

**ESTUDO DOS EFEITOS DO CONFINAMENTO
QUÂNTICO EM PARTÍCULAS NANOSCÓPICAS
DE SILÍCIO**

Jonder Morais ✓

Orientador: Prof. Dr. Richard Landers
(UNICAMP)

Co-orientador: Prof. Dr. Raphael Tsu
(UNCC - USA)

Tese apresentada no Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Universidade Estadual
de Campinas como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de
Doutor em Física.

*Este exemplar corresponde a versão final da
tese de Doutorado defendida pelo Sr. Jonder Morais
e aprovada pela banca examinadora*

28/03/96

Richard Landers

CAMPINAS - SP

1995

UNIDADE	IF
N.º DA FOLHA:	
TITULO	TJUNICAMP
DATA	M. 79 de 2
V.	
PREÇO	27543M
P.º	667196
	<input checked="" type="checkbox"/>
P.º DE R\$	R\$ 11,00
DATA	26/04/96
N.º DE FOLHAS	C.M.000872 30-8 ✓

IF. 1017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

M792e Morais, Jonder
Estudo dos efeitos do confinamento quântico em partículas nanoscópicas de silício./ Jonder Morais. -- Campinas, SP :[s.n.],1995

Orientador: Richard Landers .

Co-orientador : Raphael Tsu.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas , Instituto de Física "Gleb Wataglin " .

1. *Confinamento quântico 3-D(tridimensional). 2. *Diodos de tunelamento ressonante de Si. 3*Nanocristais de Si. 4. Raman, Efeito de. 5. Fotoluminescência. I.Landers, Richard. II.Tsu, Raphael. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataglin". IV. Título.



INSTITUTO DE FÍSICA
GLEB WATAGHIN

PARECER DE APROVAÇÃO

DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE

JONDER MORAIS

DATA: 15 / 09 / 95

BANCA EXAMINADORA:

- Prof. Dr. RICHARD LANDERS (Orientador)

- Prof. Dr. RAPHAEL TSU

- Prof. Dr. JOSÉ CLÁUDIO GALZERANI

- Prof. Dr. ROSS ALAN DOUGLAS

- Prof. Dr. GEORGE GERSHON KLEIMAN

Dedico este trabalho à Bruno
e ao meu Pai

AGRADECIMENTOS

Esta é com certeza a parte mais difícil da tese, onde podemos cometer a injustiça de não agradecer a alguns amigos que apoiaram e contribuíram para a realização deste trabalho.

Gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Richard Landers, pelo grande apoio, amizade e a paciência para comigo durante estes anos de trabalho conjunto. Também agradeço ao Prof. Raphael Tsu por sua grande receptividade, apoio e amizade durante meu estágio no seu grupo de pesquisa nos Estados Unidos. Sou grato ao Prof. Edward Nicollian pelas discussões e por ceder seus laboratórios na UNCC, para realização de algumas etapas deste trabalho. Aos Professores membros da banca examinadora.

Agradeço aos membros do grupo de Física de superfícies da UNICAMP : Prof. George Kleiman, Prof. Ross Alan Douglas e Profa. Sandra de Castro. Aos meus companheiros de grupo : Rosi Fazan Suarez, Rita de Cássia Vinhas, Idalício Barroso, Regina Salim. Um agradecimento especial à Teresinha Aparecida Fazan, pelo grande apoio e auxílio na preparação desta tese, além da sua paciência para comigo.

Sou grato à Amanda Bowhill, que me auxiliou na montagem do sistema de deposição e na preparação das amostras, e a todos companheiros de grupo em Charlotte : Adam A. Filios, Daniel W. Boeringer, ("The three Stooges"), Anne Gallagher, Holly Frost, Katherine Harrison, Clay Lofgren, Davorin Babic. Meus agradecimentos aos meus amigos "Trekers", Alexandre Camilo Jr. e José

Montanha Neto, e aos meus "neighbors", o casal Alexandre e Fátima Lujan, e Egberto Munin.

Não poderia deixar de agradecer às "meninas" da secretaria do Departamento de Física Aplicada : Ercília, Lúcia e Flávia. Também agradeço à todos da Coordenadoria de Pós-graduação : Prof. Fernando Cerdeira, Inês, Márcia e Armando, pelo apoio e grande ajuda que sempre me deram.

Agradeço ao suporte financeiro das seguintes agências : CAPES, CNPq, ARO, ONR.

À minha família pelo encorajamento e pelo imenso apoio em todos estes anos.

RESUMO

JONDER MORAIS

Estudo dos Efeitos do Confinamento Quântico em Partículas Nanoscópicas de Silício

Neste trabalho propomos o crescimento e a caracterização de nanocristais de silício visando o estudo do efeito do confinamento quântico nas propriedades óticas e elétricas destes materiais. Baseados em resultados preliminares que mostraram evidências de confinamento quântico em diodos de tunelamento ressonante de silício, desenvolvemos um novo tipo de estrutura a qual denominamos "Silicon-Interface Adsorbed Gas Superlattices" (Si-IAG). Uma estrutura constituída por multicamadas de silício amorfo intercaladas com a exposição de gases, oxigênio e hidrogênio, na interface entre estas camadas. Estas amostras apresentaram fotoluminescência relativamente intensa na faixa do visível, e partículas de Si com dimensões da ordem de 3nm, como indicado por medidas de Espalhamento Raman.

Para o desenvolvimento das amostras de Si-IAG, foi projetado e construído um sistema versátil de evaporação de silício em ultra alto vácuo (UHV), com o propósito de se obter as nanopartículas com dimensões controladas.

Na caracterização das Si-IAG foram utilizadas principalmente : Espalhamento Raman (ER), Fotoluminescência (PL) e Espectroscopia de Elétrons Auger (AES).

Resultados mostraram a possibilidade de se fabricar e controlar nanocristais de silício, que apresentam emissão de luz no visível, por um processo compatível com a atual tecnologia MOS ("Metal Oxide Semiconductor") utilizada na microeletrônica.

ABSTRACT

JONDER MORAIS

Effects of Quantum Confinement in Silicon Nanoparticles

In This work, we propose the fabrication and characterization of silicon nanocrystals to study the effects of quantum confinement on the optical and electrical properties. Based on previous results indicating quantum confinement effects in silicon resonant tunnelling diodes, we introduce a new kind of heterostructure called Silicon Interface Adsorbed Gas Superlattices (Si-IAG), i.e., consisted of the intercalation of amorphous silicon layers with gas exposure, oxygen and/or hydrogen, at the interfaces between the a-Si layers. These samples give rise to a fairly strong light emission (PL) in the visible range, and particle sizes in the order of 3nm, as indicated by Raman Scattering.

For the fabrication of Si-IAG samples, a new and versatile deposition system was designed and constructed to evaporate silicon in UHV, with the purpose of obtaining and controlling the size of the nanoparticles.

Raman scattering, photoluminescence and Auger electron spectroscopy (AES) were the main tools to characterize the Si-IAG samples.

The results pointed out the possibility of fabrication and control of the silicon nanocrystals size by means of a process compatible with the current microelectronics MOS technology.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 : INTRODUÇÃO	1
1.1 - Referências	9
CAPÍTULO 2 : SISTEMA DE DEPOSIÇÃO DE SILÍCIO EM UHV	11
2.1 - Características do Sistema de Deposição	11
2.2 - Descrição do Sistema	13
2.2.1 - Câmara	15
2.2.2 - Porta-Substratos com controle de temperatura	15
2.2.3 - Sistema de bombeamento	18
2.2.4 - Evaporador de silício	19
2.3 - Crescimento dos filmes	19
2.4 - Uniformidade dos filmes	21
2.5 - Referências	23
CAPÍTULO 3 : FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DIODOS DE TUNELAMENTO RESSONANTE DE SILÍCIO	24
3.1 - Introdução	24
3.2 - Aspectos do tunelamento ressonante em nanopartículas de silício	26
3.3 - Fabricação dos Diodos	31

3.4 - Caracterização Elétrica	34
3.5 - Referências	43

CAPÍTULO 4 : "SILICON-INTERFACE ADSORBED

GAS SUPERLATTICES"	45
---------------------------	-----------

4.1 - Introdução	45
------------------	----

4.2 - Espalhamento Raman em Nanocristais de Silício	48
--	----

4.2.1 - Relação de Dispersão para Vibrações na Rede Atômica	48
--	----

4.2.2 - Efeito Raman	51
----------------------	----

4.2.3 - Espalhamento Raman em Silício	55
---------------------------------------	----

4.2.3-a - Modelo de Richter, Wang e Ley	57
---	----

4.2.3-b - Modelo de Tsu et al.	60
--------------------------------	----

4.3 - Fabricação das Amostras de Si-IAG	64
---	----

4.4 - Caracterizações e Resultados	65
------------------------------------	----

4.4.1 - Caracterizações Óticas	65
--------------------------------	----

4.4.2 - Caracterizações Estruturais	84
-------------------------------------	----

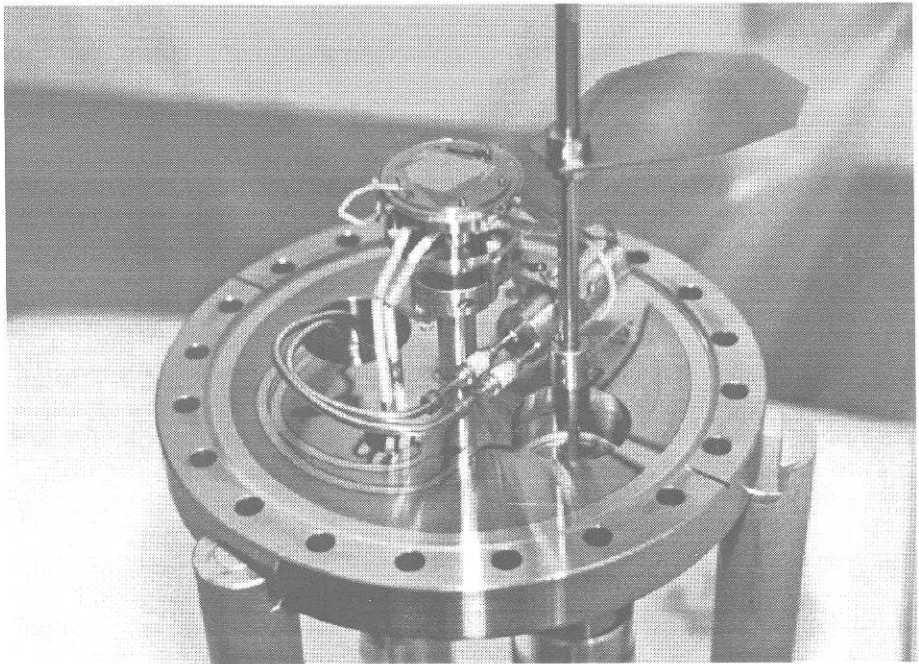
4.4.2-a - Caracterização por "Auger Depth Profiling"	84
---	----

4.4.2-b - Caracterização por "Atomic Force Microscopy" e "High Resolution Transmission Electron Microscopy"	88
---	----

4.5 - Conclusões e Discussões	91
-------------------------------	----

4.6 - Referências	93
-------------------	----

CAPÍTULO 5 : CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	96
5.1 - Referências	98
APÊNDICE A : PREPARAÇÃO DOS DIODOS DE TUNELAMENTO RESSONANTE	99
APÊNDICE B : PREPARAÇÃO DAS SUPER-REDES DE Si-IAG	103
APÊNDICE C : POÇO QUÂNTICO INFINITO TRI-DIMENSIONAL	106



CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nos últimos 30 anos surgiu o que chamamos de engenharia de "bandgaps", ou seja, o planejamento de uma associação de materiais de forma a tornar possível a ocorrência de fenômenos quânticos previstos teoricamente, tais como: confinamento quântico de um elétron num poço de potencial, tunelamento através de barreiras de potencial, etc... , e outras propriedades de transporte e óticas que podem nem existir no cristal "natural". Assim, este novo grau de liberdade oferecido na pesquisa em semicondutores, através de uma engenharia de materiais avançada, permitiu não somente a observação de efeitos quânticos previstos (citados acima), como também de outros fenômenos completamente desconhecidos (efeito Hall quântico, por exemplo). Juntamente com o desejo de se produzir dispositivos revolucionários, existe um passo limitante na procura destes novos fenômenos que seria a capacidade de se fabricar estruturas semicondutoras com dimensões cada vez mais reduzidas.

Estimulado pelas previsões de Esaki e Tsu [1], aliada ao progresso das tecnologias de crescimento epitaxial, a investigação das propriedades físicas dependentes de fatores de dimensionalidade se tornou um dos tópicos mais intensivamente estudados da física de semicondutores.

Com técnicas do tipo MBE ("molecular beam epitaxy") e MOCVD ("metal organic chemical vapor deposition"), podem ser preparadas heteroestruturas

consistindo de camadas alternadas de semicondutores, com interfaces abruptas e espessuras abaixo do comprimento de onda de *de Broglie* dos elétrons e buracos. Devido a diferença de "gap" de energia entre os materiais das camadas, poços de potencial são formados em espaço real. Nestes poços quânticos (PQ), os elétrons e buracos são confinados em uma direção e estão livres nas duas dimensões paralelas à interface.

Em 1969, a pesquisa em super-redes semicondutoras (SR) foi iniciada com a proposta de Esaki e Tsu [1,2] para desenvolvimento de uma estrutura periódica unidimensional, que consiste em alternar camadas semicondutoras ultra finas (~ 5 nm). Outra variação das super-redes seria obtida através da variação periódica da concentração de impurezas durante o crescimento epitaxial. Estas idéias surgiram exatamente da investigação de possível observação do tunelamento ressonante através de barreiras de potencial duplas e múltiplas [3].

Foi teoricamente previsto que a SR possuiria propriedades eletrônicas particulares com características de um gás de elétrons quasi-bi-dimensional. A introdução do potencial de SR claramente perturba a estrutura de banda dos materiais hospedeiros. Já que o período da SR é muito maior que a constante da rede original, a zona de Brillouin é dividida numa série de mini-zonas, fazendo surgir sub-bandas estreitas separadas por regiões proibidas, dentro das bandas de condução ou de valência do cristal hospedeiro, análogo ao modelo de bandas de Kronig-Penney (Fig. 1. 1).

Em 1973, Tsu e Esaki [4] calcularam o coeficiente de transmissão ressonante como função da energia dos elétrons, para estruturas com um dois e quatro poços quânticos, considerando o fenômeno do tunelamento. Mais tarde, em 1974, Chang, Esaki e Tsu [5] observaram tunelamento ressonante através de uma estrutura com dupla barreira de potencial.

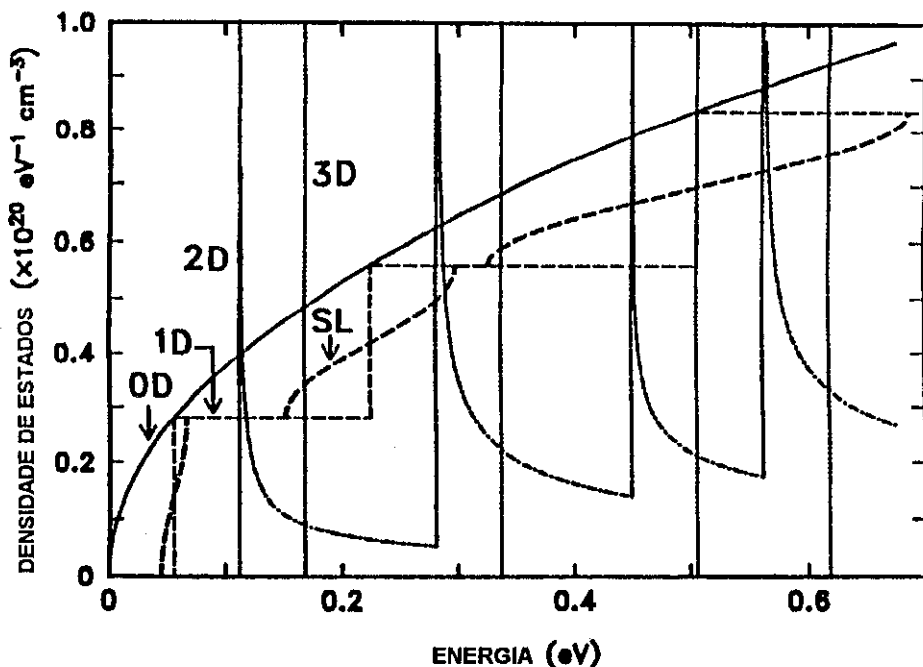


Figura 1. 1 - Comparação entre as densidades de estados para os diferentes sistemas de confinamento quântico: a curva parabólica para $E^{1/2}$ do sistema 0D (elétrons livres), os degraus do sistema 1D (poço quântico), a curva para o sistema 2D (fios quânticos), a função delta para os sistemas 3D (caixas quânticas). Em todos os casos as alturas da barreira foram consideradas infinitas [6].

A partir deste ponto, surgiram inúmeras pesquisas e aplicações dos sistemas 1D (super-redes, poços quânticos) que levaram ao desenvolvimento de novos dispositivos. Com isso as investigações de sistemas apresentando confinamento quântico bi-dimensional (2D, "quantum wires") e tri-dimensional (3D, "quantum dots") se tornaram o próximo passo para obtenção de novos efeitos.

A natureza do comportamento do transporte elétrico em materiais possuindo dimensões tão reduzidas, também difere muito do seu comportamento no "bulk" [7-9]. Lasers de "quantum dots" (3D) e "quantum wires" (2D) foram propostos [10], com vantagens de aumentar a não-linearidade

ótica e reduzir o "threshold". Os avanços nestas áreas estão ocorrendo muito rapidamente. Talvez mais rápidos do que o aparecimento de idéias de como contornar os problemas tecnológicos que surgem ao se trabalhar com dimensões tão reduzidas.

Os principais progressos na preparação de nanoestruturas tem ocorrido para os semicondutores dos grupos III-V e II-VI, principalmente nas estruturas do tipo GaAs/GaAlAs. Também tem sido investigadas heteroestruturas com camadas tensionadas, ou seja, onde a existência de uma diferença no parâmetro de rede entre os materiais constituintes, faz com que o crescimento epitaxial de camadas finas de um material sobre o outro resulte numa estrutura tensionada.

No estágio atual, a computação digital é feita eletronicamente em circuitos integrados de silício, enquanto que a comunicação digital é feita opticamente via fibras de sílica. Cada uma destas tecnologias é altamente poderosa e amplamente utilizada no presente. Seu sucesso depende exclusivamente das propriedades específicas de SiO_2 , do Si cristalino, e de um sistema que envolve ambos os dois materiais. Os limites físicos fundamentais em cada campo acima possivelmente será alcançado daqui a várias décadas (Fig. 1.2), conseqüência dos limites impostos pelos problemas de engenharia e de materiais, que podem ser severos. A não ser pelo advento de uma inesperada e grande descoberta, é muito difícil de antecipar como e porque a tecnologia nestes campos será substituída, especialmente do ponto de vista do imenso investimento econômico mundial. Existe porém um imenso interesse na interconecção entre estas duas tecnologias, que tem se mostrado cara e complexa, porém, esta é certamente uma área onde grandes descobertas tecnológicas e científicas podem ocorrer. Um dos elementos envolvidos, o c-Si, é um semicondutor de "gap" indireto, com uma emissão luminosa assistida por

fônons de eficiência muito baixa. Assim, o silício por si só não pode ser utilizado como fonte de sinais óticos para telecomunicação. Porém, se existisse algum meio de essencialmente quebrar a simetria da rede, por meios físicos ou químicos, de tal forma que o silício (ou qualquer outro material derivado do silício por um processo compatível com a tecnologia VLSI - "very large system integration") mostre luminescência numa região útil, juntamente com um ganho ótico, então, dispositivos óticos de comunicação poderiam ser crescidos diretamente no "chip" do computador.

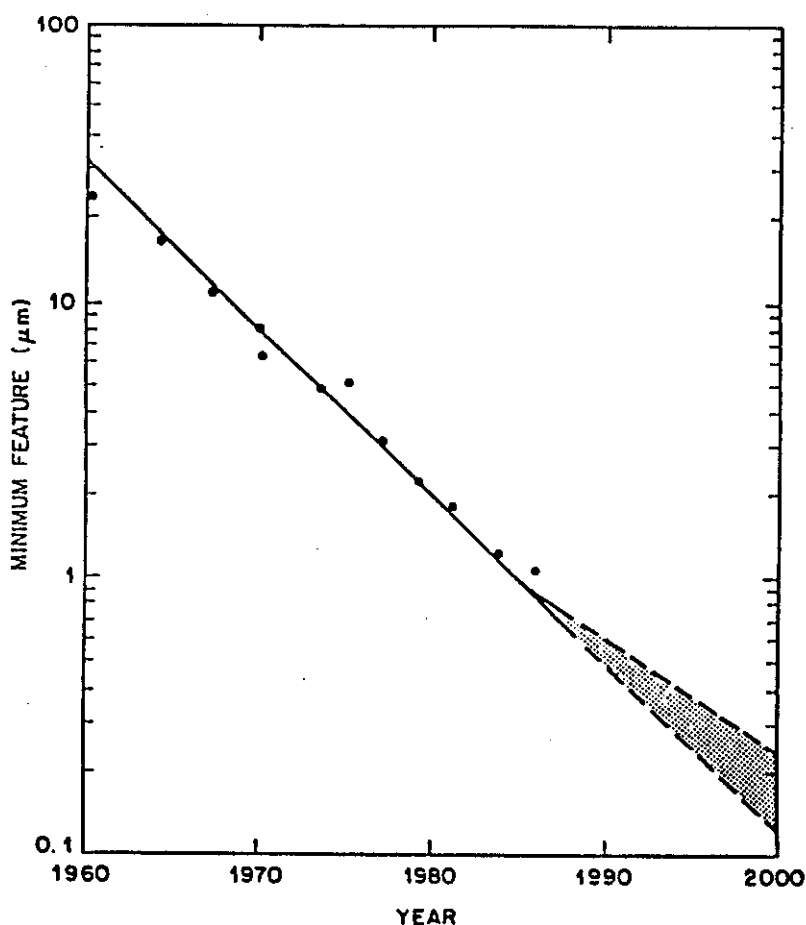


Figura 1. 2 - Previsão das dimensões dos componentes presentes nos circuitos integrados [11].

