variação em densidade eletrônica entre os dois materiais amorfos. O padrão de difração apresentado no *inset* comprova o caráter amorfo do filme. Assim que essa técnica não resulta em resolução suficiente para detectar a presença desses aglomerados e nem qualificá-los quanto suas dimensões. Embora, os resultados obtidos de absorção UV-Vis, FTIR, Raman, XANES e PL forneceram indícios de que esses filmes são compósitos.

Figura 3.7.12 Imagem de *HRTEM* do filme 0,45:1 como depositado. O padrão de difração é apresentado no *inset*.

Na figura 3.7.13 se observa a imagem de *HRTEM* do filme de relação 0,45:1 tratado termicamente a 1000°C por 1h 30min a vácuo. Observa-se que com o tratamento ocorreu formação de cristalitos de silício. Esse resultado corrobora com os resultados de Raman nos quais se observou, após o tratamento térmico, o sinal em 512 cm^{-1} referente às ligações Si-Si cristalino. É possível observar que há pelo menos dois cristalitos sobrepostos com dimensões inferiores a 5nm. No canto

superior observamos a difração de elétrons com um halo difuso representativo de um material amorfo, e dois pontos equidistantes do centro alinhados verticalmente que correspondem à difração dos elétrons nos planos cristalinos dos cristalitos presentes que indicam cristalização parcial do filme. Na figura 4.7.3, uma região na parte central do filme onde se observa a formação do cristalito de silício e confirma-se a dimensão de 5nm.

Figura 3.7.13 Imagem de *HRTEM* do filme 0,45:1 após tratamento térmico a 1000°C por 1h 30min e se observam cristalitos de silício. No *inset* o padrão de difração dos cristalitos.

Figura 3.7.14 Imagem de *HRTEM* do filme 0,45:1 após o tratamento térmico a 1000°C por 1h 30min.Região central da amostra com cristalitos de silício inferiores a 5nm confirmados na difração (*inset*).

Pelas observações das imagens de *HRTEM* verificou-se a separação de fases nas multicamadas. Observou-se diferença na interface entre nitreto e óxido de silício no processo de deposição que poderiam justificar as diferenças nas emissões luminescentes nas multicamadas de SiO_2 e de Si_3N_4 . Com os tratamentos térmicos há cristalização da camada de Si permanecendo as interfaces abruptas. Comprovou-se que não há contraste suficiente para definir os aglomerados de Si, mas se observa a presença de cristalitos menores

que 5nm o que obviamente denota a presença dos aglomerados amorfos nos filmes como depositados. Ainda recorrente aos resultados de *XANES* associado às observações por *TEM* indicam que a análise por *XANES* é uma importante ferramenta no estudo da separação de fases.

Assim, é finalizada a análise dos resultados e serão apresentadas as conclusões acerca das observações obtidas nesse trabalho.

CAPÍTULO 4

4.1 Introdução

Nesse capítulo são apresentadas as conclusões das pesquisas realizadas e os possíveis desdobramentos decorrentes dos resultados obtidos neste doutorado. Também são listados os trabalhos apresentados em eventos científicos e as publicações decorrentes.

Conclusões

A fim de estudar os mecanismos responsáveis pela emissão luminescente em filmes a base de silício, produzidos pela técnica de deposição *PECVD*, foram preparadas multicamadas constituídas pelo empilhamento seqüencial de a-Si:H/SiO₂ e a-Si:H/Si₃N₄:H. Em trabalhos prévios fora observada intensa emissão luminescente na faixa de 1,4 a 2,1 eV em filmes de oxinitreto de silício ricos em silício. Essa emissão nesses filmes ricos em silício foi atribuída a efeitos de confinamento quântico dos aglomerados de silício que poderiam estar presentes no material bem como a efeitos de interface. Resultados similares têm sido reportados na literatura, mas ainda não há consenso referente ao mecanismo responsável pela fotoluminescência.

Na deposição dos filmes de oxinitreto de silício ricos em silício não é possível ter controle do tamanho dos aglomerados de Si formados nem do tipo de interface, além disso, o excesso de silício nesses filmes pode estar distribuído de maneira aleatória não controlada na matriz isolante de forma tal que nem todo esse excesso de silício segrega em aglomerados. Por outro lado, na deposição de multicamadas é possível ter controle tanto da espessura das camadas depositadas como do tipo de interface, outro resultado de interesse é que se produz um material compósito com separação praticamente total de fases, a exceção de alguma eventual mistura na interface. Assim as multicamadas foram produzidas com o intuito de separar os efeitos de confinamento quântico e de interface na emissão luminescente e também para providenciar um elemento de comparação, nas diferentes técnicas de análise utilizadas, do comportamento do material com e sem separação de fases, permitindo desta maneira inferir a respeito da segregação de aglomerados de silício nos filmes ricos em silício.

Os resultados obtidos pelas técnicas de absorção UV-Vis, Raman e XANES mostraram, de acordo com o que fora apresentado no capítulo 3, coerência com respeito à segregação de fases nos filmes ricos como

depositados, por meio da comparação com os sistemas de multicamadas, que apresentam total separação de fases.

Em relação aos tratamentos térmicos observou-se que as multicamadas com camadas de silício mais espessas, o silício cristaliza mais rapidamente em relação as mais finas. Especialmente nas multicamadas de nitreto de silício, a cristalização ocorreu a mais baixa temperatura o que indica que a interface reage mais rapidamente com aos tratamentos térmicos. Alguns autores atribuem este resultado ao fato de o nitrogênio inibir a difusão do silício na matriz favorecendo a formação de aglomerados [72, 73]. Para os filmes ricos observou-se que os tratamentos térmicos aumentam a segregação até a formação de cristalitos nos filmes mais ricos em silício. Para os filmes menos ricos em silício não há evidências de formação de cristalitos, mas observa-se formação de aglomerados de silício amorfo que não estavam presentes no material como depositado.

Nos resultados de *PL* para as multicamadas observou-se alta emissão luminescente devido ao confinamento da camada de silício entre dielétricos de alto *gap*. Para as multicamadas como depositadas, os resultados de *PL* revelaram que, para o caso do sistema a-Si:H/SiO₂, há uma associação com respeito a espessura da camada de silício. Para o sistema de multicamadas de a-Si:H-Si₃N₄ não se evidenciou esse compromisso, mas a luminescência parece estar mais relacionada com estados de interface.

No processo de bombardeamento com íons de argônio, observou-se o deslocamento da emissão para maiores valores em energia. Esse resultado ilustra que deve haver uma correlação com tamanho quântico, contudo efeitos de interface também se mostram importantes. No caso do sistema de a-Si:H/SiO₂ o efeito de interface não parece ser tão importante porém no sistema a-Si:H-Si₃N₄ apresenta maior importância do efeito de interface [74, 75].