Uma das tentativas de se obter tal material, que demonstre uma emissão eficiente de luz, tem sido através da síntese de poços quânticos pseudo amorfos do tipo Si/Si_{1-x}Ge_x. Devido à localização de portadores injetados dentro da banda de valência das camadas de Si_{1-x}Ge_x, é produzido um mecanismo de bombeamento eficiente para emissão ótica. Tal mecanismo supera as baixas taxas de emissão inerentes aos compostos SiGe. Fotoluminescência (PL) e eletroluminescência (EL) de poços quânticos múltiplos (e simples) crescidos por MBE, foram divulgados primeiramente por Noël e colaboradores [12].

Outra maneira de obter materiais para emissão e detecção de luz, que sejam derivados do Si, é pelo uso de super-redes tensionadas e com curto período de Si_mGe_n, estes previstos anos atrás [13]. Primeiras observações de transições inter-bandas induzidas por super-redes via eletrorefletância, tem estimulado um grande número de cálculos de estrutura de banda [14].

Recentemente, com a demonstração de que uma forma de silício, chamado de silício poroso (P-Si), pode emitir uma intensa PL à temperatura ambiente (na faixa do vermelho no espectro) [15,16], desencadearam-se esforços de pesquisa em escala mundial, na tentativa de estabelecer os mecanismos da inesperada PL e fabricar, por exemplo, LED's ("light emitting diodes") eficientes e duráveis [17]. Este material, obtido pelo ataque químico anódico de c-Si em ácido fluorídrico (HF), já é conhecido à 36 anos [18]. Foi encontrado um uso limitado do P-Si na microeletrônica [19], já que o P-Si se torna um bom isolante após sua oxidação. Em 1990, Canham [15] observou que, se submetido ao novo ataque em HF, horas após ser preparado, o silício poroso emite forte luz no vermelho quando sob iluminação com luz azul ou ultravioleta. Canham mostrou que o maior tempo de ataque nos leva as PL mais brilhantes e os comprimentos de onda mais curtos. Ele descreveu estes

efeitos como conseqüências do confinamento quântico. Quanto maior o tempo de ataque, maior a porosidade, o que produz estruturas com colunas nanocristalinas. Quando a dimensão destas estruturas são inferiores a 5nm, o "bandgap" abre devido ao confinamento quântico nas bandas de condução e de valência: colunas mais finas produzem "bandgaps" mais largos. No seu modelo, a PL seria devido à recombinação banda-banda através do "gap". Ele também sugeriu que o silício poroso poderia também possuir um "bandgap" direto, o que explicaria o aumento da eficiência luminosa por várias ordens de magnitude.

Paralelamente, Lehmann e Gösele [16] publicaram um trabalho onde mostram que o "bandgap" do P-Si é maior que o do silício cristalino, também atribuindo isso ao confinamento quântico. Eles também propuseram um modelo elegante para explicar o mecanismo de formação dos poros. A injeção de buracos originários do substrato são requeridos para que ocorra o ataque no HF. Segundo este modelo, a diminuição das estruturas formadas quando os poros aumentam, continua até que o confinamento quântico produz uma barreira contra o transporte dos buracos dentro das colunas. Embora existam outros modelos competindo [20], este modelo tem recebido confirmação experimental parcial [21], e ajuda a explicar porque a distribuição do tamanho dos cristais é relativamente estreita. Deve ser apontado que ambos modelos, o de Canham para a PL, e o de Lehmann e Gösele para a formação dos poros, não são universalmente aceitos, e que outros modelos tem sido propostos [22-26]. Deve-se notar também que a nanoestrutura do P-Si é muito complexa. Apesar de serem observadas, estruturas em colunas em algumas amostras, estas colunas ou fios não são uniformes. Em outras amostras, não são detetados fios, e os objetos cristalinos parecem ser mais ou menos esféricos ("dots"). Em todos os casos porém, a emissão de luz aparece bem

correlacionada com a presença de estruturas cristalinas de dimensões menores que 5 nm [27].

PL tem sido observada em nanocristais de silício produzidos por outros métodos. Partículas de Si foram produzidas por meio de deposição por plasma excitado por microondas, via decomposição de uma mistura de SiH_4 e H_2 , ou SiH_4 , H_2 com argônio [28].

Nanocristais de Si, possuindo uma superfície recoberta por uma camada de óxido de 10Å a 15Å, foram sintetizados pelo método aerosol à alta temperatura [29], com o objetivo de criar estruturas cristalinas possuindo uma interface Si/SiO₂ de alta qualidade. Estes cristais apresentam, porém, uma distribuição de tamanho muito ampla, sendo coletados como um colóide de etileno glicólico. Um segundo passo neste processo consiste em oxidação das partículas em peróxido de hidrogênio. A separação dos tamanhos é obtida parcialmente por precipitação e cromatografia. Foi encontrado que nanocristais de Si com 2nm, emitem PL perto dos 700nm.

Neste trabalho, mostramos evidências dos efeitos do confinamento quântico em partículas nanoscópicas de silício, obtidas através de um processo cristalização e oxidação, simultâneos, de filmes de silício amorfo. Estes filmes foram preparados por deposição em UHV, em um sistema especialmente desenvolvido durante esta pesquisa, que permite um grande controle dos parâmetros de crescimento dos filmes de a-Si. O processo envolvendo a produção deste material é completamente compatível com a presente tecnologia empregada na fabricação de dispositivos de Si, abrindo grandes, perspectivas de utilização deste material na integração opto-eletrônica num mesmo "chip".

1.1 - Referências

1. L.Esaki and R.Tsu, IBM Research Note **RC-2418** (1969)
2. L.Esaki and R.Tsu, IBM J.Res.Develop. **14**, 61 (1970)
3. D.Bohm, *Quantum Theory* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1951),
página 283
4. R.Tsu and L.Esaki, Appl.Phys.Lett. **22**, 562 (1973)
5. L.L.Chang, L.Esaki and R.Tsu, Appl.Phys.Lett. **24**, 593 (1974)
6. L.Esaki, *Physics and Applications of Quantum Wells and Superlattices*,
(E.E.Mendes and K. von Klitzing - Plenum 1988) página 1
7. S.Washburn, H.Schmid, D.Kern and R.A.Webb, Phys.Rev.Lett. **59**, 1791
(1987)
8. G.Timp, A.M.Chang, P.Mankievich, R.Beringer, J.E.Cunningham,
T.Y.Chang and R.E.Howard, Phys.Rev.Lett. **59**, 732 (1987)
9. M.A.Reed, in *Physics and Technology of Submicron Structures*, Springer
Series in Solid-State Sciences, Vol **83**, 64 (1988)
10. Y.Arakawa and H.Sakaki, Appl.Phys.Lett. **40**, 939 (1982)
11. R.K.Watts, *Submicrons Integrated Circuits* (Willey - 1989)
12. J.P.Nöel, N.L.Rowell, D.C. Houghton and D.D.Perovic, Appl.Phys.Lett. **57**,
1037 (1990)
13. U.Gnutzmann and K.Clausecker, Appl.Phys. **3**, 9 (1974)
14. T.P.Pearsall, J.Bevk, L.C.Feldman, J.B.Bonar and J.P.Maennaerts,
Phys.Rev.Lett. **58**, 729 (1986)
15. L.T.Canham, Appl.Phys.Lett. **57**, 1046 (1990)
16. V.Lehmann and U.Gösele, Appl.Phys.Lett. **58**, 856 (1991)
17. P.M.Fauchet et al., *Advanced Photonics Materials for Information
Technology*, SPIE, Proc. vol. **2144**

18. A.Uhler Jr., Bell System Techn. Journ. **35**, 333 (1956)
19. G.Bomchil et al., Microelectron.Eng. **8**, 293 (1988)
20. R.L.Smith and S.D.Collins, J.Appl.Phys **71**, R1(1992)
21. H.Koyama et al., J.Appl.Phys. **74**, 6365 (1993)
22. *Light Emission from Silicon*, S.S.Iyer, eds. R.T.Collins and L.T.Canham, Mat.Res.Soc.Symp.Proc. **256**, Pittsburg, PA (1992)
23. *Microcrystalline Semiconductors : Materials Science & Devices*, P.M.Fauchet et al editors, Mat.Res.Soc.Symp.Proc. **283**, Pittsburg, PA (1993)
24. *Silicon Based Optoelectronic Materials*, M.A.Tischler et al editors, Mat.Res.Soc.Symp.Proc. **298**, Pittsburg, PA (1993)
25. *Optical Properties of Low Dimensional Silicon Structures*, D.C.Bensahel, L.T.Canham & S.Ossicini, NATO ASI Series E, Vol. **244**, Kluwer, Dordrecht (1993)
26. *Light Emission from Silicon*, J.C.Vial, L.T.Canham & W.Lang editors, Journal of Luminescence, Vol. **57** (1993)
27. A.G.Cullis and L.T.Canham, Nature **353**, 335 (1991)
28. H.Takagi, H.Ogawa, Y.Yamazaki, A.Ishizaki and T.Nakagiri, Appl.Phys.Lett. **56** (24) , 2379 (1990)
29. K.A.Littau, P.J.Szajowski, A.J.Muller, A.R.Korta and L.E.Brus, J.Phys.Chem. **97**, 1224 (1993)

CAPÍTULO 2

SISTEMA DE DEPOSIÇÃO DE SILÍCIO EM UHV

2.1 - Características do Sistema de Deposição.

O principal objetivo deste trabalho consiste na observação de efeitos do confinamento quântico tri-dimensional (3D) em partículas nanoscópicas de silício, principalmente a obtenção de luminescência no visível. Evidências de confinamento 3D tem sido obtidas em silício poroso, produzido pelo ataque químico anódico de silício cristalino [1-3], como também em partículas de silício produzidos pelo método aerosol à alta temperatura [4]. Estes materiais apresentam forte emissão de luz na faixa visível, com a característica de mudar o valor do comprimento de onda, após serem submetidos aos tratamentos térmicos sob atmosfera oxidante [5]. Esta característica pode ser explicada pela diminuição das dimensões dos nanocristais de Si, devido ao aumento da espessura camada de dióxido de silício (SiO_2) que as envolve. O papel do SiO_2 neste sistema seria o de uma barreira de potencial que possibilita o confinamento quântico dos elétrons dentro da partícula cristalina de Si. O dióxido de silício é uma barreira ideal para o silício, e a associação destes dois materiais é a base da fabricação de dispositivos na indústria de microeletrônica.

Uma maneira ideal para a produção controlada de barreiras seria pelo crescimento epitaxial de heteroestruturas-estruturas, compostas de camadas de c-Si e de SiO₂, em analogia ao que é feito nos compostos III-V e II-VI. Porém, com os atuais métodos de crescimento, isto tem se mostrado praticamente impossível, agravado, principalmente, pela grande diferença de parâmetros de rede ("descasamento") entre estes materiais.

A produção dos efeitos do confinamento quântico 3D requer o controle do tamanho das partículas de c-Si, e uma maneira de se obter este controle seria através da variação da temperatura do substrato durante a deposição do Si, seguido de um tratamento térmico de recristalização [6]. Foi mostrado recentemente a possibilidade da fabricação de diodos de tunelamento ressonante de silício (Si-DTR), que apresentam curvas condutância-voltagem com características de confinamento quântico 3D [7-9]. As camadas ativas destes diodos eram produzidas através do tratamento térmico de recristalização/oxidação em camadas finas de a-Si. Mais adiante, serão apresentados alguns resultados de caracterização de Si-DTR fabricados neste trabalho (capítulo 3).

Neste capítulo apresentamos o desenvolvimento de um sistema de deposição em ultra alto vácuo (UHV), muito versátil, construído exclusivamente para a produção de nanopartículas de silício de uma maneira controlada. Este sistema apresenta como principais características :

(a) Pressão, base de 10^{-10} Torr. O UHV fornece um sistema particularmente limpo.

(b) Controle da temperatura do substrato ($-150^{\circ}\text{C} < T_s < 1000^{\circ}\text{C}$). Todas as amostras crescidas neste trabalho foram feitas em substratos mantidos à $T_s=30^{\circ}\text{C}$, porém, a temperatura do substrato variável poderia ser

usada para controlar o tamanho das partículas no filme $\mu\text{-Si}$, e permitir o tratamento térmico do filme *in situ*. Estes pontos serão explicados mais adiante.

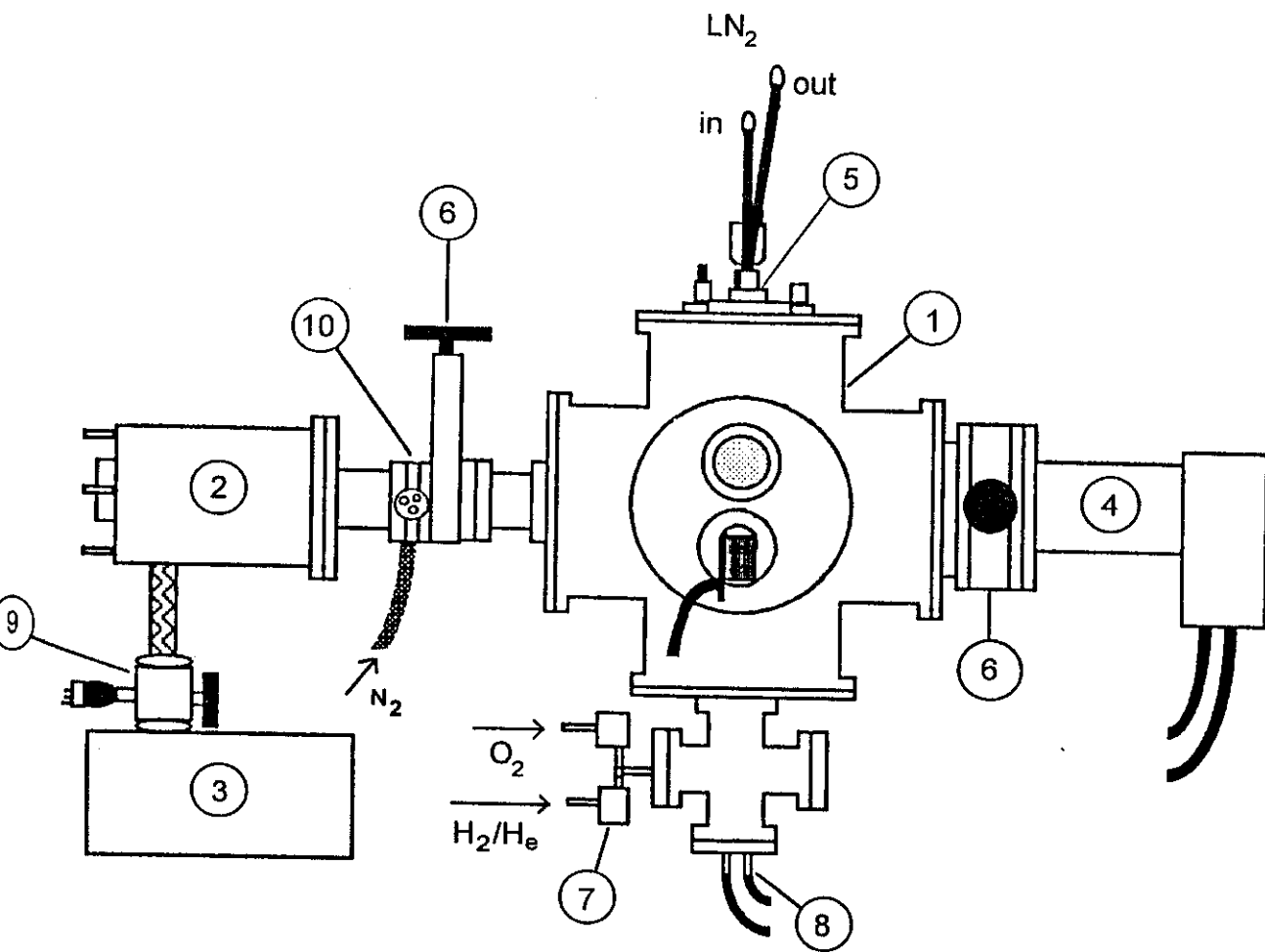
(c) Taxa de crescimento controlável entre 0.5 Å/s até centenas de Å/s. O bom controle de pequenas taxa de crescimento, permite a obtenção de filmes com espessuras na faixa de algumas monocamadas.

(d) Possibilidade de exposição dos filmes, a hidrogênio e oxigênio *in situ*. Ao introduzirmos gás hidrogênio UHP ("ultra high purity") na câmara, a estoquiometria e a geometria dos filmes produzidos podem ser afetados [10-15]. Também, os "dangling bonds" do Si no a-Si poderiam ser apassivados, pela exposição ao hidrogênio e oxigênio, antes do processo de recristalização.

Estas características do nosso sistema possibilitam o controle sobre a estrutura e a qualidade dos filmes produzidos.

2.2 - Descrição do Sistema.

O sistema de deposição consistia basicamente de uma câmara, um porta-substratos, dois sistemas de bombeamento: um com bomba turbomolecular e outro com bomba criogênica, conjunto de válvulas para isolamento das bombas e para introdução de gases, e sistema para evaporação de silício. Todo o sistema era constituído de partes conectadas com flanges de selo metálico (Conflat), e preparado para a obtenção de ultra alto vácuo (UHV). A Fig. 2. 1 mostra um diagrama do sistema de deposição de silício em UHV.



1 - Câmara

3 - Bomba mecânica ("backing pump")

5 - Flange superior com porta-substratos

7 - Válvulas para introdução de gases ("leak valves")

9 - Válvula com medidor de pressão tipo termopar

2 - Bomba turbo molecular

4 - Bomba criogênica

6 - Válvulas gaveta

8 - Flange com medidor de espessura ("thickness monitor")

10 - Válvula para ventilação da câmara, com medidor de pressão tipo termopar

Figura 2.1 - Esquema do sistema de deposição de silício em UHV.

2.2.1 - Câmara.

Uma "six-way-cross", em aço inox, com flanges "Conflat" de 8 polegadas O.D. , foi utilizada como câmara de evaporação. Seis flanges, com diferentes tipos de reduções, são utilizadas para ligar a câmara ao sistema de bombeamento e permitir a passagem de corrente, gases e refrigeração ao interior do sistema. Esta câmara era forrada com papel alumínio e uniformemente rodeada por fitas de aquecimento utilizadas para o "baking out" do sistema. O aquecimento era controlado por um "timer". Toda a câmara era envolvida com tubos de cobre, que através da passagem de água gelada (7°C), refrigerava o sistema durante o crescimento, e durante o processo de resfriamento e redução da pressão (que antecedia a fase de exposição aos gases).

2.2.2 - Porta-Substratos com Controle de Temperatura.

A flange superior era equipada com um porta-substratos com temperatura de substrato controlável na faixa de -150°C a 1000°C . A Fig. 2.2 mostra um esquema desta flange com o porta-substratos. Esta flange foi fabricada na Thermionics Northwest, Inc., segundo nosso projeto. O substrato era preso ao porta-substratos, consistindo de um bloco de molibidênio fixo a um bloco de cobre, por meio de grampos de tântalo. Esta configuração permitia a utilização de substratos com 1 polegada de diâmetro. O bloco não era rotativo e era suportado por uma barra de aço inox soldada a flange, mantendo-o a uma distância de 2 polegadas da flange. O substrato era aquecido por filamento de tungstênio (48V, 7A), em forma de "zig-zag", isolado por pequenos tubos de cerâmica e localizado atrás do bloco de molibidênio. Uma fonte de corrente

(Kepko, JQE, 0-36V, 0-15A) fornecia corrente para o filamento através de pequenas flanges com passantes elétricos acopladas a flange-suporte. O porta-substratos era resfriado por um circuito fechado de nitrogênio líquido (LN₂), que preenchia um pequeno reservatório ("dewar") feito de aço inox e cobre localizado posteriormente e ao lado do porta-substratos. Este reservatório era sustentado mecanicamente por dois tubos de aço inox, que permitiam a entrada e a exaustão do LN₂ ligadas a flange-suporte via passantes. O LN₂ era fornecido por um tanque pressurizado ligado ao passante de entrada por meio de uma tubulação criogênica. A refrigeração do porta-substratos era feita por condução térmica de um feixe flexível de fios de cobre, com uma extremidade conectada ao pequeno reservatório e a outra, rodeando a parte de cobre do porta-substratos. Um termopar de cromel-alumel, preso ao bloco de molibidênio, era conectado a um passante elétrico e monitorado por medidores que forneciam a temperatura do substrato durante a deposição (Ts). Um passante mecânico foi acoplado a flange suporte, o qual conectado à uma haste e uma pequena placa de aço inox, atuava como "shutter" para a evaporação do silício. No momento do crescimento, nós permitíamos a passagem de LN₂ e corrente elétrica no filamento simultaneamente, e a temperatura era controlada pelo ajuste automático da corrente de aquecimento por um controlador de temperatura ligado ao termopar (Eurotherm, model 919).

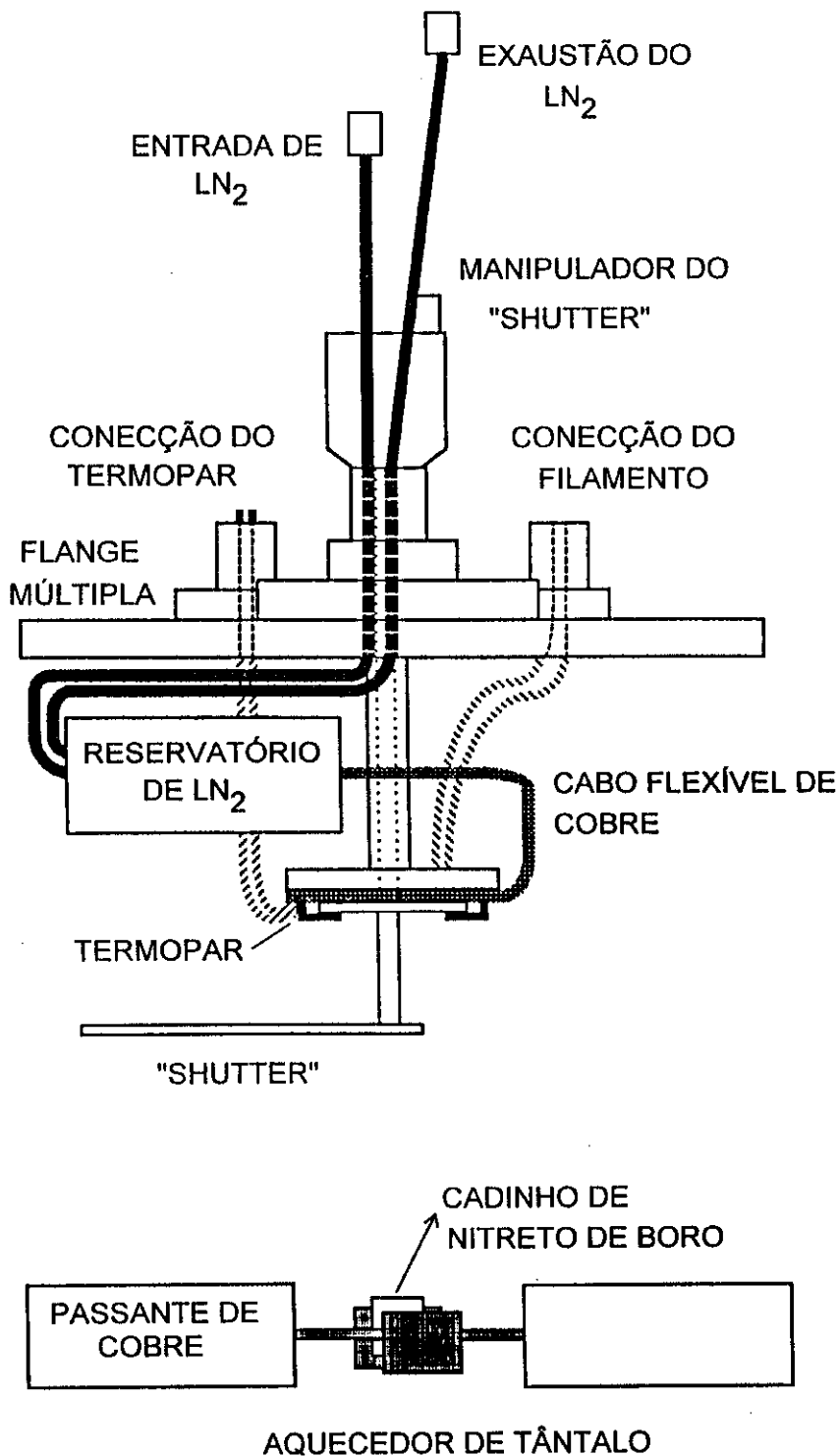


Figura 2.2 - Esquema da flange superior do sistema de deposição mostrando o porta-substratos.

2.2.3 - Sistema de Bombeamento.

Duas flanges horizontais/opostas a câmara eram conectadas ao sistema de bombeamento. Uma delas era acoplada, via uma flange de redução e uma válvula de gaveta, a um conjunto bomba turbomolecular (Turbovac 150, flange de 6") / mecânica (Trivac "A", duplo estágio, D8A), ambas da marca Leybold-Heraeus. Uma válvula permitia a introdução de N₂ para ventilação da bomba.

A outra flange estava ligada a uma bomba criogênica (CTI-Cryogenics, model CT-100) que operava durante a evaporação, com melhor aproveitamento de sua capacidade na faixa de pressão de 10⁻⁵ a 10⁻¹⁰ Torr. Um compressor de He (CTI MC) e um resfriador/circulador de água (Neslab, HX-200) eram o suporte de funcionamento desta bomba. Dois manômetros do tipo termopar (thermocouple, Varian 531) mediam a pressão na câmara (no pré-vácuo) e na entrada da bomba mecânica. Um manômetro de pressão tipo Bayart-Alpert ("ion gauge"), ligado a um controle digital (Perkin-Elmer, DGC III), monitorava a pressão na câmara na faixa de UHV. Após 8 horas de "baking" e com o resfriamento do sistema, a pressão na câmara era de 2 x 10⁻¹⁰ Torr (somente bomba turbo), e durante o crescimento (turbo e criogênica) era de 10⁻⁷ Torr.

Na flange localizada na parte inferior da câmara eram conectados as válvulas para introdução de gases (Orangeville-Phillips, 203), no caso, hidrogênio e oxigênio, além do monitor de quartzo. Este último estava ligado a uma eletrônica (Maxtek, TM-100), que permitia monitorar, *in situ*, a espessura da camada sendo depositada. Os gases utilizados eram de alta pureza (UHP da National Specialty Gases), sendo que o hidrogênio era diluído em hélio (10% de H₂, 90% de He).

2.2.4 - Evaporador de silício.

No interior da câmara, um bote de tântalo (R.D.Mathis Co.) serve como suporte, assim como para o aquecimento de um cadinho de nitreto de boro, quando por este é passada uma corrente (até 300A). O cadinho, um cilindro com dimensões internas de 3/8" de diâmetro e 1/4" de profundidade, era preenchido com pequenos pedaços de "wafer" de Si, antes de ser usado para uma evaporação, era aquecido a uma temperatura de aproximadamente 1200°C para fundir os pedaços de Si. O bote de tântalo era fixado em duas barras de cobre, uma em cada extremidade, usinadas de tal forma a ligar o bote aos passantes elétricos. Estes passantes se localizavam nas outras duas flanges horizontais opostas, e suportavam uma corrente de até 600A. Os passantes de alta corrente eram feitos de cilindros de cobre isolados das suas flanges por material cerâmico (MDC), e necessitavam de refrigeração com água gelada (Fig. 2.2)

Uma fonte de alta potência (Neltran, FPS 2-40 com transformador 120, 240V/5, 10 20, 40A) era utilizada para fornecer corrente elétrica para o aquecimento do bote e conseqüente evaporação do Si.

Uma janela de quartzo de 2.75" localizada na flange frontal, permitia a visualização do interior da câmara de crescimento.

2.3 - Crescimento dos filmes.

Foram geralmente utilizados como substratos, lâminas de quartzo quadradas com 1 polegada de lado e 0.5mm de espessura, ou 1/4 de um "wafer" de silício com 3 polegadas de diâmetro. Estes substratos eram

completamente limpos e fixados ao porta-substratos por grampos. O sistema era aberto em ambiente limpo com atmosfera controlada para evitar alguma contaminação, e foram tomados cuidados compatíveis com a manipulação de sistemas de UHV. A câmara era fechada, e após ser bombeado por algumas horas, o sistema era aquecido ("bake out") por 8 horas a uma temperatura em torno de 180°C. O sistema resfriava e atingia a pressão, base após aproximadamente 12 horas. Antes da evaporação, era necessária estabelecer a temperatura do substrato, a qual era controlada por um resfriamento indireto por nitrogênio líquido e um simultâneo aquecimento resistivo. Quando a temperatura desejada, T_s , era estabilizada, a fonte de silício era aquecida até que fosse estabelecida a taxa de deposição - geralmente 1.3 Å/s. O "shutter" era aberto permitindo o crescimento da camada, cuja espessura era monitorada pelo cristal oscilador ("thickness monitor"), e então fechado ao ser obtido o valor de espessura desejada. O aquecimento do cadinho de silício era desligado e era esperado o resfriamento do sistema. Este resfriamento era acelerado pela refrigeração de água gelada que circulava em torno da câmara. Se era desejada a exposição do filme a gases, era introduzido o gás desejado por meio de válvulas ("leak valves"), até uma determinada pressão parcial. Geralmente, a exposição por alguns minutos a uma pressão de 10^{-6} Torr era empregada. A câmara era então novamente bombeada, permitindo a introdução de outros gases, ou do crescimento de uma outra camada de a-Si. Após terminada a amostra, o sistema era então aberto e o substrato removido.

2.4 - Uniformidade dos filmes.

Com o objetivo de determinar a taxa de deposição e a uniformidade da espessura dos filmes depositados, foram preparadas amostras de calibração e medidas de espessura de filmes foram feitas com um perfilômetro Alpha-step. Pedacos de 1/4 de "wafer" de silício de 3 polegadas foram cobertos com fios de tântalo de 0.5mm de espessura, em seguida filmes espessos de a-Si foram depositados sobre estes substratos. O efeito de sombreamento causado pelos fios produzia marcas (sulcos) que eram perfiladas pelo Alpha-step. O aspecto das marcas e posições das medidas utilizadas, são mostradas na Fig. 2.3 .

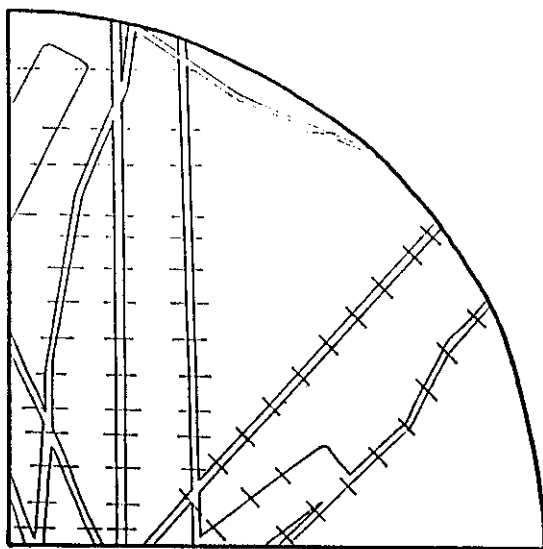


Figura 2.3 - Configuração das marcas produzidas pelos fios de tântalo, e posições das varreduras feitas pelo perfilômetro, utilizadas para obter o mapa de espessura dos filmes (amostra #18).

Os resultados das medidas para duas amostras, para dois valores extremos de T_s , -10°C e 200°C , são mostradas na Fig. 2.4 . A escala está normalizada, de tal forma que, o branco representaria o valor zero de espessura, e o preto representaria o seu valor máximo. Os filmes mostraram uma queda de 10% na espessura, da região central da amostra para as bordas do "wafer", ou seja, aproximadamente uma região definida por um círculo de 3cm de diâmetro. Este grau de uniformidade na espessura está dentro da tolerância de um sistema de deposição, especialmente para um sistema de dimensões relativamente pequenas. A posição do máximo da espessura mostrada nestas amostras reflete uma descentralização acidental do "cadinho", a fonte de evaporação de silício.

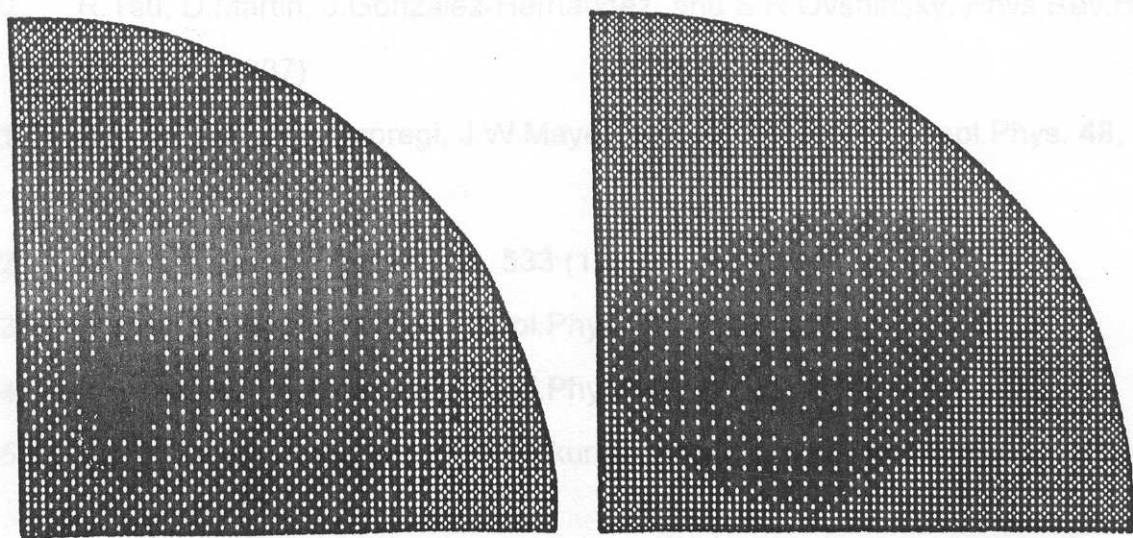


Figura 2.4 - Mapas de espessura de filmes : (a) amostra #18, $T_s = -10^\circ\text{C}$, tempo de deposição = 34min, espessura máxima de 347.5nm; (b) amostra #19, $T_s = 200^\circ\text{C}$, tempo de deposição = 46min, espessura máxima de 442.5nm.

2.5 - Referências.

1. L.T.Canham, Appl.Phys.Lett. **57**, 1046-1048 (1990)
2. V.Lehmann and U. Gösele, Appl.Phys.Lett. **58**, 856-858 (1991)
3. R.L.Smith and S.D.Collins, J.Appl.Phys. **71**, R1 (1992)
4. K.A.Littau, P.J.Szajowski, A.J.Muller, A.R.Kortan and L.E.Brus, J.Phys.Chem **97**, 1224 (1993)
5. L.Tsybeskov and P.M.Fauchet, Appl.Phys.Lett., **64**(15), 1983-1985 (1994)
6. R.Tsu, J.G.Hernandes, S.S.Chao and D.Martin, Appl. Phys. Lett. **48**, 647-649 (1986)
7. Q.Y. Ye, R.Tsu and E.H.Nicollian, Phys. Rev. B **44**, 1806 (1991)
8. R. Tsu, Physica B **189**, 185 (1993)
9. E.H. Nicollian and R. Tsu, J. Appl. Phys. **74**, 4020 (1993)
10. R.Tsu, D.Martin, J.Gonzalez-Hernandez, and S.R.Ovshinsky, Phys.Rev.B **35**, 2385 (1987)
11. E.F.Kennedy, L.Csepregi, J.W.Mayer, and T.W.Sigmon, J.Appl.Phys. **48**, 4241 (1977)
12. A.Asano, Appl.Phys.Lett. **56**, 533 (1990)
13. M.Otobe and S.Oda, Jpn.J.Appl.Phys. **31**, L1443 (1992)
14. M.Otobe and S.Oda, Jpn.J.Appl.Phys. **31**, L1388 (1992)
15. S.Hasegawa, S.Sakamoto, T.Inokuma and Y.Kurata, Appl.Phys.Lett. **62**, 1218 (1993)

CAPÍTULO 3:

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DIODOS DE TUNELAMENTO RESSONANTE DE SILÍCIO

3.1 - Introdução.

Um próximo passo na miniaturização de circuitos baseados em silício seria a utilização dos dispositivos quânticos funcionais ("quantum functional devices - QFD"), ou seja, dispositivos que reduzem o número de elementos requeridos por função através da exploração das propriedades quânticas do material [1,2]. Um exemplo de tais dispositivos seriam os diodos de tunelamento ressonante de silício (Si-DTR), que por exibirem degraus bem definidos nas suas curvas características de condutância-voltagem, podem servir como chaves ("switches") lógicas com multi-valores.

Um tipo de diodo de tunelamento ressonante foi primeiramente investigado por Ye, Tsu, e Nicollian [3-5] e mais tarde repetidos por Chou e Gordon [6]. Estes dispositivos eram constituídos de uma camada contendo nanocristais de silício (representada por : $\mu\text{c-Si}$) embebidos numa matriz de dióxido de silício (SiO_2), formando uma estrutura do tipo dupla barreira ("double

barrier"). Esta camada era colocada entre um substrato de silício cristalino (c-Si) e contatos de alumínio, resultando numa estrutura: metal/a-SiO₂/μc-Si/a-SiO₂/c-Si/metal. Um esquema da secção transversal deste diodo é mostrado na Fig. 3.1.

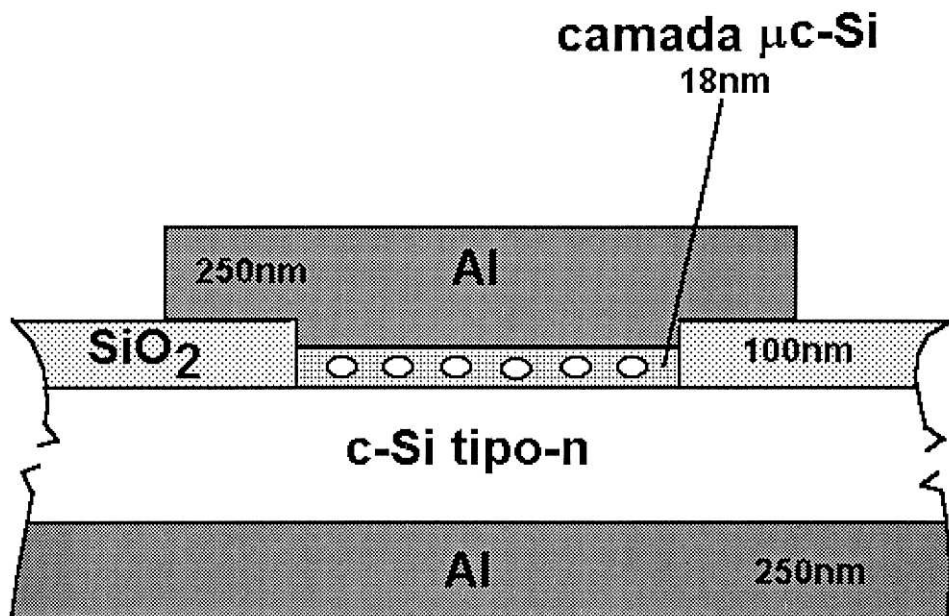


Figura 3.1 - Corte transversal de um Si-RTD.

A natureza das nanopartículas no μc-Si permite somente estados quantizados dentro da camada microcristalina. Ou seja, a barreira de aproximadamente 3.2eV entre as bandas de condução das partículas de c-Si e o a-SiO₂, serve para confinar quanticamente os elétrons dentro dos nanocristais. O tunelamento ressonante através desta camada [7,8] apresentou uma densidade de estados típico de pontos quânticos ("quantum dots - QD") ou de aglomerados de QD [9], demonstrados pelas curvas condutância-voltagem

(g-V) dos dispositivos. Os degraus apresentados nas curvas corrente - voltagem (I-V), devido ao tunelamento ressonante na camada $\mu\text{-Si}$, são as novas características altamente exploráveis destes diodos.

Neste capítulo apresentamos uma breve investigação das propriedades deste mesmo tipo de dispositivo. Os Si-DTR foram fabricados com a utilização do novo sistema de deposição de Si em UHV, permitindo assim, uma avaliação das condições de deposição do novo sistema na produção da camada de $\mu\text{-Si}$. As medidas elétricas (feitas à temperatura ambiente) mostraram resultados muito similares aos obtidos por Ye et al. [3], com um melhoramento na reprodutibilidade e universalidade das características elétricas dos Si-DTR [10].

3.2 - Aspectos do tunelamento ressonante em nanopartículas de silício.

O resultado apresentado pelas curvas g-V dos Si-DTR foram descritos primeiramente por Tsu [4]. Ao longo da direção da corrente de tunelamento, podemos representar os Si-DTR por uma estrutura do tipo dupla barreira de potencial convencional. A Fig. 3.2a mostra esta representação esquemática de um poço quântico de silício embebido numa matriz de dióxido de silício amorfo. As energias permitidas no poço quântico são designadas por E_1 e E_2 .

Se considerarmos um nanocristal de silício cúbico de lado d , os autovalores dentro do nanocristal serão dados por (apêndice C):

$$E(n_1 n_2 n_3) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2d^2} \left(\frac{n_1^2}{m_1} + \frac{n_2^2}{m_2} + \frac{n_3^2}{m_3} \right), \text{ onde } (n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, 4, \dots)$$

Na orientação $\langle 100 \rangle$, temos que: $m_1 = m_2 = 0.19m_e$, e $m_3 = 0.916m_e$ [11,12]. Não consideraremos as outras direções cristalográficas.

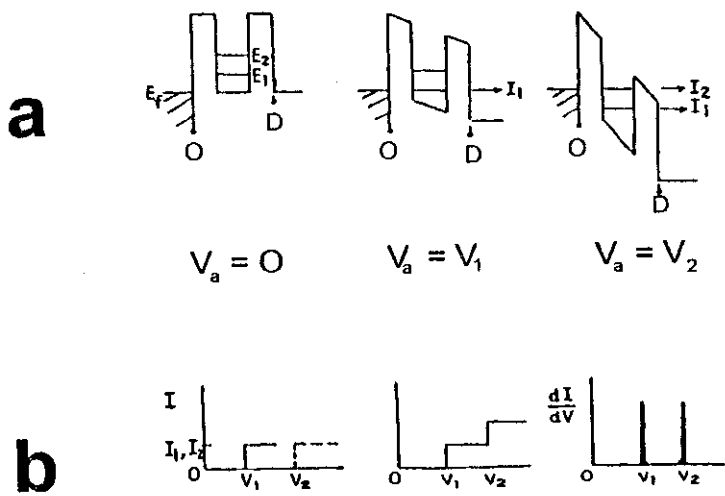


Figura 3.2 - Transporte elétrico através de uma estrutura do tipo dupla barreira de potencial (representada em uma dimensão).

Os auto-estados de energia calculados a partir da equação acima, para um cubo de silício com 100 Å de aresta, são mostrados na Fig. 3.3. Também é mostrado o cálculo para uma esfera de Si com um raio de 58 Å. Vemos que os valores de energia para o primeiro nível E_1 , nestes casos são muito baixos, da ordem de 0.05 V.

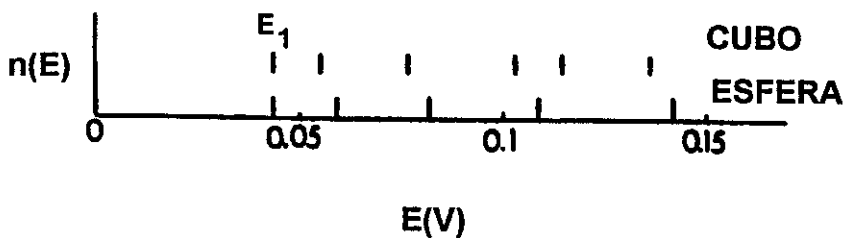


Figura 3.3 - Os auto-estados de energia calculados a partir da equação de Schödinger, para um cubo de silício com 100 Å de aresta. Também é mostrado o cálculo considerando uma esfera de Si com um raio de 58 Å.