Os resultados de *PL* para os dois sistemas de multicamadas após os tratamentos térmicos não apresentaram nenhuma tendência definida, em alguns casos houve deslocamento do pico de *PL* tanto para maiores como para menores energias, depois do tratamento a mais alta

temperatura o pico de *PL* aparece na mesma energia para quase todas as amostras dos dois sistemas. Foi observada também uma pequena diminuição na intensidade da emissão luminescente com os tratamentos a alta temperatura. Como estes tratamentos propiciaram a formação de cristais de silício de tamanhos variados dentro da camada de silício amorfo nestes casos temos, além da contribuição da camada de silício e da interface, a contribuição dos diversos cristalitos e das suas interfaces com o silício amorfo. Desta forma pelo fato do fenômeno de fotoemissão envolver tantas contribuições diferentes a análise se torna complicada.

Para os filmes ricos em silício como depositados, dos resultados de *PL* observou-se alta emissão luminescente atribuída à presença dos aglomerados de silício amorfo. Com o tratamento térmico ocorre diminuição em intensidade da emissão com deslocamento para menores valores em energia até se apagar por completo após a formação dos cristalitos. Para os filmes com menor concentração de silício, que não apresentaram aglomerados como depositados, a emissão passou a aumentar em intensidade com os tratamentos térmicos com deslocamento da emissão para menores valores em energia. Esse resultado indica que os aglomerados amorfos são os responsáveis pela alta intensidade luminescente e após o aparecimento dos cristalitos a emissão se extingue, esse resultado também é reportado na literatura e atribuído a efeitos de confinamento quântico em aglomerados de material amorfo [76, 77].

Das observações realizadas por *HRTEM* os resultados coincidiram com os de *XANES* e Raman sobre o aumento da segregação de fases e formação de cristalitos de silício. Para o caso dos aglomerados amorfos a técnica de *HRTEM* não permite distingui-los na matriz pelo baixo contraste eletrônico entre a matriz e o aglomerado. Nos filmes ricos é possível definir os cristalitos e confirmam-se as dimensões destes anteriormente definidos pela técnica de espectroscopia Raman.

Assim, as constatações obtidas neste trabalho, a partir de alguns resultados nos filmes ricos em silício dão suporte ao desenvolvimento de estudos da funcionalidade de materiais à base de silício em

optoeletrônica. Especialmente em filmes de nitreto de silício ricos em silício, tendo em vista a destacada emissão luminescente que este compósito apresenta na estrutura amorfa. Dos resultados de *PL* ainda foi possível constatar que a intensidade e energia da emissão luminescente são dependentes da composição química e temperatura de tratamento térmico. Ainda, conforme observado esses filmes apresentam cristalização a baixas temperaturas o que é um fator interessante ao associar diferentes materiais na constituição de dispositivos emissores.

Trabalhos decorrentes

Publicações:

[1] M.Ribeiro and I. Pereyra, “Photoluminescence in Silicon-rich PECVD Silicon Oxynitride Alloys”. "ECS Transactions – SBMICRO 2008", Volume 14 (1) 349-357. DOI 10.1149/1.2956049

[2] M.Ribeiro and I.Pereyra, “Photo Luminescent Emission in a-Si:H/SiO_x:N and a-Si:H/SiN_x:H Multilayers”. Trabalho enviado para SBMICRO 2009 em processo de avaliação.

[3] M.Ribeiro and I.Pereyra, “Photoluminescence in amorphous silicon nitride nanostructured films”. Trabalho enviado para o *9th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids* em processo de avaliação.

[4] M.Ribeiro and I.Pereyra, “Study of interface in silicon nanostructured PECVD systems”. Trabalho enviado para o *23rd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors* em processo de avaliação.

Apresentação de trabalhos em congressos e curso:

1) “Photoluminescent silicon-rich silicon oxynitride alloys grown by PECVD”

Pôster apresentado no 5º encontro da SBPMat , 8 a 12 de outubro de 2006 –Florianópolis, SC.

2) Curso: “School on nanostructured materials characterization by synchrotron light based techniques” realizado no período de 18 a 23 de novembro de 2007 INIFTA/CONICET/UNLP Argentina. O curso oferecido pelo Centro Brasileiro-Argentino de Nanotecnologia, CBAN.

3) “Study of the luminescent emission in silicon based systems grown by PECVD technique”.

Pôster e resumo apresentado na 18ª RAU (reunião anual de usuários do LNLS), 18 e 19 fevereiro 2008, Campinas/SP.

4) “Study of the luminescent emission in silicon based multilayer systems grown by PECVD Technique”.

Pôster apresentado no *ICMCTF (Internacional conference on metallurgical coatings and thin films)* - 28 de abril a 2 de maio 2008, San Diego/Ca, USA.

5) “Photoluminescence in silicon-rich PECVD silicon oxynitride alloys”.

Trabalho apresentado no 23rd Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro 2008) – 1 a 4 de setembro de 2008, Gramado, RS.

6) “Influence of interface and confinement phenomena in silicon based systems photoluminescence”. Pôster e resumo apresentado na 19ª RAU (reunião anual de usuários do LNLS), 9 e 10 fevereiro 2009, Campinas/SP.

7) “Photoluminescence in amorphous silicon nitride nanostructured films”.

Resumo enviado para o evento 9th *International Symposium on*

Crystallization in Glasses and Liquids a se realizar de 10 a 13 de setembro de 2009 em Foz do Iguaçu, PR.

8)“Study of interface in silicon nanostructured PECVD systems”. Resumo enviado para o evento *23rd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors* a se realizar de 23 a 28 de agosto de 2009.

9)“Photo Luminescent Emission in a-Si:H/SiO_x:N and a-Si:H/SiN_x:H Multilayers”. Resumo a ser apresentado no *24th Symposium on Microelectronics Technology and Devices* a se realizar de 31 de agosto a 3 de setembro de 2009, Natal, RN.

ANEXO A

Introdução

Nesse anexo serão apresentados alguns dos conceitos físicos associados às técnicas de caracterizações empregadas no interesse em auxiliar o leitor na consulta ao trabalho. As técnicas empregadas foram: espectroscopia de absorção no infravermelho, espectroscopia Raman, fotoluminescência (*PL*), espectroscopia de absorção de raios X próximos a borda de absorção (*XANES*) e microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*).

1 Absorção no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho (IR) é uma técnica utilizada para determinação das ligações químicas em substâncias que são detectáveis na região do infravermelho do espectro eletromagnético que compreende de $3,8 \times 10^{14}$ Hz a 3×10^{11} Hz. Para um movimento vibracional ser ativo no infravermelho, o momento de dipolo da molécula deve mudar. A absorção no infravermelho pode ser expressa em termos do número de onda (cm^{-1}) e sua relação com a frequência e o comprimento de onda é a seguinte:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} ; \quad \omega = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} , \quad (1.1)$$

onde λ é o comprimento de onda, ν é o número de vezes que a onda cruza o eixo x por segundo, ω é o número de ondas por centímetro (ou número de onda), e c é a velocidade da luz.

A técnica, que pode ser utilizada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra, se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem aos níveis de energia vibracional da molécula, ou seja, a molécula absorve energia da radiação (fótons) aumentando sua própria energia vibracional. No espectro vibracional há absorção da radiação quando essa promove mudanças na energia de vibração molecular. As frequências dependem da forma da energia potencial da molécula, de sua geometria e das massas dos átomos. O acoplamento vibracional é o evento que ocorre entre duas moléculas que vibram com frequências similares produzindo bandas de absorção com frequências próximas.

Em um espectrômetro a molécula é irradiada com uma completa faixa de frequências no IR, mas apenas as energias que coincidem com as frequências naturais de vibração da molécula serão absorvidas. Se a molécula receber luz com exatamente a mesma energia de uma dessas frequências naturais haverá absorção e a molécula passará para um

estado excitado. Para que uma vibração apareça no espectro IR, a molécula precisa sofrer uma mudança no seu momento dipolar durante essa vibração, ou seja, dependerá da eficiência de transferência de energia do fóton para a molécula. Embora os átomos e as moléculas sejam eletricamente neutros, eles são afetados pelos campos elétricos dos fótons, pois têm cargas positivas e negativas. Em alguns átomos ou moléculas, a nuvem de elétrons é esfericamente simétrica e o centro de carga localiza-se no centro do átomo, e coincide com o centro das cargas positivas. Na presença de um campo elétrico externo, o centro das cargas positivas não coincide com o centro das cargas negativas. O campo elétrico exerce uma força tanto sobre o núcleo positivo, como na nuvem negativa. As cargas positivas e negativas se separam. Esta distribuição de carga comporta-se como um dipolo elétrico. Para uma molécula diatômica de átomos iguais, a variação no modo vibracional é pequena devido à fraca interação de momento dipolar entre o fóton e a molécula, portanto esse sinal é fraco. O momento de dipolo é definido, num caso de um dipolo simples, como a magnitude de qualquer carga no dipolo multiplicado pela distância entre as cargas. [78]

Para classificar os modos de vibração faz-se uma aproximação onde um conjunto de moléculas se assemelha a bolas e molas, as bolas representam os núcleos e as molas representam as ligações químicas e podem vibrar de acordo com um vasto número de padrões complexos. Para uma molécula com n átomos, são necessárias $3n$ coordenadas cartesianas (x , y e z) para descrever os modos vibracionais. Então, diz-se que a molécula tem $3n$ graus de liberdade. Sendo que três dessas descrevem o movimento de translação da molécula como uma unidade rígida. Para uma molécula linear há $3n - 5$ vibrações fundamentais. Isso se deve ao fato de que apenas dois ângulos são necessários para descrever a rotação, pois a rotação com respeito ao eixo molecular não tem componente. A amplitude vibracional relativa dos átomos individuais pode diferir em magnitude e direção, mas o centro de gravidade não se move e a molécula não tem movimento rotacional. Resume-se que um modo normal de vibração é uma oscilação coletiva dos átomos de uma molécula que vibram com a mesma frequência e passam através de suas

posições de equilíbrio simultaneamente [79]. Supondo uma molécula hipotética ($A-X_2$), dentre o enorme número de padrões complexos de vibrações, os modos que são comumente detectados nos espectros de IR são os modos classificados: *stretching* simétrico, *stretching* assimétrico, *tweezer*, *rocking*, *bending* e *twist*, que se encontram representados a seguir na figura 1.1:

Figura 1.1 – Representação dos modos normais de vibração para uma molécula hipotética $A-X_2$

Assim o espectro de uma amostra está relacionado com os modos normais de vibração ativos no IR, isto é que resultem numa mudança do momento dipolar elétrico permitindo então identificar as ligações químicas nele presentes.

2 Efeito Raman

Como comentado no item 1, na análise por IR mede-se a absorção da radiação pela matéria quando ocorre transferência de energia para a molécula com mudança da polarização. No efeito Raman o campo elétrico da luz incidente pode induzir um momento de dipolo, pois as cargas negativas da molécula (elétrons) são deslocadas de suas posições de equilíbrio e passam a vibrar enquanto interagem com um campo elétrico de frequência mais alta. O dipolo oscilante afeta a amplitude de onda da luz fazendo com que essa amplitude oscile com a frequência da vibração. Diz-se que a onda foi "modulada" pela variação do dipolo. Assim, quando a luz ou radiação eletromagnética monocromática incide sobre a matéria, além de ser absorvida ela também pode ser espalhada de forma elástica ou inelástica [79, 80]. Quando o espalhamento é elástico, a luz incidente é refletida com a mesma energia (fenômeno Rayleigh). No espalhamento inelástico há interação da luz com a matéria e nesta interação observam-se dois fenômenos distintos: o espalhamento ou efeito Raman e a fotoluminescência (*PL*).

No caso do espalhamento Raman, a luz incidente que interage com a amostra sofre uma pequena variação de energia ΔE_m na emissão, da ordem de alguns meV, que pode ser positiva ou negativa; já no caso da *PL*, que explicaremos mais adiante, essa diferença na emissão pode ser muito maior.

O processo de espalhamento Raman é esquematizado na figura 2.1 para o caso de uma molécula [47]. Nesta figura apresentam-se os níveis vibracionais da molécula, indicados pelo conjunto de linhas paralelas, onde a linha mais espessa representa o nível ε_0 (fundamental) a uma dada temperatura. Para os três casos apresentados nesta figura há a incidência da luz monocromática com energia $h\nu$. Nos processos 1 (*Stokes*) e 2 (*Rayleigh*), no momento da incidência da luz, a molécula se encontra no nível ε_0 e, no processo do caso 3 (*anti-Stokes*), a molécula encontra-se no nível ε_2 . Nos casos 1 e 3, a incidência da luz promove um dos elétrons da molécula para um estado excitado e no subsequente

processo de recombinação do elétron, a molécula encontra-se em um outro nível diferente do inicial, isto resulta na emissão de um fóton de energia diferente que o incidente $h\nu_0$. Observa-se então para estes dois casos, as seguintes situações: ($h\nu_1 = h\nu_0 \pm \Delta\varepsilon$). No processo do caso 2, com a incidência da luz monocromática, a molécula encontra-se no nível ε_0 , ocorre a emissão de um fóton com energia $h\nu_0$ igual ao incidente, pois o elétron passou para um estado excitado e ao se recombinar a molécula encontra-se no mesmo nível vibracional ε_0 . Neste caso, ocorre emissão da mesma energia que a incidente, denominada *Rayleigh*.