Babic et al. [13] propuseram um modelo de cálculo para o nível de energia fundamental para um sistema constituído de um e/ou dois elétrons dentro de uma esfera de silício envolta por SiO_2 . Este modelo supõe que a barreira entre o Si e o SiO_2 como infinita, por simplificação. Foi levado em conta não somente as interações elétron-elétron (interação coulombiana) mas também as interações das polarizações induzidas no óxido (auto polarização). Foram encontrados valores de energia de estado fundamental da ordem de 0.1 eV para esferas de silício com diâmetros 40Å, como também, uma variação da energia devido à ocupação por mais um elétron no sistema da ordem de 0.2 eV.

Num caso ideal, ao aumentarmos o potencial negativo aplicado (V_a), o nível de Fermi (E_f) do metal sobe continuamente (Fig. 3.2a e 3.2b). Não ocorre transporte através das barreiras até que E_f se nivele com E_1 , que é quando se alcança a condição para o tunelamento ressonante e, conseqüentemente, a transmissão sobe drasticamente. Quando $V_a = V_1$, a corrente sobe rapidamente para o valor I_1 e, ao se aumentar ainda mais V_a , a corrente se mantém fixa em I_1 . O nível E_1 continua a ser alimentado pela fonte de elétrons abaixo do nível de Fermi do metal. Quando $|V_a|$ se iguala a V_2 , E_f alcança o segundo nível de tunelamento ressonante, e a transmissão através da barreira tem mais um pico. A corrente I_2 agora flui, somada a I_1 . Assim, a estrutura tipo degraus das curvas I-V aparecem como na Fig. 3.2b, com os respectivos picos na condutância (dI/dV). Neste caso, os picos na condutância refletiriam a densidade de estados do confinamento quântico tri-dimensional esperado em partículas nanocristalinas de silício.

As Fig. 3.4a e 3.4b mostram os resultados de quando se leva em conta a depleção no substrato (a banda de valência também é mostrada). Quando $|V_a|$ aumenta acima de V_1 , uma parte de V_a é aplicado sobre o substrato, V_s . Os

elétrons são acelerados devido a queda de potencial na região de depleção do substrato, e então, a corrente aumenta (fig. 3.4b). Novamente quando a próxima condição de tunelamento ressonante é alcançada em V_2 , a corrente aumenta abruptamente e continua a crescer. Isto resulta na estrutura tipo degrau-inclinado na curva I-V, e do tipo degrau e degrau-pico na curva de condutância (dI/dV).

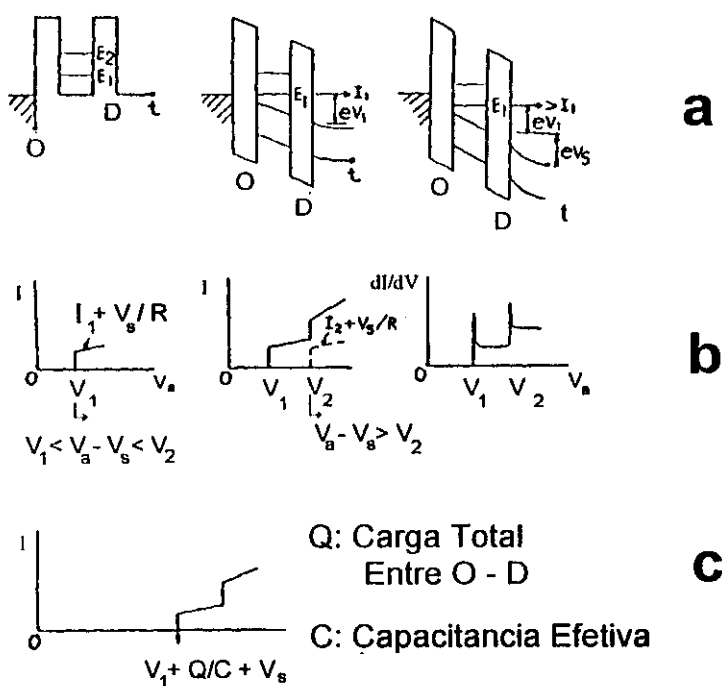


Figura 3.4 - (a) Transporte através de uma dupla barreira de potencial, agora incluindo (b) os efeitos de queda de potencial no substrato e, (c) o acúmulo de carga dentro das barreiras.

Mais tarde, baseados em medidas de impedância e fase do diodo fabricado, foi encontrado seu circuito equivalente [14]. Com isso foi estimado os valores do potencial aplicado que são repartidos entre a estrutura de dupla barreira e o substrato (V_s). Foi observado que para valores de V_a de -10 V, a queda de potencial na barreira era de apenas 0.4 V. Isto explica porque a posição dos degraus nas curvas I-V aparecem em valores altos de V_a (11 V a 13 V).

O primeiro nível de ressonância é alcançado num valor da voltagem um pouco maior do que o esperado, isto se deve ao acúmulo de carga no poço. Defeitos na interface $\mu\text{-Si/a-SiO}_2$ atuam como centros de captura de carga ("charge trapping centers"). O acúmulo de carga no poço aumenta a energia potencial no poço em Q/C , desta forma deslocando os valores dos níveis de energia ressonante por um valor também de Q/C . Levando em conta os efeitos de acúmulo de carga e de depleção no substrato, o primeiro nível de energia ressonante será alcançado quando a voltagem através da camada da dupla barreira for:

$$V_a - V_s = V_1 + Q/C \quad , \text{ ou seja,}$$

$$V_a = V_1 + Q/C + V_s \quad \text{Eq. 1}$$

Como mostrado na Fig. 3.4.c.

3.3 - Fabricação dos diodos.

Os Si-DTR constituem basicamente de se modificar um diodo MOS, em substituindo a camada de óxido por uma camada de dupla barreira, óxido/silício nanocristalino/óxido ($a\text{-SiO}_2/\mu\text{c-Si}/a\text{-SiO}_2/c\text{-Si}$), como mostrado na Fig. 3.1. Procedimentos padrão de fabricação MOS foram utilizados para se construir os diodos. Toda a preparação foi feita em sala-limpa, classe 10000.

Os substratos consistiam de "wafers" de 3 polegadas de silício, $\langle 100 \rangle$, tipo-n, dopado com fósforo, com 0.1 - 0.16 Ωcm (ou 1.1 - 1.6 Ωcm), 275 μm de espessura, tendo uma das faces polida. Logo ao serem recebidos de fábrica, os "wafers" foram limpos pelo processo RCA e encapsulados em um óxido de 4000 Å ("wet oxide") para armazenamento. Antes do processamento, o "wafer" era limpo em banhos subseqüentes de tricloroetileno (TCE), acetona (ACE), água deionizada (DI), metanol (MET), água DI, e atacados com ácido sulfúrico (H_2SO_4). O óxido era então retirado utilizando-se uma solução de ácido fluorídrico (HF). O "wafer" era imediatamente colocado no forno para crescimento de uma camada de 1000Å de óxido ("dry") para sacrifício. Este óxido era também retirado com HF, e em seguida outra camada de óxido era formada ("field oxide"). Usando procedimento padrão de fotolitografia, o óxido era exposto à máscara #1 e atacado com BOE - "buffered oxide etch" para formar as janelas no óxido. Este BOE consistia de mistura de fluoreto de amônia (40%) e HF (49%) em 10:1. Em seguida o silício amorfo, era depositado sobre este substrato. Nos trabalhos de Ye [3] e Li [10] foi utilizado um sistema comercial de "e-beam" em alto vácuo (pressão base de 10^{-6}) para deposição do a-Si. Havia um período de pelo menos um dia para se seguir à próxima etapa. O "wafer" era então colocado no forno a 800°C (por 30min) em ambiente de oxigênio para que através de um processo de recristalização/oxidação na

camada de silício amorfo, fosse formada a camada ativa de $\mu\text{c-Si}$. Uma camada de 2500 Å de alumínio era depositada na superfície, e então por fotolitografia (usando a máscara #2), esta camada era exposta e atacada com PAE (ácido fosfórico (85%), ácido nítrico (70%), água DI e ácido acético em 16:1:2:1), formando os contatos metálicos sobre as janelas contendo $\mu\text{c-Si}$. A Fig. 3.5 mostra as máscaras #1 e #2 utilizadas no processo fotolitográfico bem como o aspecto final de um dispositivo terminado com os vários tipos de diodos disponíveis. A parte de trás do "wafer" era então levemente desbastada e atacada com HF, em seguida uma camada de 2500 Å de alumínio era depositada, formando o outro contato da estrutura. O processamento de um "wafer" até obtenção dos diodos poderia levar entre 3 a 5 dias. Uma descrição de todas as etapas da fabricação dos diodos é mostrada no apêndice A.

No caso das amostras deste trabalho, foi utilizado o sistema de UHV descrito no capítulo 2. Na Fig. 3.6 são mostrados quatro 1/4 de "wafer", em que cada quadrado representa um esquema dos dispositivos mostrados na Fig. 3.5. As partes escuras são consequência do sombreamento dos "clips" de fixação dos "wafers" nos porta-amostras nos processos de evaporação do silício ou de deposição de alumínio. Foram feitas caracterizações elétricas de praticamente todos os dispositivos fabricados sempre comparando os resultados entre diodos com áreas e formatos iguais.

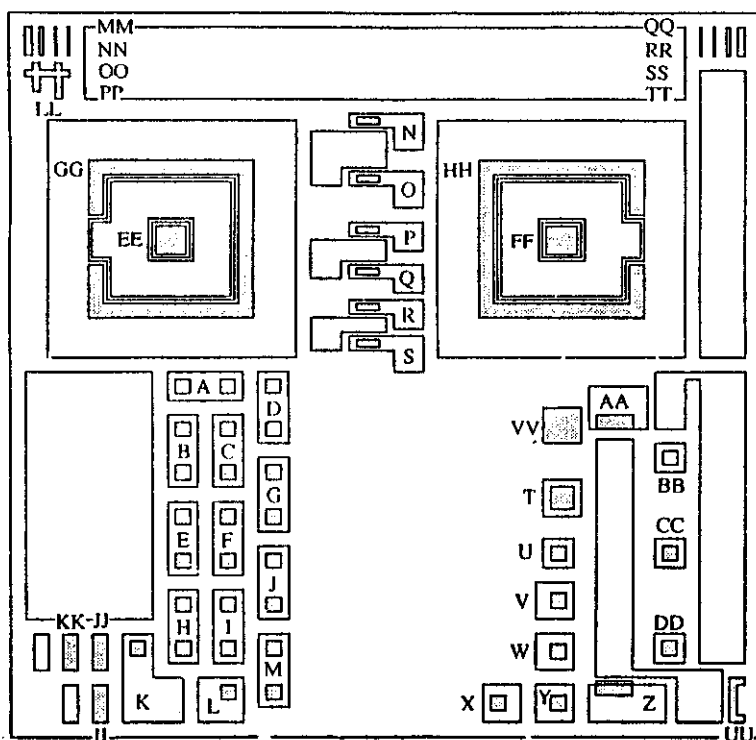
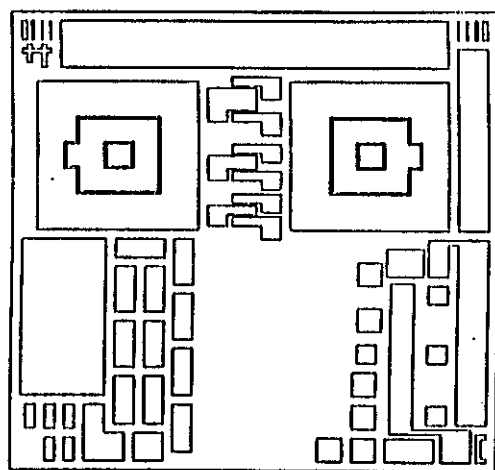
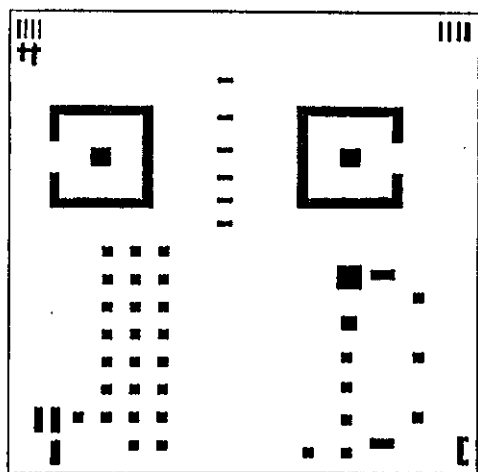


Figura 3.5 - (a) Esquema da máscara #1, mostrando a configuração das janelas de $\mu\text{-Si}$. (b) Esquema da máscara #2, mostrando a configuração dos contatos de alumínio que cobrem as janelas de $\mu\text{-Si}$. (c) Mapa dos diodos ativos existentes em um único dispositivo.

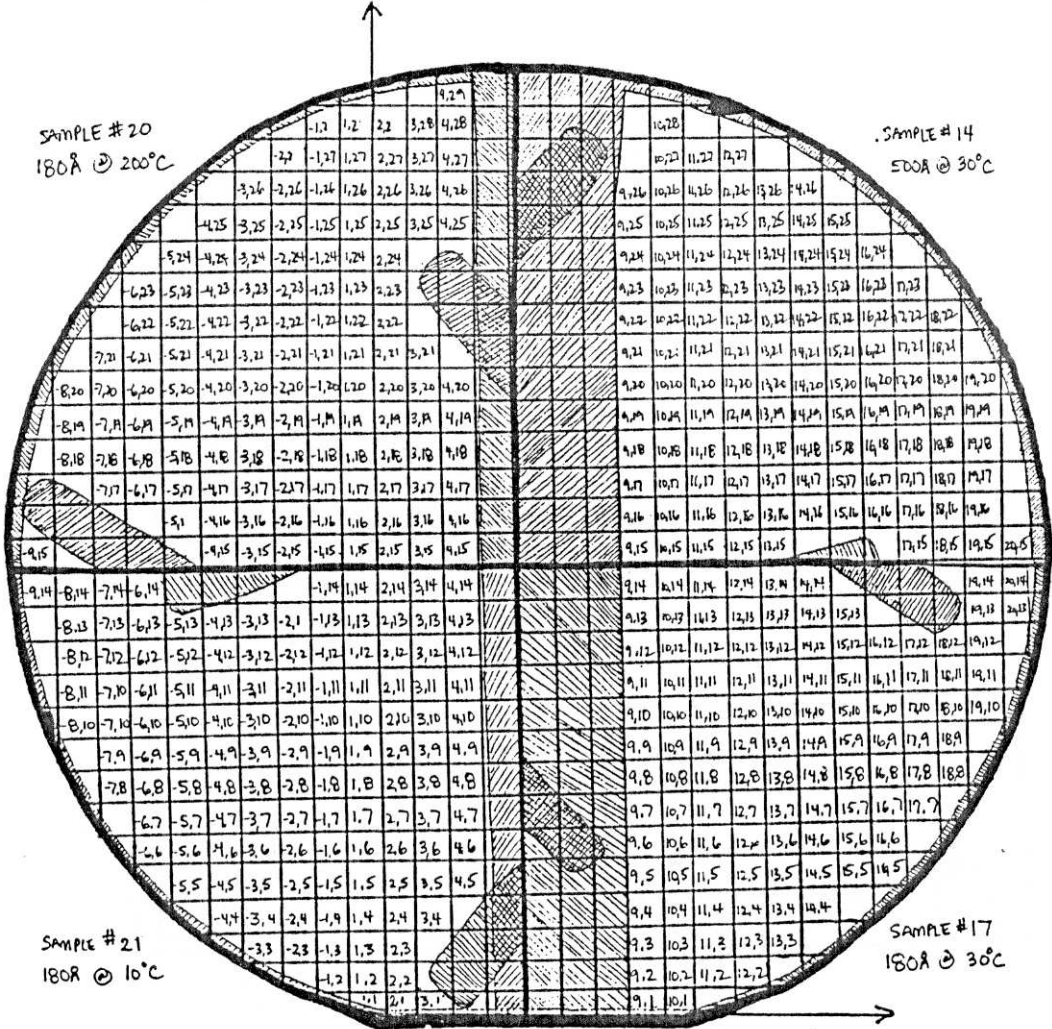
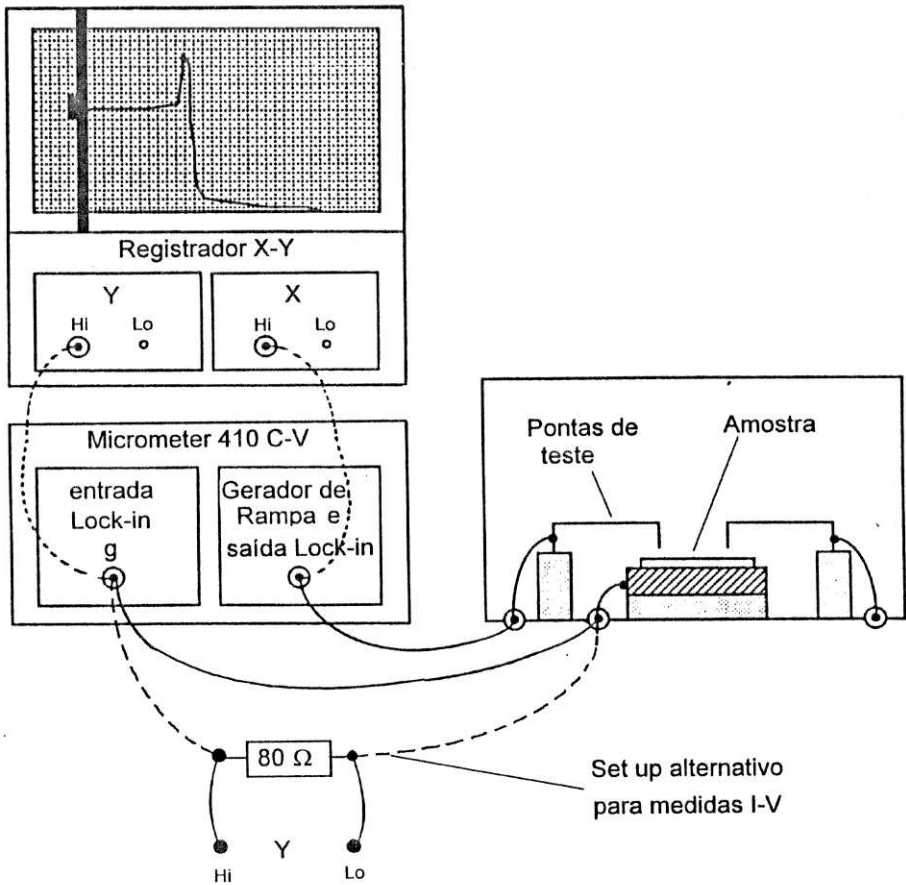


Figura 3.6 - Mapa dos dispositivos em quatro amostras cujas camadas de a-Si foram depositadas no sistema de UHV.

3.4 - Caracterização elétrica.

As características de condutância-voltagem (g-V) e corrente-voltagem DC (I-V) foram feitas com sistema amplificador do tipo síncrono ("lock in" e C-V Plotter Micrometer model 410) operando a 1MHz. O potencial (V_a) foi aplicado por meio de uma ponta de tungstênio tocando o contato de alumínio de um dos diodos. O sistema de caracterização elétrica é mostrado esquematicamente na Fig. 3.7.



Características:

- "Lock in" operando em 1MHz
- Rampa $-100V < V_a < 100V$
- Corrente $-4.8mA < I < 4.8mA$

Figura 3.7 - Sistema de caracterização elétrica g-V e I-V.

Foram observados picos e degraus que demonstram a existência de tunelamento ressonante, visto sua semelhança com o calculado para uma estrutura de dupla barreira de potencial (Fig. 3.4). Estas características foram observadas nas curvas g-V de todas as amostras fabricadas. Todas as medidas elétricas foram realizadas à temperatura ambiente [9]. As curvas, condutância-voltagem, apresentaram um ou vários picos, e/ou degraus. O comportamento dos diodos foi bem uniforme, e melhor neste ponto do que as preparadas anteriormente, onde a camada ativa era depositada em um sistema de vácuo com pressão base na faixa de 10^{-6} Torr. As Fig. 3.8a e 3.8b demonstram como variava o aspecto das curvas, em forma e número de degraus, de diodo para diodo, numa mesma amostra. Os picos estreitos na condutância são indicativos de confinamento quântico 3-D, os degraus são indicativos de confinamento 1-D. Os picos são geralmente observados somente na primeira estrutura da curva g-V, enquanto que os degraus foram observados para valores maiores de $|V_a|$. Este dado suporta a observação prévia de que às energias mais altas, as funções de onda dos elétrons nos QD poderiam se acoplar, e a ressonância, então, envolveria aglomerados ("clusters") de QD's [3].

As posições dos picos e degraus em voltagem são os mesmos observados por Ye [3], ao utilizar substratos de mesma resistividade que os deste trabalho. Os valores de V_a seguem bem os valores estimados pela Eq. 1, quando levamos em conta o efeito de acúmulo de carga e queda de potencial no substrato [3,14].