Figura 2.1- Processos de interação da luz com a matéria.

Esta variação da energia nas emissões observadas tanto para o caso 1 como para o caso 3, conforme já mencionado anteriormente, é sempre muito pequena em relação à energia incidente e é independente da fonte de excitação utilizada, já que esta diferença depende dos níveis vibracionais da molécula ou do sólido (característica das ligações no

sistema). Assim, a análise destas diferenças de energia provê informação sobre as ligações químicas presentes no sistema. Resumindo, observam-se os seguintes processos:

- 1) Espalhamento inelástico (com perda de parte da energia inicial) denominado espalhamento *Stokes*,
- 2) Espalhamento elástico (com conservação da energia inicial) denominado espalhamento *Rayleigh*,
- 3) Espalhamento inelástico (com ganho de energia em relação à inicial) denominado espalhamento *anti-Stokes*.

Os processos *Stokes* e *anti-Stokes* constituem o efeito Raman. Desta forma o que se observa no espalhamento Raman é a emissão de luz segundo a interação que ocorrerá com a matéria. Na caracterização por efeito Raman é realizada a análise espectral da radiação espalhada, que consiste na separação da emissão nos diferentes comprimentos de onda ou energias que foram gerados na interação, o que constitui o espectro Raman. Esta separação em energia ou comprimento de onda das emissões decorrentes das diversas interações ocorridas com as moléculas torna possível distinguir, no caso de um gás, a energia de vibração molecular característica. No caso de materiais sólidos, compostos por várias ligações atômicas, é possível distinguir as diversas vibrações envolvidas nas ligações presentes. Portanto, a técnica de espectroscopia Raman permite a análise de materiais no estado gasoso, líquido ou sólido.

Para ajudar a compreender o espectro Raman, consideraremos o caso de uma molécula diatômica que será representada pelo modelo simplificado do oscilador harmônico simples. Assim, a molécula diatômica será representada por duas massas m_1 e m_2 , que representam os dois átomos diferentes, conectadas entre si por uma mola de constante elástica κ , representando a ligação química entre eles. Para simplificar ainda mais suporemos que a molécula vibra apenas na direção do eixo

que conecta as duas massas atômicas [79] como esquematizado na figura 2.2. De acordo com a mecânica clássica, esta molécula vibrará com uma frequência dada por:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.2)$$

onde μ é a massa reduzida do sistema, dada por:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (1.3)$$

Figura 2.2 - Molécula formada por dois átomos diferentes, de massas m_1 e m_2 , separados por uma distância r e o modelo mecânico correspondente.

Para aplicar este modelo na análise dos resultados obtidos neste estudo, deve-se considerar inicialmente a molécula diatômica formada por átomos de silício, ou seja, $m_1=m_2=m_{Si}$. Nesta situação, o sistema vibrará com frequência $\omega_1 = \sqrt{\frac{2\kappa}{m_{Si}}}$, que será denominada frequência característica do sistema. Se substituirmos um dos átomos de silício por um átomo mais leve, ou seja, se adotarmos $m_2 < m_{Si}$, o sistema vibrará com uma frequência maior do que ω_1 . No entanto, para uma massa $m_2 > m_{Si}$, o sistema oscilará com uma frequência de vibração menor do que a característica, ou seja, $\omega < \omega_1$.

Estas modificações nas frequências de vibração ω ocasionadas pelas mudanças nas massas atômicas serão úteis ao analisar os espectros Raman que serão apresentados no capítulo de resultados.

3 Fotoluminescência em semicondutores

O fenômeno de fotoluminescência (*PL*, do inglês *photoluminescence*) decorre de forma semelhante ao espalhamento Raman, ou seja, de um processo de reflexão inelástica, porém neste caso a interação ocorre com os níveis eletrônicos do semicondutor. Para entender os princípios físicos envolvidos na *PL* será considerado o caso de um cristal semicondutor intrínseco. Na temperatura hipotética do zero absoluto o material idealizado apresentará a banda de valência completamente ocupada por elétrons e a banda de condução totalmente vazia, ambas separadas por uma faixa de energia proibida denominada *gap* de energia (E_g). A *PL* se baseia na emissão radiativa, ou seja, emissão de um fóton. Assim, quando uma partícula carregada decai para um nível de energia mais baixo, partindo inicialmente de um nível mais elevado ao qual acessou através da prévia absorção de um fóton, o retorno da partícula ao nível de energia inicial, é acompanhado da emissão de um fóton. Os níveis dos quais ocorrem essas transições são as bandas de condução e de valência. Levando-se em consideração os intervalos de energia de aplicação prática, as transições ocorrem tipicamente entre o máximo da

banda de valência e o mínimo da banda de condução. A absorção excita o elétron inicialmente localizado na banda de valência para a banda de condução, o que dá origem à formação do par elétron-buraco. A emissão fotoluminescente ocorre quando a recombinação do par, ou seja, Essa forma particular de recombinação é chamada de radiativa. Esse processo na pratica ocorre ao incidir, sobre este semiconductor, fótons com energia maior que E_g , elétrons da banda de valência serão promovidos à banda de condução. A transição deste elétron para a banda de condução gera um 'buraco' (ausência de um elétron) na banda de valência e desta forma tem-se a formação do par elétron-buraco. Em geral, antes de haver a recombinação radiativa, na banda de condução os elétrons passam por vários processos de interação com a rede cristalina (termalização), até relaxar para o fundo da banda através de processos que envolvem transições não radiativas (fônons) [48]. Finalmente o elétron que já atingiu o fundo da banda de condução recombina com um buraco do topo da banda de valência, num local de separação mínima em energia entre essas duas bandas $(\Gamma)^*$, atendendo assim ao princípio da conservação de energia. Este processo finaliza com a emissão de um fóton, com energia igual à do *gap* do material, conhecida como transição banda a banda (figura 3.1).

* O silício é um material de banda de energia ou *gap* indireto, ou seja, Γ não é o local de mínimo entre as bandas [81].

Figura 3.1 – Processos de recombinação em um semicondutor.

Nos semicondutores de *gap* indireto o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução não ocorrem na posição Γ , mas em posições separadas horizontalmente no espaço dos momentos $\bar{k}$. A absorção do fóton e emissão tem menor probabilidade de ocorrer instantaneamente. Sendo assim os semicondutores de *gap* indireto não são bons candidatos à produção de dispositivos emissores de luz.

O efeito da *PL* só é observado enquanto a luz de excitação incide sobre o material, pois cessando essa incidência o processo de emissão se encerra. Para se distinguir as diferentes componentes em energia numa emissão fotoluminescente se procede à análise espectral que separará as diversas componentes presentes na emissão. Esta separação

poderá ser feita em função do comprimento de onda ou, em função da energia do fóton emitido.