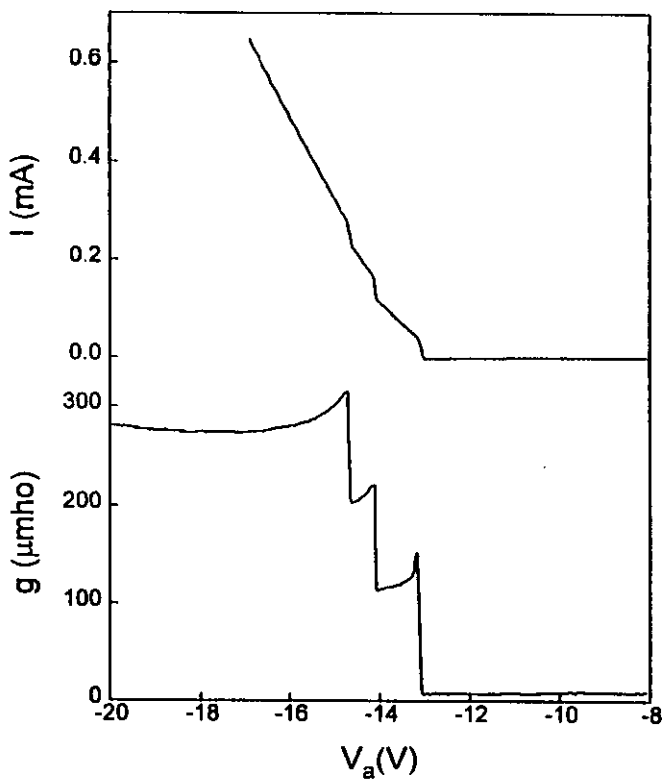
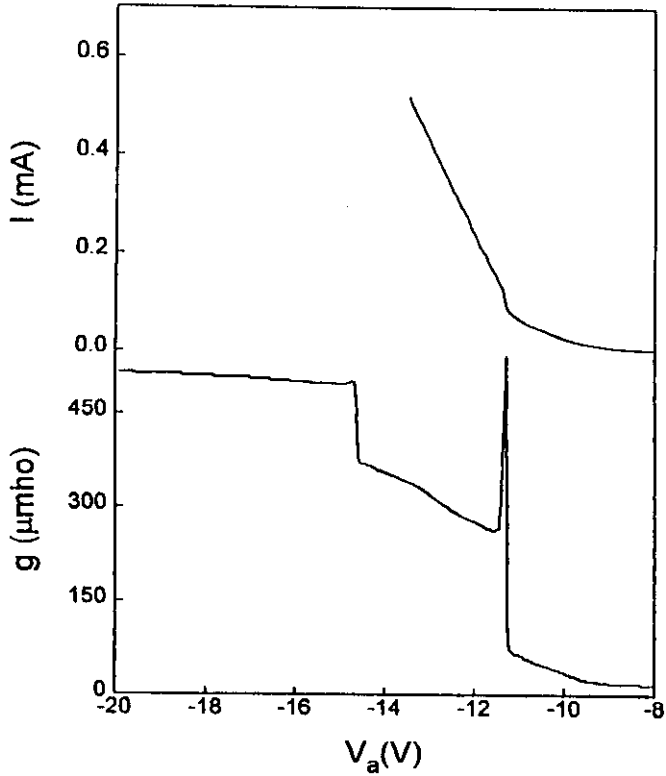


Figura 3.8 - Figuras (a) e (b) demonstram como variava as estruturas das curvas em forma e número de degraus, de diodo para diodo, numa mesma amostra.

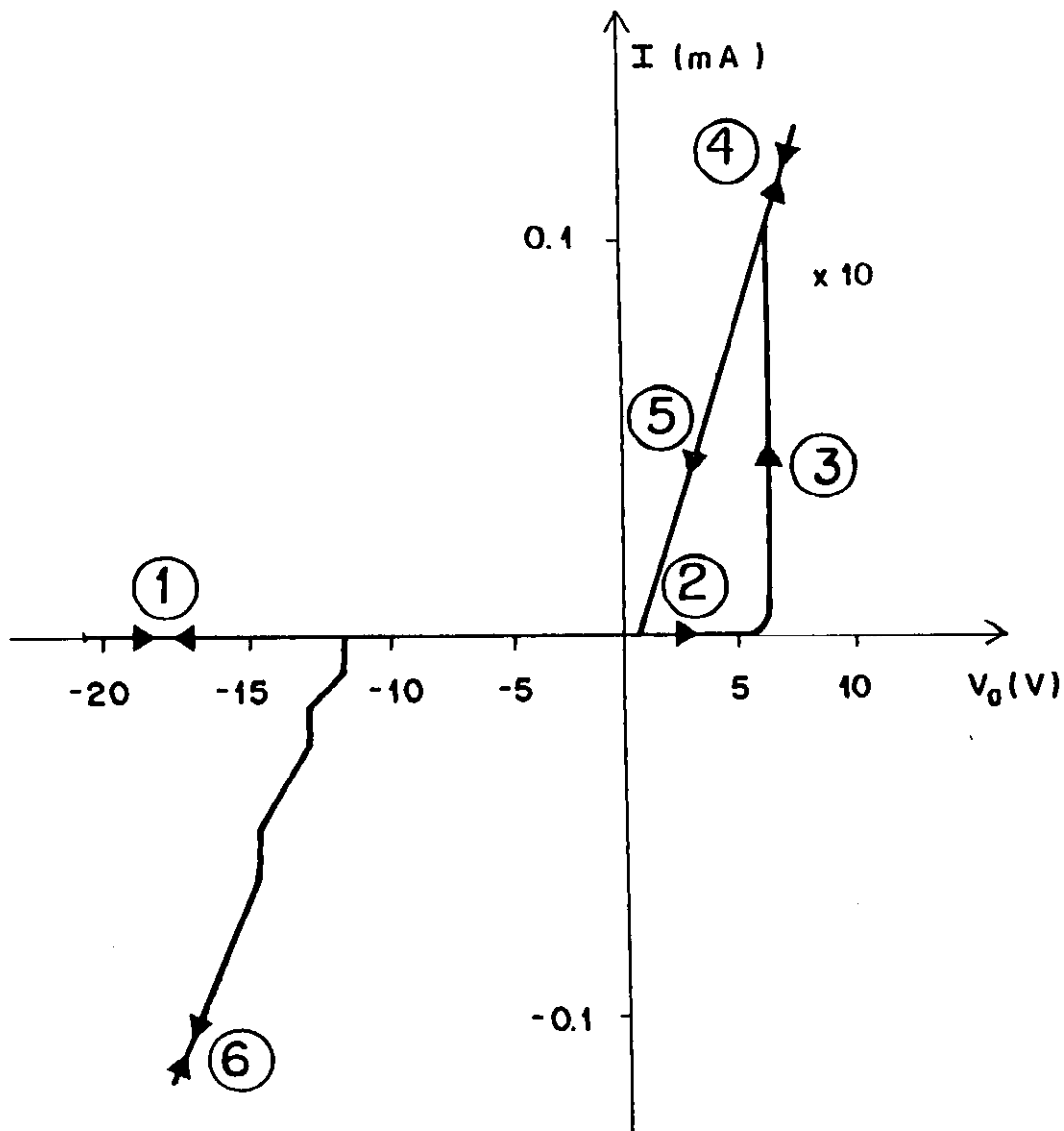


Figura 3.9 - Curva I-V para um diodo típico, antes, durante e depois do processo de "forming".

Um processo de "forming" foi necessário para que os diodos apresentem tunelamento ressonante. Este é um processo usado para ativação de alguns tipos de dispositivos semicondutores baseados em Si [15]. Na Fig. 3.9 são

mostradas curvas I-V para um diodo típico, antes, durante e depois do processo de "forming". Inicialmente, o diodo não conduz com o crescimento negativo do potencial aplicado (etapa 1). Durante o "forming", um potencial positiva é aplicada (etapa 2). Em um certo valor de V_a , a corrente no diodo sobe drasticamente (etapa 3), e com o aumento adicional de V_a a corrente cresce linearmente com a potencial aplicado (etapa 4). Após isto, o dispositivo está "formado". Ao se reduzir V_a , a corrente do diodo permanece na característica linear até se igualar a zero (etapa 5). Agora, ao se aplicar uma voltagem negativa novamente, o dispositivo irá apresentar aspectos de tunelamento ressonante (etapa 6) de uma maneira reprodutível e estável (após vários meses). Algumas vezes foi observado a "formação" do dispositivo, aplicando-se somente um V_a negativo alto o suficiente até a observação da passagem de corrente pelo diodo. Para tal, eram necessários valores de V_a de até 100 V, e apresentavam características g-V não reprodutíveis, ao contrário das amostras "formadas" com polarização direta.

As medidas elétricas também mostraram que certas estruturas que aparecem numa curva g-V podem ser causadas pela existência de caminhos de condução múltiplos. Isto foi verificado com a utilização de duas pontas de prova, contactando dois dispositivos separados espacialmente sobre um mesmo substrato, e conectados entre si por um fio condutor. Os dispositivos foram formados separadamente e uma característica elétrica estável foi observada antes de testá-los em paralelo. Para cada um dos graficos na Fig. 3.10 temos que as curvas tracejadas e pontilhadas representam dois dispositivos testados independentemente. A linha sólida mostra a medida após os mesmos serem ligados em paralelo. Nota-se que o resultado final é a soma das curvas de cada diodo, e mesmo àqueles dispositivos que demonstram picos e/ou degraus em

voltagens muito próximas, após eles serem conectados em paralelo, a voltagem de um deles é deslocada na direção de maior $|V_a|$.

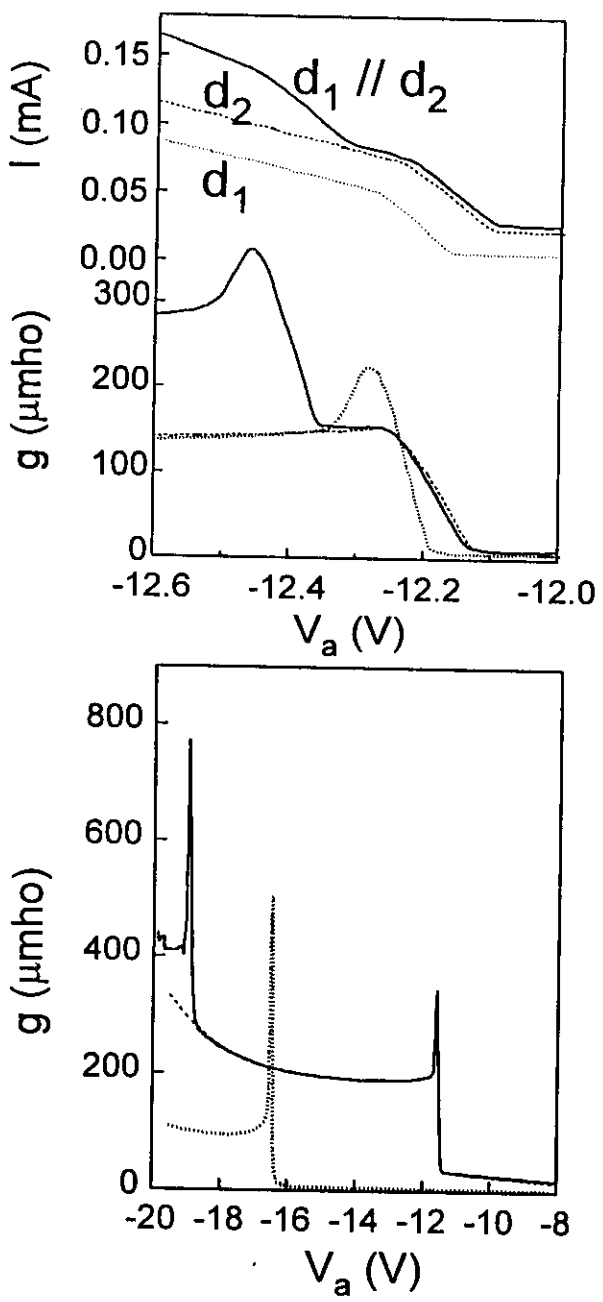


Figura 3.10 - Medidas de condutância paralela. As curvas tracejadas e pontilhadas representam dois dispositivos testados independentemente. A linha sólida mostra a medida após os mesmos foram ligados em paralelo.

Ocasionalmente foram também observadas oscilações na condutância, ou oscilações entre diferentes níveis possíveis de condutância de um diodo [10, 15, 17]. Isto era verificado em certos dispositivos quando a curva g - V era coletada com uma variação bem lenta do potencial aplicado. Este tipo de oscilação na condutância foram reportadas também por grupos que estudam diodos MOS e MOSFETs com óxidos de espessuras ultra-finas, e resumidas num trabalho de Farmer [18, 19]. O consenso entre tais grupos é que o acúmulo de carga em centros de "trapping" localizados (CTL), existentes no óxido, afetam e participam na condução. Um estado CTL já ocupado inibiria a condução, enquanto que um estado CTL vazio, permite a condução. Este sucessivo esvaziamento e preenchimento dos estados liga e desliga o processo de condução, que resulta nas oscilações observadas.

O sistema é muito complexo. Os picos múltiplos podem não representar apenas os níveis de energia múltiplos existentes dentro de uma partícula confinada quanticamente. Uma série destes picos podem representar a condução através de muitas partículas de silício, cada uma contendo o mesmo número de níveis de energia, ou apenas um único nível. Os degraus, estáveis, reproduzíveis e bem definidos, observados nas curvas I - V destes Si-DTR, demonstram que o tunelamento através de estados discretos existe, no entanto, com dificuldade na distinção entre os estados localizados devidos os defeitos (CTL), e os estados localizados introduzidos pelo confinamento quântico nas nanopartículas de silício. Estas são as principais motivações para uma investigação mais detalhada deste material.

Ao contrário do caso de heterojunções semicondutoras baseadas nos compostos grupo III-V, por exemplo, onde as barreiras para o confinamento podem ser crescidas epitaxialmente de uma maneira altamente controlada, a produção de tais efeitos num sistema do tipo silício/dióxido de silício é difícil. O

crescimento epitaxial de Si sobre SiO₂ fica limitado devido à grande diferença de parâmetros de rede entre estes materiais, resultando em um sistema altamente tensionado, dificultando a obtenção posterior de c-Si. Mostraremos a seguir que existe a possibilidade de se obter estruturas baseadas em Si/SiO₂ que demonstrem confinamento quântico 3-D, por meio do controle do processo de deposição e do tratamento térmico do filme depositado. Como resultado, introduzimos uma nova heteroestrutura, a qual chamamos de "Silicon-Interface Adsorbed Gas Superlattices" (Si-IAG), que apresentaram deslocamento e assimetria do pico do silício nos espectros Raman, acompanhado de fotoluminescência na região do visível. As interpretações destes dados evidenciam a existência de confinamento quântico 3-D nas Si-IAG.

3.5 - Referências.

1. F.Capasso, S.Sen, F.Beltram, L.M.Lunardi, A.S.Vengurlekar, P.R.Smith, N.J.Shah, R.J.Malik and A.Y.Cho, IEEE Trans. Electron Dev. **36**, 2065 (1989)
2. F.Capasso, S.Sen, L.M.Lunardi and A.Y.Cho, IEEE Circuits and Devices May, **18** (1991)
3. Q.Y. Ye, R.Tsu and E.H.Nicollian, Phys. Rev. B **44**, 1806 (1991)
4. R.Tsu, Physica B **189**, 185 (1993)
5. E.H.Nicollian and R.Tsu, J.Appl. Phys **74**, 4020 (1993)
6. S.Y.Chou and A.E.Gordon, Appl.Phys.Lett., **60**, 1827 (1992)
7. R.Tsu and L.Esaki, Appl.Phys. Lett. **22**, 562 (1973)
8. L.L.Chang, L.Esaki and R.Tsu, Appl.Phys Lett. **24**, 593 (1974)
9. S.J.Lee, N.H.Shin, J.J.Ko, M.J.Park and P.Kummel, Semicond. Sci. Technol. **7**, 1072 (1992)
10. A.Bowhill, M.S. thesis, University of North Carolina, Charlotte, NC (1994)
11. R.Tsu, SPIE J. **1361**, 313 (1990)
12. T.Ando, A.B.Fowler and F.Stern, Rev.Mod.Phys. **54**, 437 (1982)
13. D.Babíc, R.Tsu and R.F.Greene, Phys.Rev.B **45** (24), 14150 (1992)
14. E.H.Nicollian and R.Tsu, J.Appl.Phys. **74** (6), 4020 (1993)
15. P.G.LeComber, W.E.Spear, A.E.Owen, J.Hajto and W.K.Choi in *Semiconductors and Semimetals*, Vol **21** (D), page 275 (1984)
16. X.Li, M.S. thesis, University of North Carolina, Charlotte, NC (1993)
17. R.Tsu, X.Li and E.H.Nicollian, Appl.Phys.Lett. **65** (7) (1994)
18. K.R.Farmer, in *Proceedings of the 7th Biannual European Conference on "Silicon on Insulator*, edited by W.Eccleston and M.Uren, Page 01 (Adam-Hilger, Bristol, 1991)

19. K.R.Farmer, C.T.Rogers and R.A.Buhrman, Phys.Rev.Lett. **58** (21), 2255 (1987)

CAPÍTULO 4

"SILICON - INTERFACE ADSORBED GÁS SUPERLATTICES"

4.1 - Introdução.

Nos últimos 30 anos, a indústria eletrônica tem sido predominada por silício. O silício é um semicondutor com "bandgap" fundamental indireto, que apresenta apenas uma transição ótica fraca assistida por fônons na faixa do infravermelho. Sem ter uma transição ótica forte, o silício não tem tido um papel importante na tecnologia opto-eletrônica, como por exemplo, na fabricação de lasers de injeção e diodos emissores de luz. A observação de uma fotoluminescência forte em silício poroso, um material poroso feito a partir de silício monocristalino atacado quimicamente, tem sido atribuído aos efeitos de confinamento quântico [1], envolvendo o aumento do "bandgap" de energia devido ao confinamento [2] e a localização do éxciton [3]. A correlação de espectros Raman e de fotoluminescência de silício poroso, deu suporte ao papel dos efeitos de confinamento quântico nas microestruturas no silício poroso [4]. Paralelamente aos efeitos de confinamento quântico, também podem ser considerados contribuições dos efeitos de superfície das nanopartículas. Alguns experimentos com a adsorção de hidrogênio e oxidação em Si-poroso

sugeriram uma influência dos mecanismos de superfície [5], indicando que estes participam em conjunto com os efeitos do confinamento quântico no mecanismo da emissão de luz.

Microcristais e nanocristais formam uma classe de materiais que não são nem cristalinos, nem amorfos. Muitas das suas propriedades estão fortemente influenciadas por superfícies, interfaces e efeitos de confinamento quântico. Como resultado, nanocristais semicondutores demonstram propriedades únicas que poderão ser explorados futuramente para aplicações em dispositivos. Tentativas recentes para se produzir cristais de silício com dimensões nanométricas para aplicações óticas são inúmeras [6].

As super-redes, fabricadas através da alternância de camadas de dois materiais, foram introduzidas primariamente para expandir a gama de materiais disponíveis para aplicações eletrônicas [7]. Juntamente com os poços quânticos, as super-redes tem sido desenvolvidas no curso principal da pesquisa e desenvolvimento em física de semicondutores e dispositivos, particularmente utilizando compostos semicondutores dos grupos III-V e II-VI. Para expandir ainda mais os materiais disponíveis, incluindo aqueles com descasamento de redes inaceitáveis, foram introduzidos os conceitos e critérios para as super-redes tensionadas [8,9]. Recentemente, foi idealizado um novo tipo de super-rede baseada em silício, utilizando um sistema de barreiras epitaxiais altamente tensionado de Si/SiO₂, Si/CaF₂, etc... [10].

Na tentativa da obtenção de materiais baseados em silício que demonstrem efeitos de confinamento quântico, nós apresentamos os resultados experimentais num novo tipo de estrutura com multicamadas de silício, que consistem em se alternar camadas de silício e monocamadas de gases adsorvidos, a qual denominamos Si-IAG super-redes. Estas são construídas por repetidas interrupções da deposição de silício com a adsorção de oxigênio e

hidrogênio [11]. Pesquisas anteriores [12] mostraram que o tamanho da partícula, de Si ou Ge evaporado, pode ser controlado pela deposição em temperaturas de substrato relativamente baixas, seguido pelo tratamento térmico/"annealing" (TT) do filme amorfo depositado. Figura 4.1 mostra o tamanho do grão *versus* temperatura do substrato retirados da referência 12. Mais tarde, foi mostrado que espécies gasosas adsorvidas foram responsáveis na limitação do tamanho do grão, uma vez que o "annealing" feito em ultra alto vácuo produzia grãos de grandes dimensões ($\approx 1\mu\text{m}$). Neste trabalho, o oxigênio e o hidrogênio foram escolhidos para ter o papel adicional de apassivador de defeitos "dangling bonds". Não somente a partícula tem dimensões de alguns nanômetros dentro de cada camada, como fora obtido por espalhamento Raman, mas também foi observada uma forte luminescência.

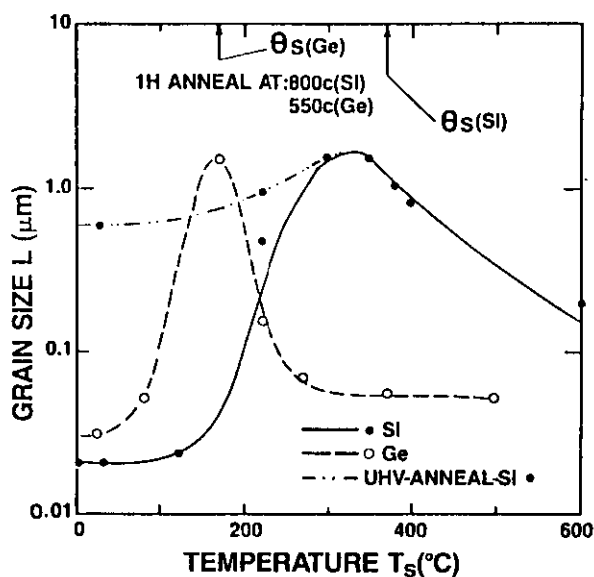


Figura 4.1 - Tamanho da partícula, obtido por TEM, *versus* temperatura do substrato [12].

4.2 - Espalhamento Raman em Nanocristais de Silício.

4.2.1 - Relação de Dispersão para Vibrações na Rede Atômica [13].

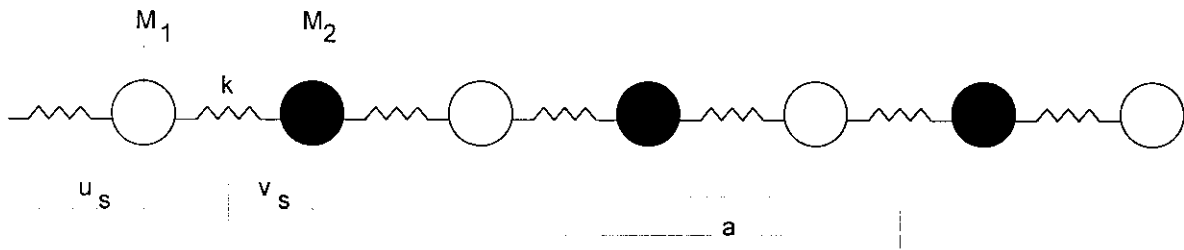


Figura 4.2 - Rede di-atômica unidimensional com célula unitária a .

No caso de uma rede di-atômica linear (unidimensional), nós podemos considerar que cada átomo interage somente com seus vizinhos mais próximos, ligados por molas de constante k e de célula unitária com tamanho a (Fig. 4.2). Assim, teremos a seguinte equação de movimento:

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{u}_s &= k(v_s + v_{s-1} - 2u_s) \\ M_2 \ddot{v}_s &= k(u_{s+1} + u_s - 2v_s) \end{aligned} \quad \text{eq.1}$$

Onde u_s e v_s são os vetores deslocamentos das massas M_1 e M_2 na s -ésima célula primitiva.

Nós procuramos uma solução na forma de uma onda plana, propagando com amplitudes u e v dadas por:

$$\begin{aligned} u_s &= ue^{isqa} e^{i\omega t} \\ v_s &= ve^{isqa} e^{i\omega t} \end{aligned} \quad \text{eq.2}$$

onde, q é o vetor de onda e ω é a frequência. Em substituindo estas equações 2 nas equações 1, teremos:

$$\begin{aligned} -\omega^2 M_1 u &= kv(1 + e^{-iqa}) - 2ku \\ -\omega^2 M_2 v &= ku(1 + e^{iqa}) - 2kv \end{aligned} \quad \text{eq.3}$$

Estas equações lineares homogenias tem uma solução não-trivial somente se o determinante dos coeficientes de u e v são iguais a zero

$$\begin{vmatrix} -2k - M_1 \omega^2 & -k(1 + e^{-iqa}) \\ -k(1 + e^{iqa}) & 2k - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{eq.4}$$

ou,

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2k(M_1 + M_2)\omega^2 + 2k^2(1 - \cos qa) = 0 \quad \text{eq.5}$$

que podem ser reescritos como:

$$\omega^4 - \frac{2k}{\mu} \omega^2 + \frac{2k^2}{M_1 M_2} (1 - \cos qa) = 0 \quad \text{eq.6}$$

onde μ é a massa reduzida:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \quad \text{eq.7}$$

A equação 6 acima pode ter solução exata. As soluções são plotadas na Fig. 4.3a, chamada curva de dispersão, isto é, frequência em função do vetor de onda q dentro da primeira zona de Brillouin (ZB). Na Fig. 4.3b temos a curva de dispersão para o silício nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ da primeira ZB.

Em geral, um cristal tri-dimensional terá 3 modos acústicos (2 transversais e 1 longitudinal) e $3(N-1)$ modos óticos, onde N é o número de átomos por célula unitária. Então, os materiais com estrutura do tipo diamante (Si) "zincblended" possuem 3 modos acústicos e 3 modos óticos.

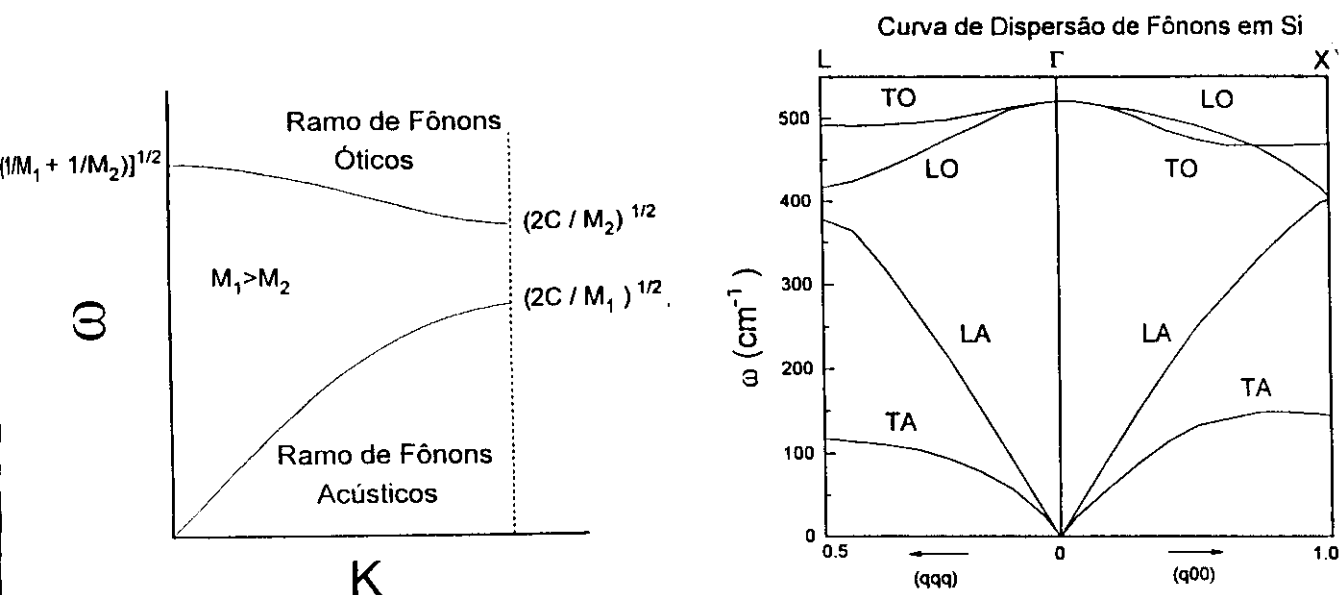


Figura 4.3 - (a) curva de dispersão para os ramos óticos e acústicos na primeira zona de Brillouin (ZB), segundo eq.3, em (b) temos a curva de dispersão para o silício nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ da primeira ZB.

4.2.2 - Efeito Raman.

O efeito Raman foi observado pela primeira vez em 1928 por Raman ao analisar amostras de vários líquidos, incluindo benzeno e tetracloreto de carbono. Hoje, espalhamento Raman é uma técnica extremamente útil na caracterização de semicondutores [14-17]. Daremos a seguir uma explicação mais geral do efeito Raman de primeira ordem [18]:

Um fóton incidente, ω_i , é espalhado inelasticamente pelo cristal, com a subsequente criação e aniquilação de um fônon, ω_p . A energia que a rede ganha ou perde é compensada pelo aumento ou diminuição da frequência, ω_s , da luz espalhada. Pela conservação de energia e momento nós, obtemos a equação abaixo:

$$\begin{aligned}\hbar\omega_s &= \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_p \\ \hbar\vec{k}_s &= \hbar\vec{k}_i \pm \hbar\vec{q}_p\end{aligned}\tag{eq.8}$$

A parte da luz espalhada com frequência mais baixa que a da luz incidente é chamada de componente Stokes:

$$\omega_s = \omega_i - \omega_p$$

A componente anti-Stokes corresponde a parte da luz espalhada com frequência maior do que a da luz incidente:

$$\omega_s = \omega_i + \omega_p$$

Na Fig. 4.4 abaixo é mostrado um esquema simplificado do fenômeno de espalhamento Raman. Nesta descrição supomos que a radiação interage com as vibrações da rede por intermédio dos elétrons do cristal. Inicialmente supõe-se que o cristal esteja no seu estado eletrônico fundamental. O fóton incidente

é então absorvido e cria um par elétron-buraco virtual (mais provavelmente na forma de um exciton). Então, o par elétron-buraco interage com as vibrações da rede, criando ou destruindo um fônon, ω_p . Agora o sistema está num estado virtual excitado. Ele voltará ao estado fundamental pela recombinação do elétron e buraco, e a emissão de um fóton, ω_s . O processo descrito acima é um processo de terceira ordem [18,19].

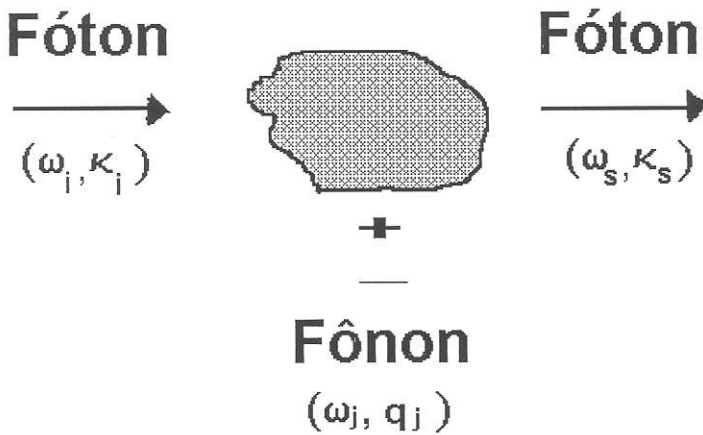


Figura 4.4 - Diagrama simplificado do espalhamento Raman.

Considerando uma aproximação semi-clássica [20,21], o campo eletromagnético, $E = E_0 \cos \omega_i t$, do feixe de luz incidente, induz um momento de dipolo P no cristal:

$$P = \alpha E \quad , \text{ onde } \alpha \text{ é o tensor de polarizabilidade.}$$

A luz espalhada é produzida pela radiação da energia pela oscilação do momento de dipolo P . Agora, supondo que modos normais das vibrações da rede são dadas por:

$$q = q_o \cos \omega_p t$$

Então α pode ser expandida como:

$$\alpha = \alpha^o + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_o \cos \omega_p t + \dots \quad \text{eq.9}$$

Então o momento de dipolo induzido é:

$$P = \alpha^o E_o \cos \omega_i t + q_o E_o \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \cos \omega_i t \cos \omega_p t + \dots \quad \text{eq.10}$$

$$P \approx \cos \omega_i t + \left[\cos(\omega_i - \omega_p) t + \cos(\omega_i + \omega_p) t \right]$$

O primeiro termo descreve o espalhamento Rayleigh, na qual a frequência da radiação permanece imutável durante o processo de espalhamento. Os termos restantes descrevem as componentes Stokes e anti-Stokes do espalhamento Raman de primeira ordem.

A frequência da radiação de excitação é geralmente numa região onde ocorre pequena dispersão, isto é, na região onde $\omega_i \gg \omega_p$. Então, a diferença relativa entre ω_i e ω_s é pequena. Assim, com uma boa aproximação, a conservação do momento se reduz para a condição de Bragg:

$$q_j = 2k \sin \frac{1}{2} \phi = \frac{2\omega N(\omega)}{c} \sin \frac{1}{2} \phi \quad \text{eq.11}$$

onde ϕ é o ângulo entre as direções de incidência e espalhamento e $N(\omega)$ é o índice de refração do meio em função de ω . O vetor de onda do fônon envolvido no processo de espalhamento depende do ângulo de espalhamento. Para luz visível (ou perto do visível), geralmente empregada para excitação do efeito Raman, k está entre 10^4 a 10^5 cm^{-1} que está entre 10^{-4} a 10^{-3} do q_{max} para fônons. Então, num cristal perfeito para espalhamento Raman de primeira ordem, somente fônon da região perto do centro da BZ são envolvidos, ou seja:

$$q_p \approx 0 \quad \text{eq.12}$$

Esta é uma importante regra de "seleção" com implicações consideráveis que serão discutidas mais tarde.

Pela equação, vemos que para o espalhamento Raman ocorrer, precisamos ter $\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0$. Em outras palavras, a polarizabilidade deve mudar durante a vibração, se esta vibração for ativada por Raman.

A aproximação semi-clássica acima, é um processo de segunda ordem, que é uma boa aproximação para o real processo de terceira ordem em um semiconductor, quando a frequência do fônon é muito menor que a frequência da luz incidente. A intensidade do espalhamento Raman é fraca comparada com os processos de primeira ordem, tal como o espalhamento Rayleigh. Também, os "shifts" Raman (deslocamentos relativos a ω_j), são geralmente da ordem de 50 a 1000 cm^{-1} . Isto significa que a fonte de excitação deve ser intensa e com comprimentos de onda bem definidos, ou seja, um laser. Além disso, o monocromador deve ter uma alta taxa de rejeição (monocromador duplo), e

devem ser utilizados sistemas de detecção que sejam sensíveis às baixas contagens de fótons.

4.2.3 - Espalhamento Raman em Silício.

O espectro de espalhamento Raman de primeira ordem fornece um método conveniente e rápido para determinar se um semicondutor, tal como o silício, é cristalino ou amorfo. Por exemplo, como foi discutido acima, a conservação do momento do fônon, \mathbf{q} , no silício cristalino (c-Si) resulta que somente a região central da BZ ($\mathbf{q}=0$) é ativa, ou seja, envolve fônons óticos a 522 cm^{-1} (ver Fig. 4.3a). Isto resulta numa linha única, já que os fônons óticos (LO e TO) são degenerados em $\mathbf{q}=0$, de forma Lorentziana com uma largura a meia altura (FWHM) $\Gamma_0 = 3 \text{ cm}^{-1}$ (300 K). Em silício amorfo (a-Si), a regra de seleção do vetor \mathbf{q} não se aplica, já que não se tem neste material uma ordenação. Todos os fônons na Fig. 4.3b são então permitidos, e o espectro Raman obtido se assemelha com a densidade de estados dos fônons, com dois picos muito largos ($\Gamma=80 \text{ cm}^{-1}$) em torno de 140 cm^{-1} e 480 cm^{-1} , o primeiro tem como origem nos fônons TA, enquanto que o segundo está relacionado com os fônons TO. Assim, a observação destes picos largos ou da linha estreita em 522 cm^{-1} tem sido usado para diferenciar entre a-Si e c-Si.

Nos últimos anos um número de investigadores tem publicado espectros de um estado intermediário entre os dois casos extremos descritos acima. Estes espectros sempre envolvem um deslocamento da linha em 522 cm^{-1} na direção de baixa energia acompanhado por um alargamento assimétrico. Este fenômeno tem sido tomado com a evidência de uma "fase microcristalina" no silício ($\mu\text{c-Si}$). Isto é mostrado na Fig. 4.5. Efeitos similares foram publicados para $\mu\text{c-Ge}$ e $\mu\text{c-GaP}$.

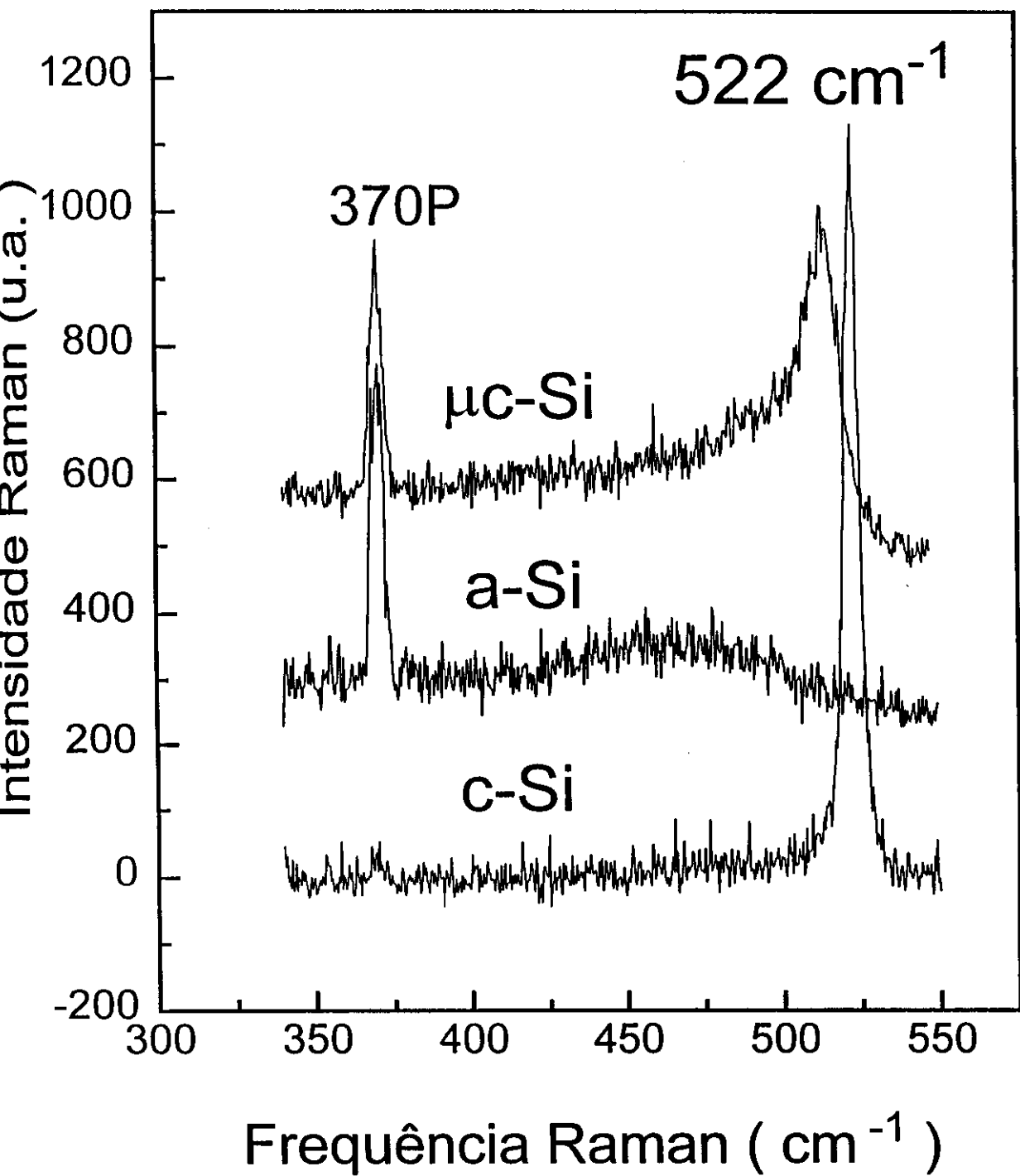


Figura 4.5 - Espectro Raman do silício em suas três fases:

(a) c-Si, (b) a-Si e (c) $\mu\text{c-Si}$.

Richter, Wang e Ley [22] desenvolveram um modelo (fenomenológico) para explicar quantitativamente a observação das mudanças que ocorrem no espectro Raman em amostras de $\mu\text{c-Si}$. Um outro modelo mais qualitativo foi apresentado por Tsu et al. [23].

4.2.3-a - Modelo de Richter, Wang e Ley.

Para um material infinito (cristal ideal) os autoestados dos fônons são funções de onda de Bloch, $U(r)\exp(ikr)$. Estes podem ser aproximados pela parte envelope (onda plana) desde que a parte periódica, $U(r)$, seja aproximadamente constante (ou varie muito pouco). A transformada de Fourier (espaço- k) desta função envelope infinita é uma função- δ .

Para um cristal finito, devido a não existência de simetria translacional, haverá um fator de localização para as funções de onda do sistema elétron-fônon, ou seja as funções envelope dos fônons não serão mais ondas planas. Como consequência uma quebra na regra de seleção, $\mathbf{q}=\mathbf{0}$.

Richter, Wang e Ley adotaram um fator de localização na forma Gaussiana, ou seja:

$$W(r) \approx \exp\left(-\frac{2r^2}{L^2}\right) \quad \text{eq.12}$$

onde, L é o diâmetro do material $\mu\text{c-Si}$, tendo uma forma esférica. A transformada de Fourier não é mais uma função- δ , mas sim uma média sobre \mathbf{q} com uma função peso similar, $W(\mathbf{q})$, dada por:

$$W(q) \approx \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{8}\right) \quad \text{eq.13}$$

Então a intensidade Raman, $I(\omega)$, para uma frequência ω pode ser escrita como:

$$I(\omega) \approx \int_0^1 W(q)^2 \frac{d^3q}{[\omega - \omega(q)]^2 + \left[\frac{\Gamma_0}{2}\right]^2} \quad \text{eq.14}$$

onde q está expresso em unidades de $2\pi/a$ (a é a constante da rede), o parâmetro Γ_0 é a FWHM do c-Si e $\omega(\mathbf{q})$ representa a relação de dispersão do fônon. Assim, teremos contribuição de componentes da curva de dispersão de fônons perto de $\mathbf{q}=0$, mas como esta é uma função decrescente em q , o pico Raman deslocará para baixa energias. Para simplificar os cálculos, nós consideramos uma zona de Brillouin esférica e que a curva da dispersão dos fônons, é isotrópica.

As considerações acima levam para um "red shift" e um alargamento assimétrico tendendo para as frequências mais baixas. Partindo da equação 14, mostramos na Fig. 4.6 a forma do pico Raman para diferentes tamanhos de partículas.

Campbell e Fauchet [24] realizaram novos cálculos para avaliar a influência do tamanho e da forma dos nanocristais no espectro Raman de cristais semicondutores. Seguindo o trabalho de Richter et al., estes utilizaram duas novas formas de funções de localização do fônon, a exponencial e a senoidal, e variando o formato do nanocristal entre esfera, colunas e filmes finos. As funções de localização utilizadas foram:

Senoidal $\frac{\sin(\alpha r)}{\alpha r}$ onde, $\alpha = \frac{2\pi}{L}$.

Exponencial $\exp(-\beta r)$

Gaussiana $\exp\left(\frac{-\theta r^2}{L^2}\right)$

onde β e θ são constantes.

Campbell e Fauchet mostraram que o cristal com formato de esfera, e o emprego de uma função de localização Gaussiana, descreve melhor os dados Raman de silício nanocristalino.