Ainda, a técnica de PL é uma análise não destrutiva e não é necessário o uso de contatos elétricos. Utiliza-se apenas uma pequena porção da amostra para a realização da análise. Através desta técnica obtêm-se informações sobre a estrutura cristalina do material estudado, sobre a qualidade das interfaces, sobre as impurezas presentes nos materiais, e informações sobre o confinamento quântico dos portadores [82, 83, 84, 85]. No caso da presença de aglomerados de silício de pequenas dimensões embebidos numa matriz isolante de oxinitreto de silício, e em sistemas de multicamadas constituídos de um material de largo gap (barreira) e camadas de material de estreito gap (poço), a técnica de PL pode proporcionar informações a respeito dos elétrons confinados nos dois tipos de sistemas bem como da presença de estados de interface.

4 Espectroscopia de absorção de raios X próximos à borda (XANES)

Nas últimas décadas a espectroscopia de absorção de raios X tem se tornado uma técnica de análise rotineira e trivial para a investigação da organização local dos átomos nos sólidos. Esse avanço se tornou possível com a utilização da fonte de radiação síncrotron, ilustrada na figura 4.1, que viabiliza a obtenção de radiação eletromagnética para uma grande variedade de técnicas experimentais [86]. A radiação síncrotron permite a produção de luz monocromática polarizada e muito intensa em uma ampla gama de energias de 0,5 a 5 GeV e corrente de 50 a 500mA. A radiação utilizada nos experimentos é concentrada em uma pequena região espacial (alcançando escalas nanométricas) [87] e que possibilita novos meios de investigações nas áreas como biologia celular, física da matéria condensada, química, tecnologia óptica e em nanociências e nanotecnologias.

Figura 4.1 Esquema ilustrativo da fonte de radiação síncrotron.
(<http://en.wikipedia.org>)

Neste tipo de espectrometria são estudadas as interações dos fótons com a matéria pela medida de absorção. A espectroscopia de absorção de raios X mede a absorção de raios X pela matéria em função de sua energia. Quando um feixe de fótons atravessa a matéria, a intensidade incidente I decrescerá quantitativamente relativa ao coeficiente de absorção característico do material. Quando os raios X atravessam uma espessura dx do material, a variação da intensidade dI será:

$$dI = -\mu(E) I dx, \quad (1.4)$$

sendo α o coeficiente de raios x em função da energia dos fótons. Integrando (1.4) ao longo da espessura total x , obtêm-se a seguinte expressão:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_{x=0}^{x=d} -\alpha(E) dx \quad (1.5)$$

onde d é a distância percorrida pela radiação e está relacionado com o decaimento da energia do feixe de raios x de intensidade I .

$$\ln I - \ln I_0 = \int_{x=0}^{x=d} -\alpha(E) dx \Rightarrow \ln I - \ln I_0 = -\alpha(E) d \quad (1.6)$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\alpha(E) d \quad (1.7)$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha(E) d} \quad (1.8)$$

sendo I_0 a intensidade incidente e I a intensidade transmitida. Ao graficar o coeficiente de absorção em função dos dados experimentais (1.8) se observa três características: a diminuição da absorção do raio x com o aumento da energia incidente, um abrupto aumento da absorção de algumas energias particulares e uma estrutura oscilatória após os aumentos abruptos (saltos) que modulam a absorção. A posição dos saltos observados no gráfico do coeficiente de absorção é específica do tipo de átomo que está absorvendo o fóton, e representa a energia de excitação das camadas eletrônicas desse átomo. Os saltos são denominados de bordas de absorção. A energia da radiação absorvida nessas bordas corresponde à energia de ligação dos elétrons nas camadas K, L, M, etc dos elementos absorvedores. As bordas de absorção são ordenadas em ordem crescente de energia (K, L₁, L₂, L₃, M₁,...) correspondente à excitação de um elétron dos estados 1s, 2s, 2p, 3s, etc. A terceira característica é chamada de absorção de raios x de estrutura fina (XAFS) e quando corretamente interpretada provê informações estruturais e eletrônicas do átomo absorvedor.

A nomenclatura usada para absorção de raios x reflete a origem dos elétrons. O nível K é aquele em que os primeiros elétrons $1s$ são excitados. A energia dessas bordas é única para cada átomo que absorve a radiação. Por conta disso, a espectroscopia de absorção de raios x é seletiva e as propriedades estruturais e eletrônicas de cada elemento presente no material podem ser independentemente caracterizadas. As pequenas oscilações observadas a aproximadamente 30eV acima da borda de absorção foi denominada de *extended X-ray absorption fine structure (EXAFS)* por Prins em 1965 [88]. Essa estrutura fina de absorção contém informações da estrutura atômica ao redor do átomo absorvedor e, combinado com modelos teóricos, fornece informação quantitativa a respeito do tipo de átomo, do número de coordenação, das distâncias interatômicas dos átomos próximos ao absorvedor e sobre a desordem estrutural. A região próxima à borda, dominada por processo de forte espalhamento e ressonâncias locais atômicas, é denominada de *x-ray absorption near edge structure (XANES)* e provê principalmente informações eletrônicas.

A região de *XANES* no espectro de absorção de raios x se estende da borda de absorção até o limiar de *EXAFS* (absorção de estrutura fina) [89]. O espectro de absorção está localizado a apenas algumas dezenas de elétron-volts (eV) acima da borda de absorção, mas na prática o corte do espectro de *XANES* é um pouco arbitrário e ambas regiões (*XANES/EXAFS*) podem se sobrepor. Na figura 4.2 é ilustrado um espectro de absorção na borda do silício obtido para um filme de SiO_2 depositado por *PECVD*.

Figura 4.2 Ilustração da medida de XAFS para um filme de SiO_2 .

Em geral, a espectroscopia *XANES* fornece informações eletrônicas do átomo absorvedor e informação estrutural do local ao redor. A simetria e a geometria do sítio do átomo absorvedor, o estado de oxidação e a densidade de estados não ocupados, podem muitas vezes ser obtido por estudos *XANES*. Contudo, o tipo de informação que pode ser obtido em um experimento particular depende da borda de absorção que se está estudando. A espectroscopia *XANES* refere-se aos processos dos elétrons de caroço a estados ligados ou quase ligados. Estes incluem todos os estados não ocupados do nível de Fermi ao limite *EXAFS*. O processo de excitação envolve vários elétrons inclusive processos de espalhamento múltiplos, a interpretação dos resultados experimentais resulta em uma complexa teoria.

5 Microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*)

O máximo de resolução obtido em um microscópio óptico é limitado pelo comprimento de onda dos fótons utilizados para observar o objeto e pela abertura numérica do sistema. A partir do século XX cientistas

teorizaram maneiras de se obter, em torno das limitações do comprimento de onda de luz visível (de 400-700 nanômetros), comprimentos de onda menores utilizando os elétrons. Como toda a matéria, os elétrons têm tanto propriedades de partículas como de onda (como teorizou de Broglie), assim com comprimentos de onda menores, seria possível, construir um microscópio que pudesse ver detalhes em nível atômico.

O comprimento de onda do elétron é dado pela equação de de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.9)$$

onde h é a constante de Planck e p é o momento do elétron. Em um campo elétrico de potencial U , os elétrons são acelerados e adquirem velocidade dada por:

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m_0}} \quad (1.10)$$

onde m_0 é a massa do elétron e e é sua carga elementar. Desta forma, o comprimento de onda do elétron pode ser escrito como:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 v} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 e U}} \quad (1.11)$$

Em um microscópio eletrônico, o potencial de aceleração é de centenas de volts e permite que o elétron viaje a frações da velocidade da luz. Um microscópio eletrônico de varredura (*MEV*) opera com potencial de 10KeV que confere ao elétron uma velocidade de aproximadamente 20% da velocidade da luz, enquanto em um microscópio eletrônico de transmissão (*TEM*) opera a 200keV permitindo que o elétron viaje a 70% da velocidade da luz. Nesse caso é necessário considerar efeitos relativísticos na massa do elétron incluindo a seguinte modificação:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eU}{2m_0c^2}}} \quad (1.12)$$

onde c é a velocidade da luz. O termo do lado direito dessa expressão deriva da anterior para o caso não relativístico e o último termo acompanha o fator de correção relativística. O comprimento de onda dos elétrons a 10KeV, para o caso do *MEV*, é de $12,3 \times 10^{-12}$ m (12,3 pm) enquanto que em um *TEM* a uma tensão de 200KeV o comprimento de onda é de 2,5 pm. Em comparação ao comprimento de onda dos raios x utilizados em difração é da ordem de 100 pm.

Assim, gerado o feixe eletrônico no microscópio por meio de um filamento, os elétrons acelerados por um potencial elétrico (medido em V, ou volts) e orientados por lentes eletromagnéticas viajam em direção à amostra. O feixe interage com a amostra através de diversos processos e é transmitido carregando informações sobre a densidade de elétrons, fase e periodicidade da amostra estudada; este é usado para formar uma imagem.

A resolução no microscópio eletrônico obedece ao critério de Rayleigh que determina a menor distância que pode ser separada:

$$\delta = \frac{0,61 \lambda}{\eta \sin \beta} \quad (1.13)$$

onde λ é o comprimento da radiação, η é o índice de refração, β é o semi-ângulo de coleção e magnificação das lentes, e o produto $\eta \sin \beta$ representa a abertura numérica [90].

5.1 Interação elétron-matéria

O elétron ao atravessar o material perde energia ao longo de sua trajetória. Esta energia é então liberada da amostra de diferentes formas

dependendo do tipo de interação entre o elétron primário e os átomos da amostra como ilustrado na figura 5.1.1 abaixo.

Figura 5.1.1 Interações do feixe de elétrons com a matéria [91].

Como resultado das interações elásticas e inelásticas o elétron pode se tornar um elétron retroespalhado (ERE), com energia máxima igual à energia do elétron primário (neste caso ocorreu somente uma única colisão: colisão cinemática). Tem-se também a ocorrência de ionização com a produção de elétrons em todo o volume de interação. Esses elétrons são chamados de elétrons secundários e são provenientes de uma região de pouca profundidade. É importante observar que os elétrons retroespalhados produzidos em regiões mais profundas na amostra também têm energia suficiente para originar elétrons secundários quando estão voltando para a superfície. Isto significa que os elétrons secundários (ES) podem também ser gerados fora do volume de interação do elétron primário. Esta produção de elétrons secundários pode inclusive ocorrer fora da amostra. Por exemplo, quando um ERE atinge a parede da câmara do microscópio.

O resultado da ionização do átomo pela interação com o elétron primário é a presença do vazio numa das camadas. Uma das maneiras do átomo perder o excesso de energia é através da sua transferência para um elétron de outra camada, resultando na formação de um elétron com energia característica do material. Estes elétrons possuem energia máxima de cerca de 2 keV e são chamados de elétrons *Auger*.

Os elétrons secundários possuem energia inferior a 50 eV e os elétrons retroespalhados energia superior a esta. O elevado pico em torno dos elétrons primários é devido ao espalhamento Rutherford e este processo aumenta com o aumento do número atômico Z . Portanto, os ERE emitidos pela amostra refletem o valor médio de Z do material e é o mais importante mecanismo de contraste.

Outra maneira do átomo preencher a vacância em uma de suas camadas eletrônicas é através da captura de um elétron de uma camada de maior energia. Este elétron salta para uma camada de menor energia e a diferença na energia é emitida na forma de um “quantum” (quantidade indivisível) de raios X. Como os níveis de energia de um átomo são fixos, e como as transições permitidas de uma camada para outra são estabelecidas pelas leis da mecânica quântica, a energia dos raios X é característica de cada átomo.

Os raios X são produzidos em qualquer região pelos elétrons primários e têm suficiente energia para remover um elétron de uma camada interna de outro átomo. No seu trajeto em direção a superfície os fótons de raios X podem ser capturados por outro átomo, o que por sua vez pode originar outro raio X, normalmente com menor energia. Este fenômeno é conhecido como fluorescência influenciando na posição na qual os raios X são emitidos e diminuindo também a quantidade de raios X que seriam originalmente produzidos.

Um elétron do feixe primário pode sofrer desaceleração no campo Coulombiano dos átomos da amostra de maneira que o mesmo é retroespalhado, a perda de energia do elétron do feixe primário nesse processo de desaceleração resulta em uma onda eletromagnética que é denominada como radiação de desaceleração (*Bremsstrahlung*). O

resultado é a geração de raios X com energia ou comprimento de onda variando de um valor mínimo até o valor da energia do feixe [90]. A energia entregue à amostra pelo feixe de elétrons também pode ser liberada da amostra na forma de luz ou radiação eletromagnética na faixa do visível e ultravioleta (fótons), originada em transições eletrônicas de baixa energia, isto é, transições da banda de condução para a banda de valência ou pela desexcitação de átomos ou moléculas. Neste processo de emissão de luz, chamado de catodoluminescência, os elétrons da camada externa são envolvidos. A capacidade de um material emitir ou não luz como resultado de um bombardeamento eletrônico irá depender da sua estrutura e da sua transparência em relação ao comprimento de onda envolvido. Minerais e materiais semicondutores são materiais que apresentam boa luminescência e neste caso a intensidade luminescente depende fortemente do tipo e da concentração dos dopantes.