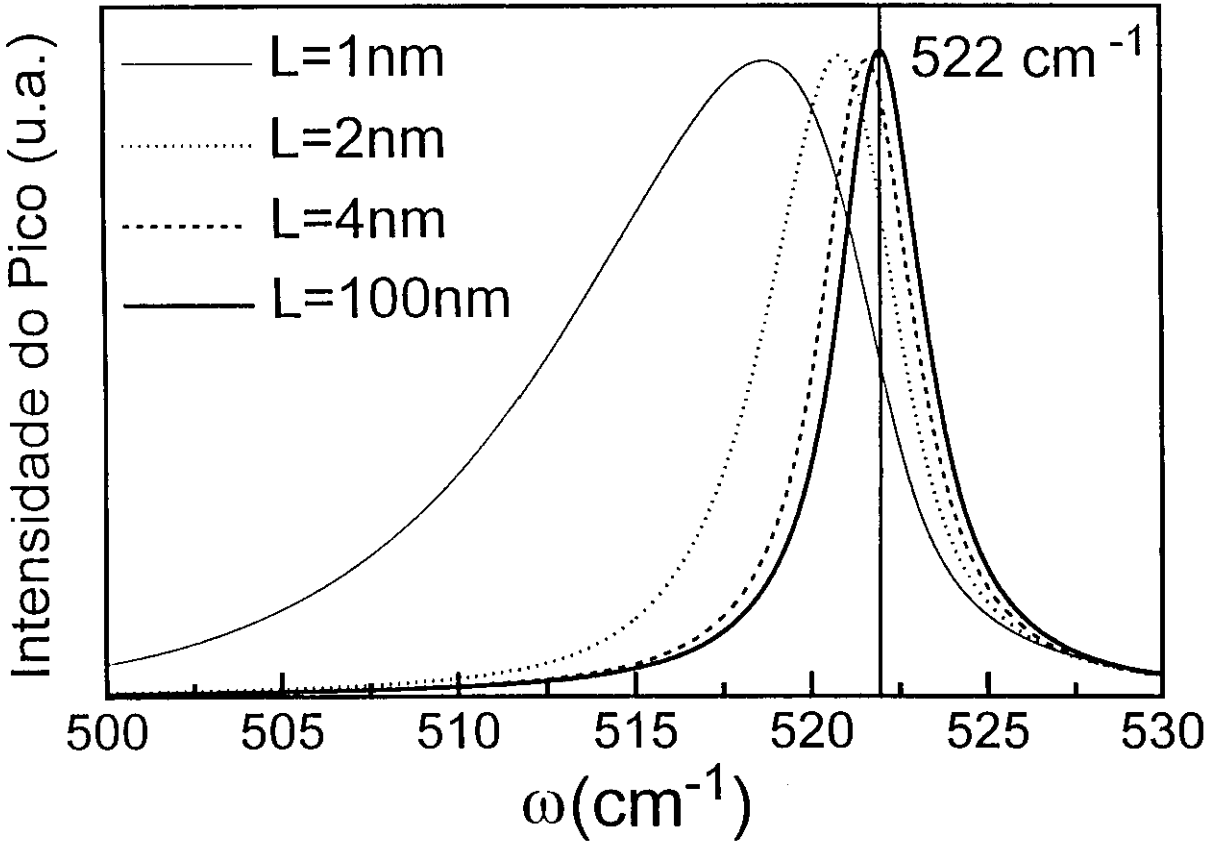


Figura 4.6 - Mudança na forma do pico Raman para partículas de silício com diferentes dimensões, segundo modelo de Richter et al.

4.2.3-b - Modelo de Tsu et al.

Tsu et al. propuseram um modelo qualitativo para descrever o deslocamento do pico Raman para $\mu\text{c-Si}$. Este modelo se baseia em considerar que $L = \frac{2\pi}{q}$, onde L é o tamanho da partícula e q é o valor absoluto do vetor de onda. Com esta equação, podemos calcular o valor de q para diferentes tamanhos de partículas. Observando o valor da frequência $\omega(\mathbf{q})$ para cada um destes valores de \mathbf{q} na curva de dispersão de fônons TO, obtida por espalhamento de nêutrons [25] em silício, podemos gerar curvas que fornecem o tamanho da partícula *versus* frequência do pico Raman, para diferentes orientações do c-Si [26]. A Fig. 4.7 mostra duas curvas $L \times \omega$ obtidas para as orientações $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$.

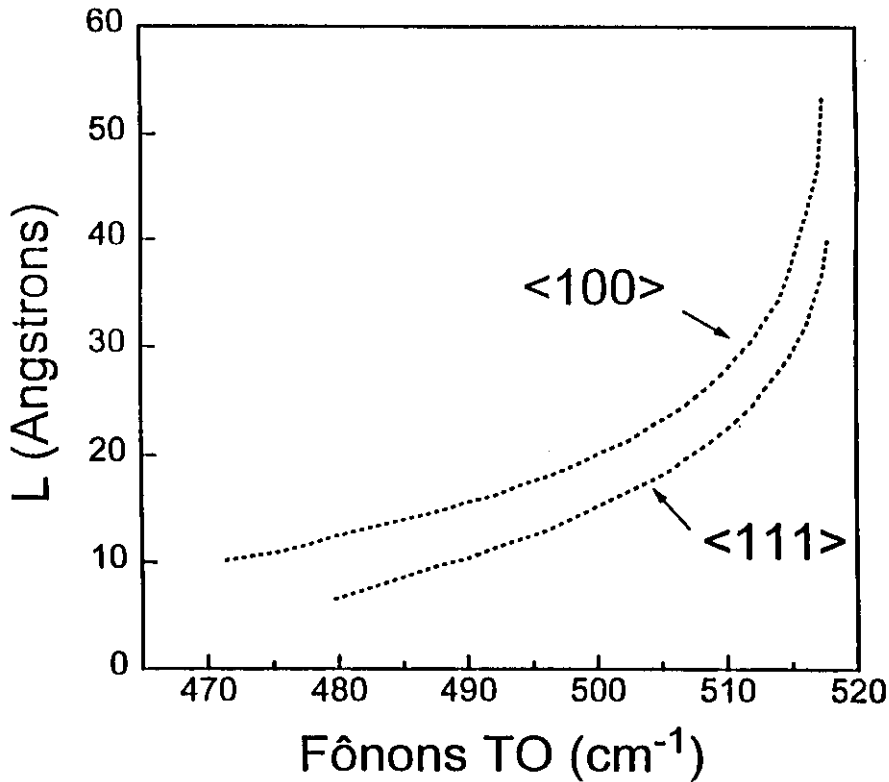


Figura 4.7 - Tamanho do nanocristal *versus* frequência do pico Raman para duas orientações cristalinas, segundo modelo de Tsu et al.

4.2.4 - Instrumentação para Espectroscopia Raman.

No laboratório de Espectroscopia Raman da UNCC pude contar com os seguintes equipamentos para efetuar medidas de espalhamento Raman das amostras deste trabalho:

- **- Fonte luminosa:**

Embora seja possível obter espectros Raman com outras fontes de luz, o laser sem dúvida a fonte de luz mais eficiente para estudos Raman, como fora explicado anteriormente. Para nossas medidas, foi utilizado um laser de argônio 4 Watts, cujas linhas principais utilizadas são a 457.9 nm, 488.0 nm, e 514.5 nm. Num laser como este, para cada linha individual existe uma série de outras emissões, as linhas de plasma, embora muito mais fracas em intensidade do que as linhas principais, são comparáveis às emissões Raman. Estas linhas de plasma podem ser removidas filtrando-se espacialmente a linha laser, ou seja, utilizando uma série de prismas e "pin-holes". Neste trabalho algumas vezes estas linhas de plasma foram deixadas propositalmente, já que elas proporcionam uma excelente referência para calibração. Os espectros de fotoluminescência foram obtidos simultaneamente após a varredura do Raman. O feixe de laser foi utilizado na potência mínima, e ao mesmo tempo, por meio de um "pin-hole", somente uma pequena parte do feixe iluminou a superfície da amostra, evitando que as propriedades da amostra fosse alteradas pelo seu aquecimento.

- **- O monocromador :**

O espectrômetro mais utilizado para estudos Raman é o monocromador duplo. Este consiste de duas unidades idênticas, cada uma contendo dois

espelhos esféricos e grade de difração holográfica montada verticalmente. O monocromador é uma boa escolha para estudos Raman por ele combinar uma sua alta resolução com um grande transmissividade ("throughput") e tem alta rejeição de "stray lines". O U-1000 Yvon-Jobin foi o modelo de monocromador duplo utilizado no nosso laboratório, e é mostrado na Fig. 4.8.

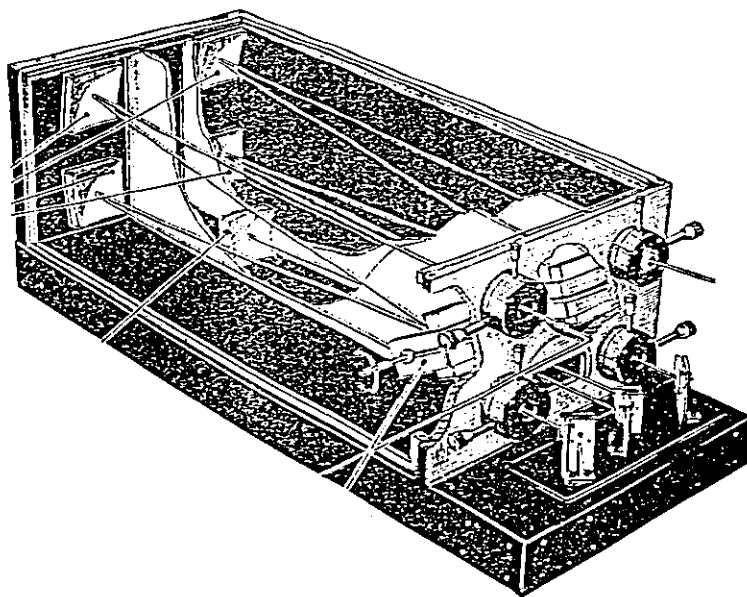


Figura 4.8 - Monocromador duplo modelo U-1000 da Yvon-Jobin.

- - Sistema de detecção :

O sistema de detecção em Raman deve ser capaz de detetar níveis de intensidade muito baixos. Assim, um contador de fótons como uma fotomultiplicadora (PMT) parece ser a única opção. No sistema do laboratório utilizamos uma PMT de GaAs do tipo R-943 refrigerada termo-eletricamente. A refrigeração da PMT tem um papel importante pois reduz a corrente de escuro ("dark current") que é causada pela emissão termiônica de elétrons do cátodo e ânodo mesmo na ausência de qualquer luz incidente.

• - Interface/computador :

Um IBM PS-2 dedicado, juntamente com a interface "spectralink" da ISA e o "software" denominado "Prism" foram usados no laboratório para controlar o espectrômetro, para aquisição de dados e para efetuar uma série de operações com os dados obtidos.

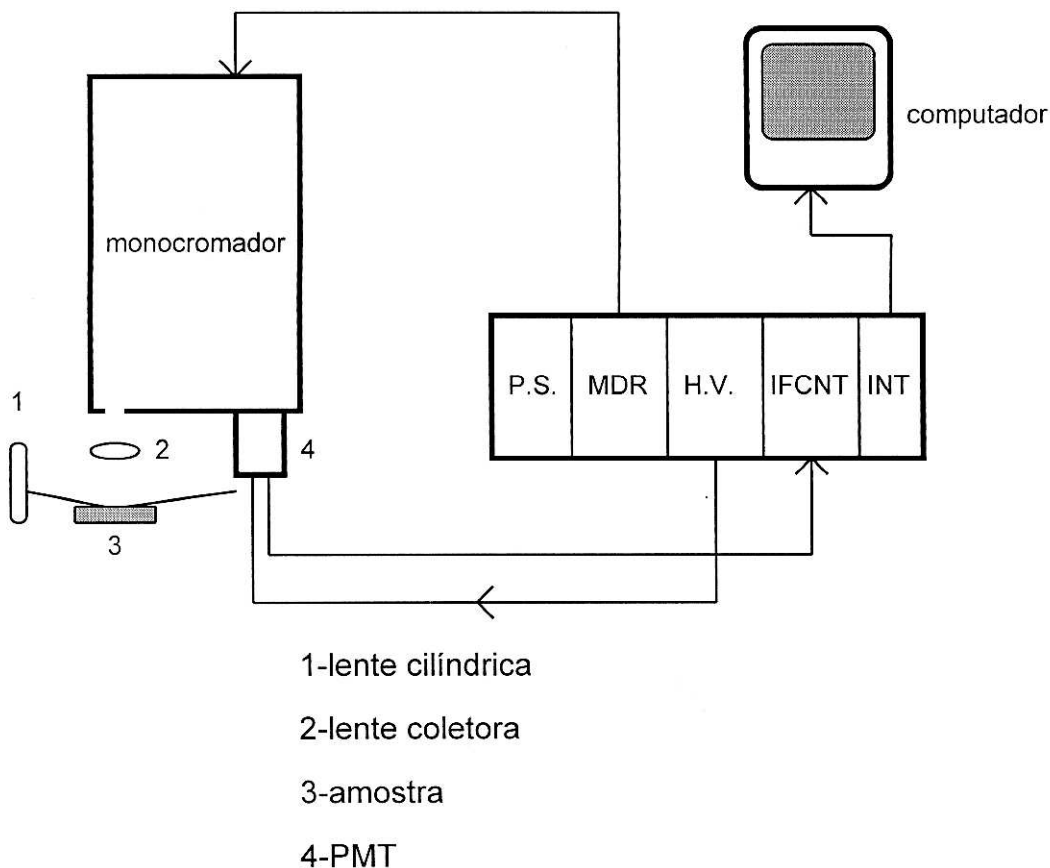


Figura 4.9 - Diagrama de blocos do arranjo experimental utilizado para medidas de Espalhamento Raman. A eletrônica consiste de: P.S. - fonte da eletrônica, MDR- placa controladora do motor do monocromador, H.V. - fonte de alta tensão para PMT, IFCNT- medidor/amplificador da corrente na PMT, INT- interface.

Um diagrama de blocos do arranjo experimental utilizado é mostrado na Fig. 4.9 . Uma lente cilíndrica foi utilizada para focar a luz na superfície da amostra na forma de uma linha ao invés de um ponto, reduzindo ainda mais a densidade de potência incidente e conseqüentemente reduzindo o aquecimento da amostra. A luz espalhada pela superfície da amostra era coletada na fenda de entrada do espectrômetro por uma lente de distância focal 80mm e $f=1.4$.

4.3 - Preparação das Amostras de Si-IAG.

As amostras foram preparadas no sistema de ultra alto vácuo descrito no capítulo 2 com pressão base de 10^{-10} Torr. O quartzo vítreo ($V\text{-SiO}_2$) foi utilizado como substrato nas amostras apresentadas neste trabalho. Depois de uma certa espessura de filme de silício amorfo foi depositado, foram introduzidos oxigênio e a seguir hidrogênio com uma pressão parcial de $\sim 10^{-6}$ Torr. Tipicamente, os gases permaneciam na câmara por alguns minutos, de tal forma que pelo menos uma monocamada de espécies adsorvidas fosse formada. Já que a adsorção dos gases foi feita à alta temperatura (300K), é altamente improvável que mais de uma monocamada de espécies gasosas possa ser adsorvida. A câmara era então novamente bombeada para UHV para repetir a evaporação de silício. A temperatura do substrato foi mantida a 300K nas amostras apresentadas neste trabalho. A Fig. 4.10a mostra, a estrutura da Si-IAG após sua deposição. Em seguida, a amostra era submetida a um tratamento térmico de oxidação/recristalização, que proporcionava a formação dos nanocristais (Fig. 4.10b). Uma explicação mais detalhada da fabricação das amostras de Si-IAG é dada no apêndice B.

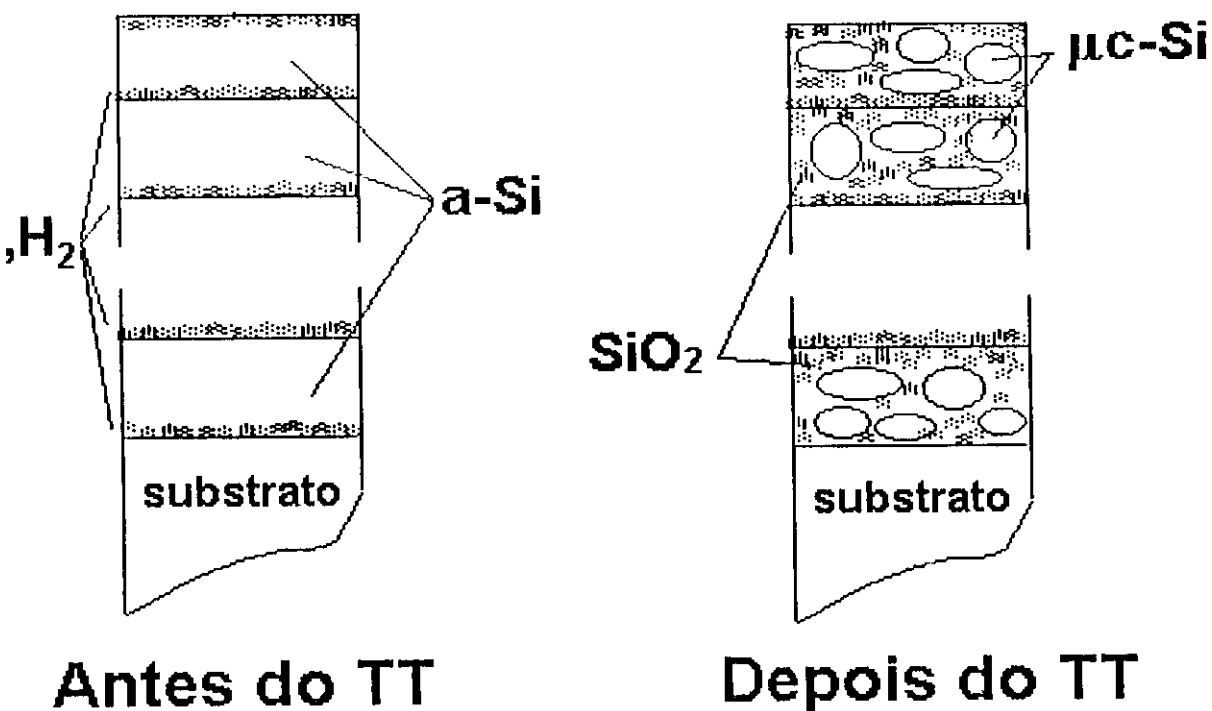


Figura 4.10 - Esquema do corte transversal das amostras de Si-IAG, (a) antes (b) e depois do tratamento térmico.

4.4 - Caracterizações e Resultados.

4.4.1 - Caracterizações Óticas.

Espalhamento Raman e Fotoluminescência :

A Fig. 4.11 mostra o ER usando a linha 457.9 nm do laser de argônio (no mínimo valor de potência), para uma amostra com 4 períodos de Si-IAG (O_2+H_2) de 18 nm sobre quartzo. A curva tracejada, denominada **a**, mostra um espectro típico de a-Si . Depois do TT a 800°C por meia hora, um espectro de c-Si embebido numa matriz de a-Si aparece, denominada curva **c**. A curva pontilhada, chamada **c-a**, mostra um típico espectro de $\mu\text{c-Si}$, ou seja, apresenta

um deslocamento da posição do pico de silício para 515.4 cm^{-1} , acompanhado de um alargamento e assimetria do pico. O pico marcado por 370P é uma linha de plasma deixada propositalmente para calibração e como medida da largura de linha espectral do equipamento, Γ_i . A Fig. 4.12 mostra novamente o ER desta amostra com quatro camadas, desta vez acompanhado do espectro de fotoluminescência (PL) obtido logo após o Raman e na mesma posição da amostra. Notamos um pico em 2.24 eV e com intensidade relativamente baixa se comparado à intensidade do pico Raman (mesma escala).

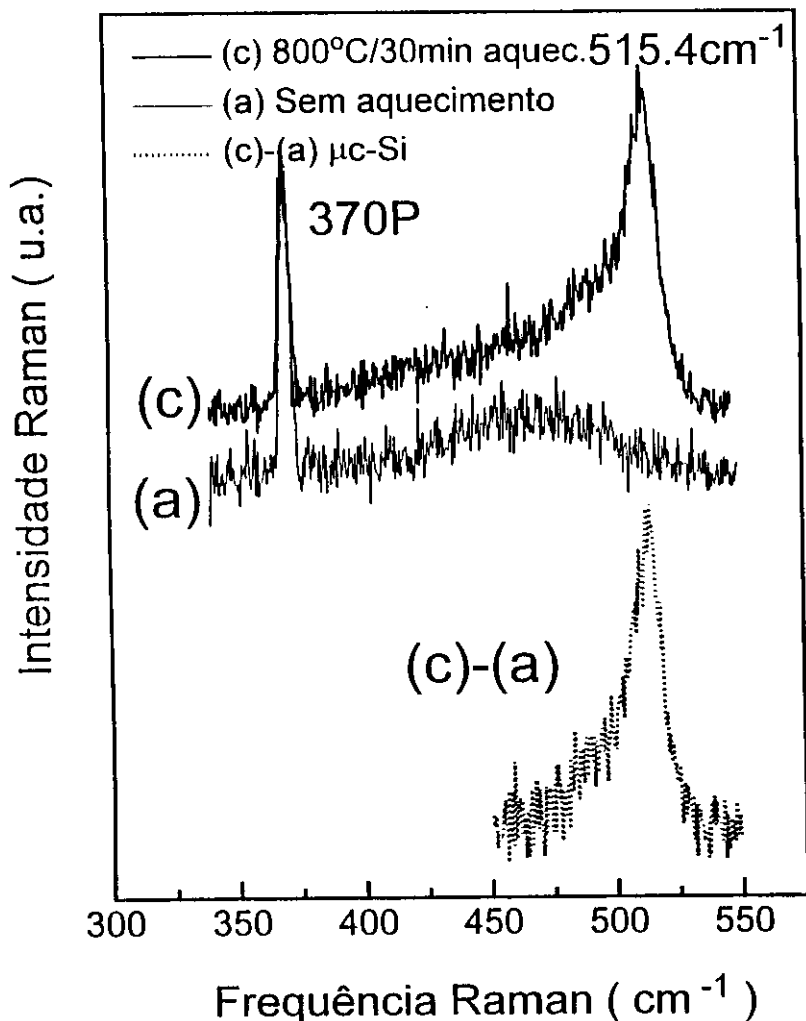


Figura 4.11 - Espectro Raman de uma Si-IAG (O₂+H₂) com quatro camadas de 18 nm (Ts=30°C).