Se as amostras forem muito finas, os elétrons serão capazes de atravessar o material (*forward scattering*), emergindo com energia inferior e com um leve desvio em relação à direção do feixe incidente (difração). Esses elétrons que emergem da amostra com trajetória dependente da difração sofrida carregam informações que são analisadas por *TEM*. O microscópio é construído para mostrar a distribuição desses elétrons de duas maneiras diferentes:

- 1- A distribuição angular de espalhamento na forma de padrões de espalhamentos conhecidos como padrão de difração, ou, imagem de difração. Isso é o resultado da esfera de Ewald cortando o espaço recíproco. A esfera de Ewald, de raio $1/\lambda$ (ilustrado na figura 5.1.2 com origem em $\mathbf{c}$ e que $\mathbf{k}_0$ representa o vetor de onda incidente e $\mathbf{k}_D$ o vetor de onda difratado), é uma construção geométrica que facilita a visualização dos planos difratados, cada ponto da rede recíproca que toque a esfera de Ewald representa que um conjunto de planos (hkl) satisfaz a lei de Bragg e, portanto, estará presente na imagem de difração [91].

Figura 5.1.2 Ilustração da esfera de Ewald cortando os planos cristalinos de um cristal hipotético.

2- O contraste de uma imagem *TEM* não é como o contraste de uma luz de microscópio óptico. O material cristalino interage com o feixe de elétrons principalmente por difração em vez de absorção. Embora a intensidade do feixe transmitido ainda ser afetada pelo volume e densidade do material, a intensidade da difração depende da orientação dos planos de átomos em um cristal em relação ao feixe de elétrons. Em determinados ângulos, o feixe de elétrons é fortemente difratado a partir do eixo do feixe incidente, enquanto que em outros ângulos o feixe é transmitido. Uma imagem de alto contraste pode ser obtida ao colocar uma abertura que selecione somente a passagem de elétrons não espalhados e descartando elétrons desviados longe do eixo óptico do microscópio. Isso produz uma variação de intensidades que revelam informações sobre a estrutura cristalina que podem ser vistas numa tela fluorescente, gravado em filme fotográfico ou capturadas eletronicamente.

Ao relacionar essas duas diferentes maneiras de observação verifica-se numa mesma ocasião a imagem real e o padrão de difração de elétrons que é responsável pela imagem. Com isso obtêm-se informações morfológicas e cristalográficas [91].

5.2 Difração de elétrons em *TEM*

Em 1924, de Broglie afirmou que partículas podem atuar como ondas; em 1926, Davisson e Germer realizavam experimentalmente a difração de elétrons. Utilizando um filamento aquecido, os elétrons

emitidos eram acelerados através de uma diferença de potencial (V) e emergiam da origem com energia cinética (eV). Ao incidir o feixe no monocristal a um ângulo particular e para vários valores do potencial acelerador se obtiveram leituras das intensidades do feixe espalhado. Esse experimento confirmava as previsões de de Broglie (dualidade onda/partícula do elétron) [92]. O advento do *TEM* possibilitou o estudo de regiões da ordem de 1 μm por difração de elétrons. Toda marca ou mancha (*spot*) de difração em *TEM* representa um ponto do espaço recíproco que, por sua vez, corresponde a um plano (hkl) no espaço real. Um ponto (h, k, l) da rede recíproca é obtido traçando-se pela origem do espaço real uma perpendicular ao plano (hkl) e marcando-se sobre esta reta um segmento com comprimento igual ao inverso do espaçamento d entre os planos (hkl) do espaço real. O diagrama de difração de um cristal corresponde aproximadamente a uma secção plana através do espaço recíproco, perpendicular ao feixe incidente. A figura 5.2.1 mostra os principais tipos de figuras de difração que podem ser obtidas para os diferentes materiais: monocristais, policristais e materiais amorfos.

Figura 5.2.1 Figuras de difração por espalhamento de elétrons.

Ainda como mencionado acima (item 5), o comprimento de onda do elétron acelerado em um *TEM* é muito menor do que o usualmente utilizado nos experimentos de difração de raios X. A consequência disto é que o raio da esfera Ewald é muito maior em difração eletrônica do que nos experimentos de difração de raios X. Isto permite ao experimento de difração revelar mais de duas dimensões da distribuição de pontos do reticulado no espaço recíproco. Outras vantagens na difração de elétrons são que permite obter a difração de regiões pequenas, alta intensidade de difração, os elementos leves também espalham o feixe eletrônico, obtém-se imagem e difração ao mesmo tempo do mesmo local da amostra e é possível realizar a análise espectral dos ângulos de espalhamento (*EDS*).

Referências

- [1] Frontiers of Nano-Optoelectronic Systems. Lorenzo Pavesi, Eugenia V. Buzaneva. Springer, 2000.
- [2] A. Soref. Silicon Based Optoelectronics, Proc. IEEE 81, 12 (1993) 1687.
- [3] D.O. Carvalho and M.I. Alayo. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics 10 (2008) 104002.
- [4] M.I. Alayo, G. Rehder and M.N.P. Carrenõ. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics 10 (2008) 104022.
- [5] M.G. Mil'vidsky. Crystallography Reports 47 suppl.1 (2002) S3-S14.
- [6] S. Heising, E. Oesterschulze. Applied Physics A 66 (1998) S385.
- [7] R.F.Davis. Physica B 185 (1993) 1.
- [8] Y.Dirkme et al. Journal of Crystal Growth, 248 (2003) 578.
- [9] T.Takano et al. Applied Physics Letters 84 (2004) 3567.
- [10] T.Akasaka et al. Applied Physics Letters 84 (2004) 4104.
- [11] L.Canham. Nature 408 (2000) 411
- [12] L. Canham. Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1046.
- [13] A.G.Cullis, L. Canham, D.J. Calcott. Journal Appl. Phys. 82 (1997) 909.
- [14] Schuppler S. et al. Physical Review B 52, 7 (1995) 4910.
- [15] Neil W.Ashcroft, and N. David Mermin. Solid State Physics, New York: Holt, Rinehart and Winston, c1976.
- [16] P.Ball. Nature 409 (2001) 974.
- [17] R.Friend. Nature 331 (1988) 118.
- [18] J.Linnros. Nature Materials 4 (2005) 117.
- [19] F. Iacona, G.Franzò, and C.Spinella. Journal Appl. Phys. 87 (2000) 1295.
- [20] N.W.Lek et al. Nature 410 (2001) 192.
- [21] T.G.Reed. Nature 427 (2004) 595
- [22] M.A.Green et al. Nature 412 (2001) 805.
- [23] A.Liu et al. Nature 427 (2004) 615.
- [24] R.Sammynaiken et al. Journal Appl. Phys. 92 (2002) 3000.
- [25] Lee Sejoon et al. Jpn. Journal Appl. Phys 42 (2003) 7180

- [26] P.Pellegrino et al. Physica E 16 (2003) 424
- [27] H.Kato et al. J. Appl. Phys. 93 (2003) 239.
- [28] T.Trupke, M.A.Green, P.Würfel. Journal Appl. Phys. 93 (2003) 9058.
- [29] G.G.Qin, Y.J.Li. Phys. Rev. B 68 (2003) 85309.
- [30] N.Daldosso et al. Phys. Rev. B 68 (2003) 85327.
- [31] B.G.Fernandez et al. Journal Appl. Phys. 91 (2002) 798.
- [32] N.Korsunska et al. Mat. Sci. Eng. C 23 (2003) 691.
- [33] M. Ribeiro. Dissertação de mestrado: “Estudo da fotoluminescência em filmes de oxinitreto de silício ricos em silício depositados pela técnica de PECVD” - EPUSP/USP 2003.
- [34] M.Ribeiro, I.Pereyra, M.I.Alayo. Thin Solid Films 426 (2003) 200.
- [35] R.A.R. Oliveira et al. Materials Characterization 50 (2003) 161.
- [36] P.Pellegrino et al. Journal of Appl. Phys. 97 (2005) 074312.
- [37] N. Daldosso et al. Journal of Luminescence 121 (2006) 344.
- [38] M.Nishida. Solid State Commun. 125 (2003) 537.
- [39] K.D.Hirschman et al. Nature 384 (1996) 338
- [40] T.V.Torchyska et al. Physica B 340-342 (2003) 1113.
- [41] C.Ternon et al. Physica E 16 (2003) 517
- [42] H.Zhang et al. Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 6252.
- [43] M.I.Alayo , I.Pereyra. Journal of Non Cryst. Solids 212 (1997) 225.
- [44] M.I.Alayo, I.Pereyra, M.N.P.Carrenõ. Thin Solid Films 332 (1998) 40.
- [45] M.I.Alayo et al. Thin Solid Films 402 (2002) 154.
- [46] W.T. Wenckebach. Essentials of Semiconductor Physics, John Wiley & Sons, England, 1999.
- [47] S.M. Sze . Physics of Semiconductors Devices, Second Edition, A Wiley-Interscience publication 1936.
- [48] I.Pereyra et al. Mat. Sci. Engeneering B 112 (2004) 116.
- [49] S. Hernández et al. Journal of Appl. Phys. 104 (2008) 044304.
- [50] K.F. Albertin, I. Pereyra, M.I. Alayo. Materials Characterization 50 (2003) 149.
- [51]M.I. Alayo et al. Journal of Non-Crystalline Solids 338 (2004) 76.
- [52] R. A. Cirelli et al. J. Vac. Sci. Technol. B 14(6) (1996) 4229.
- [53] S. Y. Myonga et al. Solar Energy Materials & Solar Cells 92 (2008) 639.

- [54] D.G. Howells et al. Thin Solid Films 516 (2008) 3081.
- [55] G.R. Santos et al. Surface & Coatings Technology 202 (2007) 1029.
- [56] Stephen M. Rossnagel, Jerome J. Cuomo and William D. Westwood. "Handbook of Plasma Processing Technology", Noyes Publications, Westwood, New Jersey, USA.
- [57] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet. Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York (1978).
- [58] J. Tauc. Mat. Res. Bull. 5 (1970) 721.
- [59] J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky. Topics in applied physics. The physics of hydrogenated amorphous silicon I- structure, preparation and devices. Vol. 55. Springer-Verlag. (1984).
- [60] J.C.D. Lopes. Espectroscopia no Infravermelho, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1993.
- [61] Griffiths de Haseth. Fourier Transform Infrared Spectrometry, vol 83, Willey Interscience Publication, 1986.
- [62] Renishaw Raman Imaging Microscope User Guide- 3000 RM Series.
- [63] J.I. Pankove. Optical Processes in Semiconductors, Prentice-Hall, New Jersey, 1971.
- [64] D.B. Williams, C.B. Carter. Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, New York, 1996.
- [65] J.W. Edington. Practical Electron Microscopy in Materials Science, N.V. Philips, Eindhoven, 1976.
- [66] F. Gourbilleau et al. Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 3058.
- [67] V. Belot et al. Journal of Non-Crystalline Solids 127 (1991) 207.
- [68] E. Céspedes et al. Appl. Phys Lett 93 (2008) 252506 .
- [69] H. Rinnert, M. Vergnat, A. Burneau. Journal of Appl. Phys. 89 (2001) 237.
- [70] J.-M. Wagner et al. J. Vac. Sci. Technol. A25 (6) (2007) 1500.
- [71] M. Tucci, L. Serenelli. Thin solid films 516 (2008) 6939.
- [72] M. Bolduc et al. Journal of Appl. Phys. 105 (2009) 013108.
- [73] V. Mulloni, P. Bellutti and L. Vanzetti. Surface Science 585 (2005) 137.
- [74] L. Dal Negro et al. Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 233109.
- [75] A. M. Ali. Journal of Luminescence 126 (2007) 614.

- [76] M. Wang et al. Journal of Appl. Phys. 104 (2008) 083504.
- [77] W.K. Tan et al. Appl.Phys. Lett. 90 (2007) 221103.
- [78]R.T.Conley. Infrared Spectroscopy, Allyn and Bacon, Inc. 1966.
- [79]N.B.Colthup. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press Inc, California, 1990.
- [79]O. Sala. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, Editora Unesp. 1996. – (Ciência e Tecnologia).
- [80] J. Singh. Semiconductor Optoeletronic- Physics and Technology, McGraw-Hill, Inc. 1995.
- [81]C. Kittel. Introdution to Solid State Physics, Jonh Wiley & Sons, Inc. 1976.
- [82]D.Bimberg et. al. J. Vac. Sci. Technol. B 4 (1986) 1014.
- [83]J. Singh, K. K. Bajaj, S. Chaudhuri. Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 805.
- [84]J. Singh, K. K. Bajaj. Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 1075.
- [85]M. Petroff et al. Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 217.
- [86]C.R.A. Catlow and G.N.Greaves, Applications of synchrotron radiation, Blackie and Son Ltd 1990.
- [87]W.Chao, et al. Nature 435 (2005) 1210.
- [88]Lytle F. Physics of Non-Crystalline Solids, J. Prins (Ed.), North Holland, Amsterdam,1965.
- [89]Stöhr, J. NEXAFS Spectroscopy, Springer, Heidelberg, 1992.
- [90]J.I. Goldstein. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, New York, 1992.
- [91]D.B.Williams, C.B.Carter. Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, New York, 1996.
- [92]Física Quântica. Eisberg-Resnick. Editora Campos, 1979.