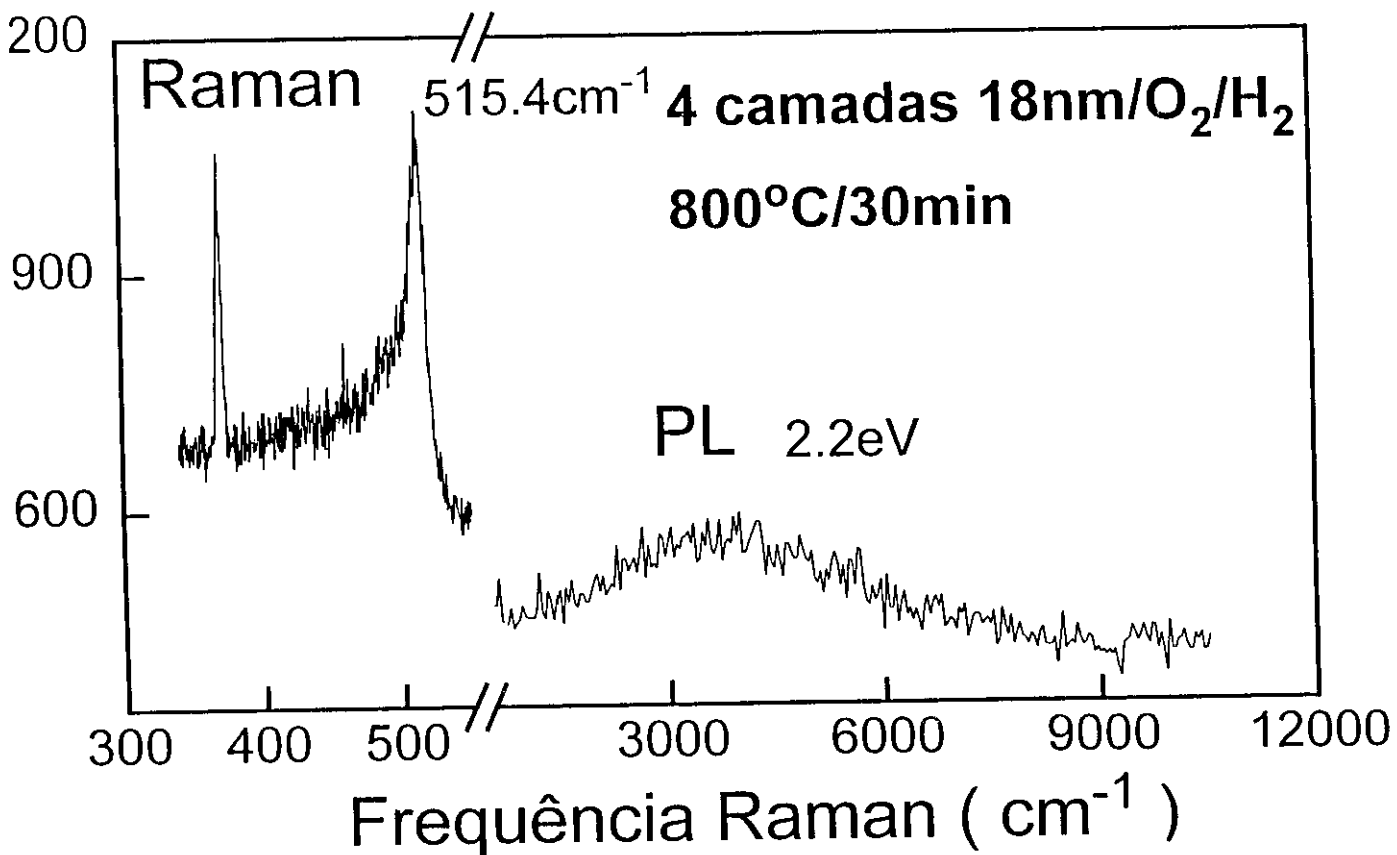


Figura 4.12 - Temos novamente o ER da amostra Si-IAG (O_2+H_2) com 4 períodos de 18 nm, desta vez acompanhado do espectro de fotoluminescência (PL) obtido logo após o Raman e na mesma posição da amostra.

Na Fig. 4.13 é mostrado o ER e o de PL para uma amostra Si-IAG (O_2) com duas camadas de $d=45 nm$, e que também fora submetida ao mesmo TT de $800^\circ C$ por meia hora. Nota-se que o Raman apresenta novamente um espectro de c-Si embebido numa matriz de a-Si, com um pequeno deslocamento em relação ao c-Si. Na realidade, em se subtraindo a contribuição da parte de a-Si, obtemos um típico espectro de c-Si com partículas maiores que 10 nm [27]. A qualidade das partículas de silício recristalizado é

aceitável já que Γ_b , a meia largura a meia altura (HWHM) do lado mais abrupto tem somente 3 cm^{-1} . Pela experiência com trabalhos em Si poroso, podemos dizer que partículas maiores que 10 nm não deveriam apresentar luminescência [28,29], e nenhuma luminescência é detetada nesta amostra, como mostra a Fig. 4.13.

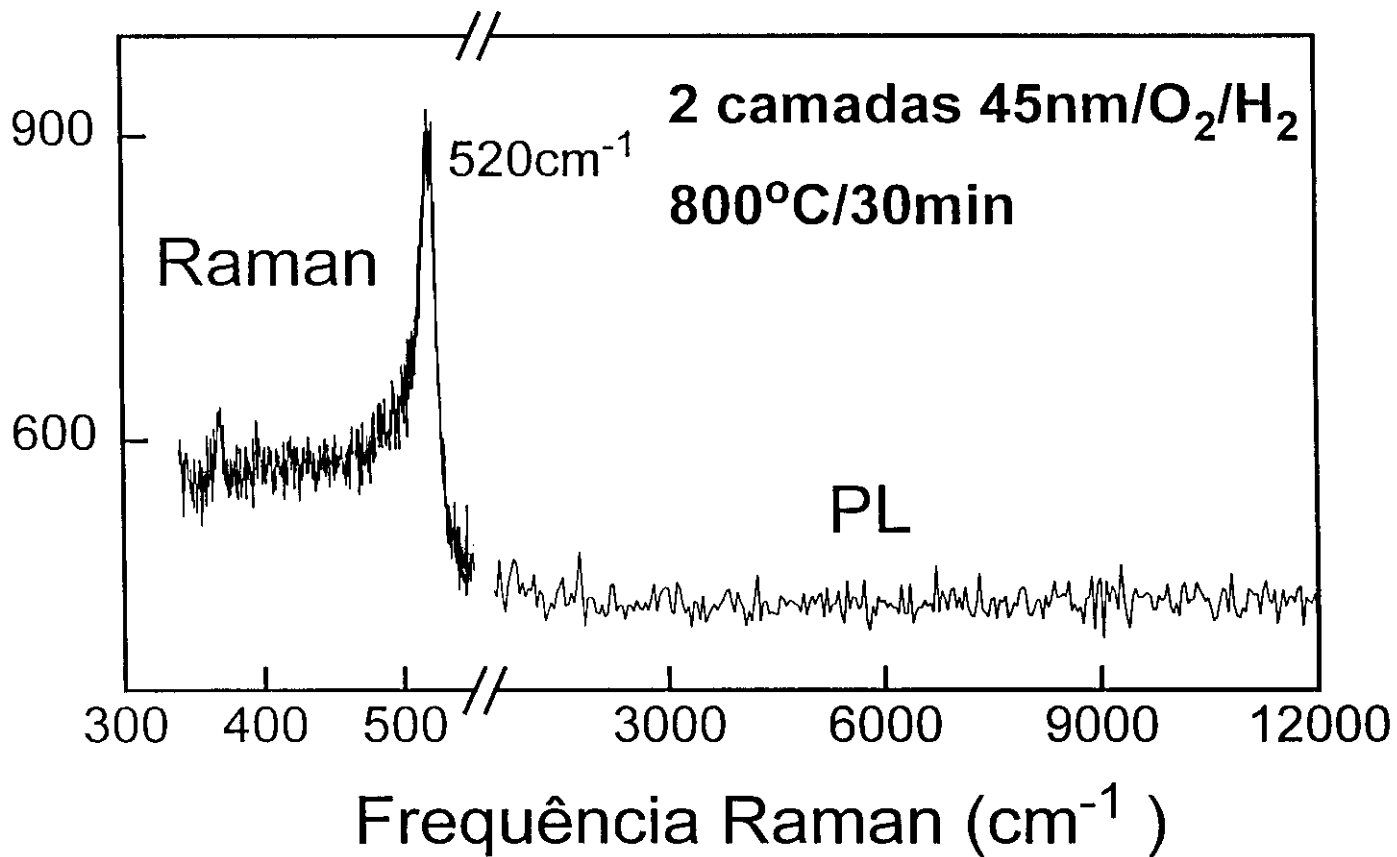


Figura 4.13 - ER e PL para uma amostra com 2 períodos de 45 nm de Si-IAG (O₂).

Basicamente, para $L > 10$ nm, o vetor de onda correspondente, q , é somente uma pequena porcentagem do valor de q no ponto- Δ da banda de condução do silício. Transições óticas significantes são então ainda assistidas por fônons. A luminescência do Si poroso é devido à localização do éxciton [3] e à passivação de defeitos de superfície que serviriam como centros de recombinação para canais não-radiativos. Já que uma localização "efetiva" do éxciton somente aparece em partículas com dimensões abaixo de 10 nm, não deveríamos esperar a observação de luminescência forte para partículas que não demonstram deslocamento Raman.

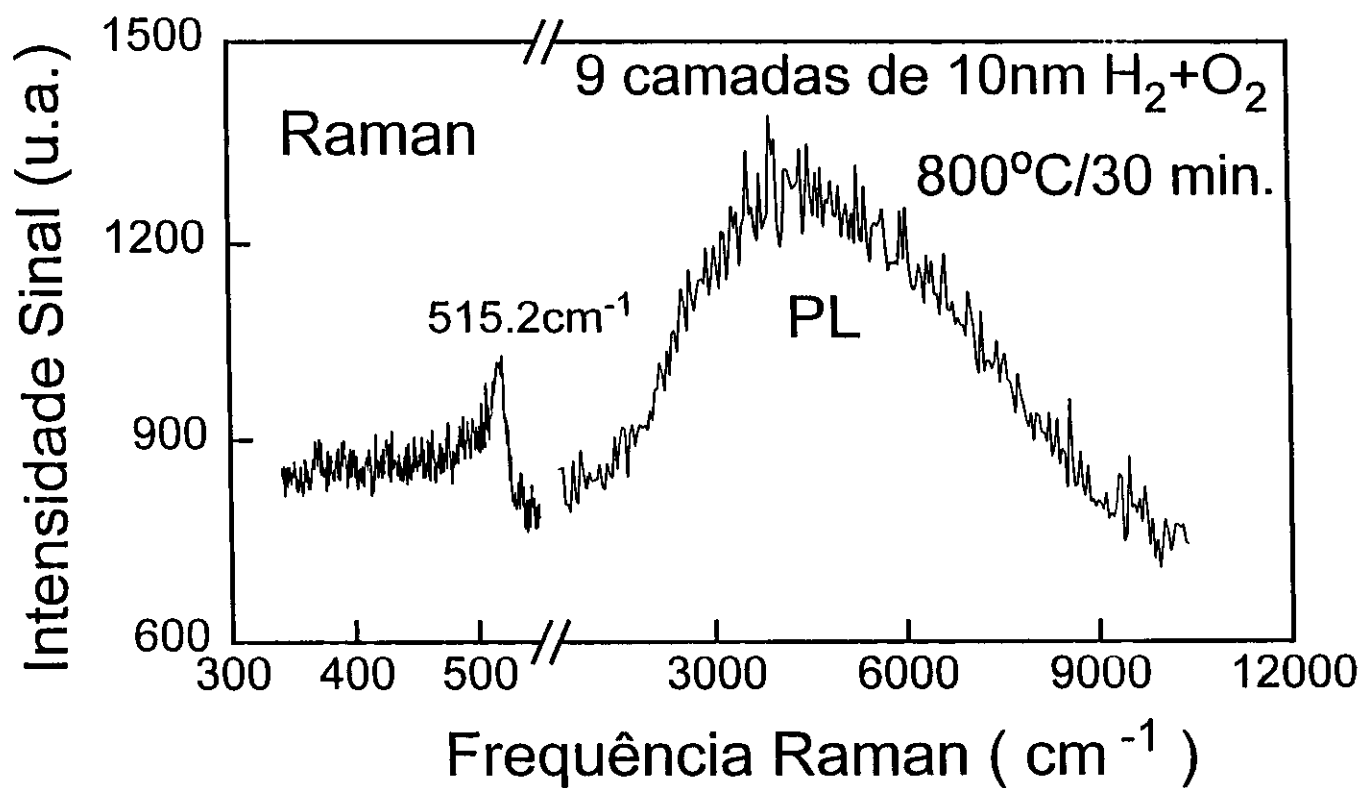


Figura 4.14 - ER e PL de uma Si-IAG (H₂+O₂) com 9 camadas de 10 nm, também submetida à TT de 800°C por meia hora.

A Fig. 4.14 mostra o ER e PL de uma Si-IAG (H_2+O_2) com 9 camadas de 10 nm, também submetida à TT de $800^\circ C$ por meia hora. O espectro Raman novamente apresenta características da existência de nanopartículas de silício (pico em 515.2 cm^{-1}) em uma matriz amorfa, acompanhado da produção de uma forte luminescência, como pode ser notada se comparada à intensidade do pico Raman. Na Fig. 4.15 é mostrada novamente o espectro de PL da amostra anterior, onde podemos notar a existência de dois picos (Lorentzianas) em aproximadamente 2.2 eV e 1.9 eV. Vale a pena notar que a amostra com quatro camadas de 18 nm, com praticamente mesma espessura total, apresentou somente um pico também em 2.24 eV (Fig. 4.12), porém de menor intensidade. Isto é um indício de que o aumento do número de camadas proporcionou o aumento do número de nanopartículas, e conseqüentemente, o aumento da eficiência luminosa.

Como fora discutido no item 4.2.3-b, podemos avaliar o tamanho da partícula em função do deslocamento do pico Raman em relação ao seu valor para c-Si. A Fig. 4.7 é redesenhada aqui (Fig. 4.16) onde o círculo representa a frequência Raman calculada para para um "cluster" de silício com 64 átomos [30]. O quadrado representa as frequências Raman *versus* tamanhos de partícula, medidas por "high resolution TEM" (microscopia de transmissão de elétrons de alta resolução) [28], observadas em amostras de Si poroso. Os dados de TEM para o silício poroso caem na faixa entre as curvas $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ da Fig. 4.16. Estamos cientes da diferença entre o tamanho da partícula dada por Raman e por TEM [28]. Para Si "bulk", $L \rightarrow \infty$, os únicos fônons envolvidos no ER estão localizados na região central da zona de Brillouin. Com a redução do tamanho da partícula, a conservação do momento rege o envolvimento de fônons com vetor de onda maiores, levando a um deslocamento (para valores menores) do pico Raman. Assim, o L obtido via

Espalhamento Raman pode não ser o verdadeiro tamanho físico da partícula, visto que o caminho livre médio finito do sistema elétron-fônon é o que determina o q dos fônons envolvidos. Por esta razão, o tamanho determinado por TEM pode não concordar com àquele do espalhamento Raman. Assim, o menor dos dois valores, tamanho real ou o caminho livre médio do elétron-fônon, dita o ER. Esta afirmação também é válida na fotoluminescência em sistemas com confinamento quântico. Com isto em mente, nós estimamos pela Fig. 4.16, que o tamanho relevante das partículas para as estruturas de multicamadas Si-IAG que mostram luminescência, ficam na faixa de 3 nm.

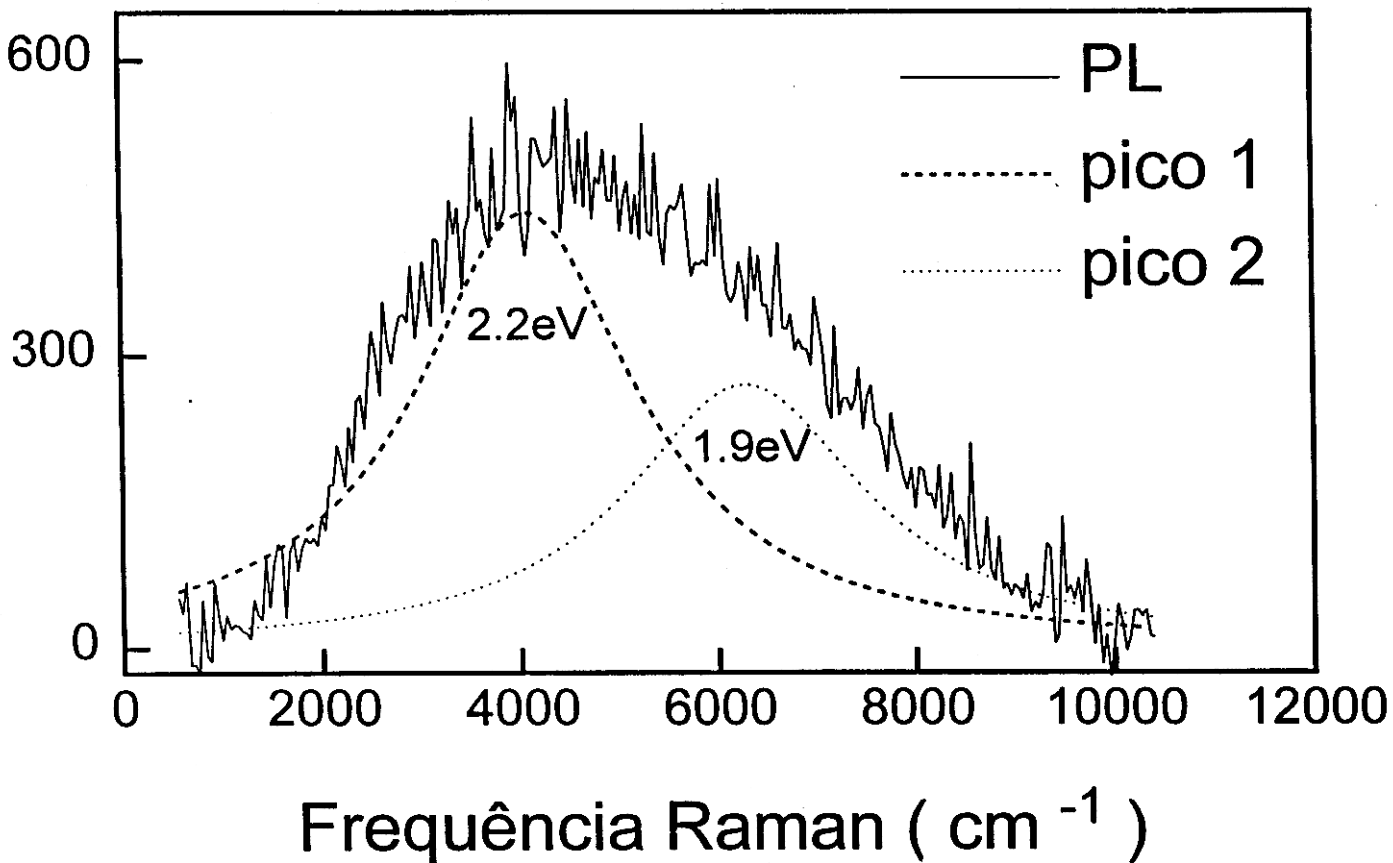


Figura 4.15 - O espectro PL da amostra Si-IAG (H_2+O_2) com 9 períodos de 10 nm é mostrada novamente, onde podemos notar a existência de dois picos (Lorentzianas) em 2.2 eV e 1.9 eV.

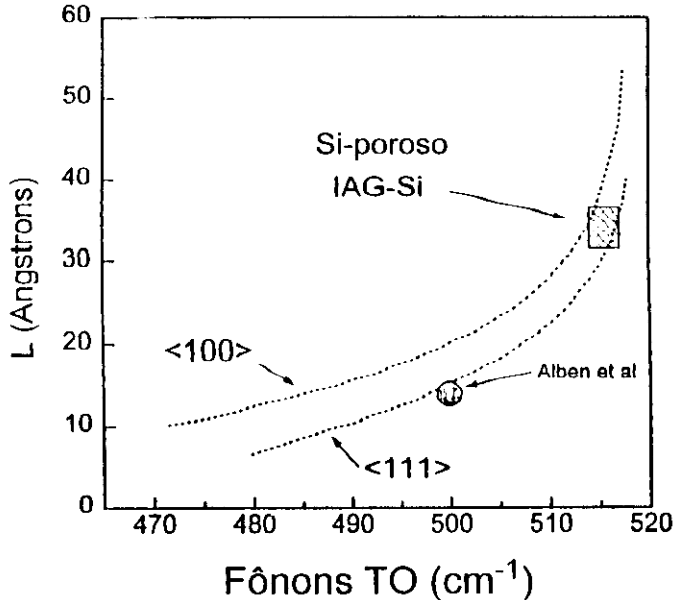


Figura 4.16 - A Fig. 7 é redesenhada aqui mostrando, a frequência Raman calculada para para um "cluster" de silício com 64 átomos [30] (círculo), e frequências Raman *versus* tamanhos de partícula, amostras de P-Si [28].

Segundo o modelo de Richter et al. , nossas partículas teriam dimensões menores que 1 nm, como mostrado pela Fig. 4.17. Já fora observado que a tendência do modelo de Richter é correta, mas os cálculos do tamanho dos nanocristais obtidos são consistentemente mais baixos em 20 Å [31].

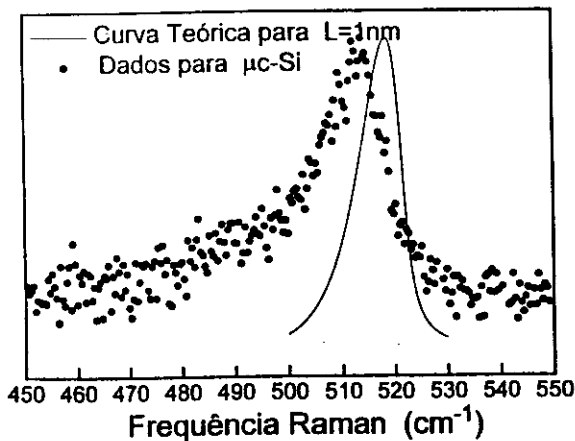


Figura 4.17 - Comparação entre a curva teórica, segundo o modelo de Richter et al. , e o ER de uma Si-IAG. Por esse modelo, nossas partículas teriam dimensões menores que 1 nm.

O uso do modelo de Campbell e Fauchet, para o caso de uma esfera e fator de localização do tipo Gaussiana, para obter o tamanho da partícula do ER, resultam essencialmente nos mesmos valores mostrados obtidos pelo modelo de Tsu et al.

Richter et al. consideraram que a função de localização, $W(r)$, seria igual a $1/e$ no contorno do nanocristal. Neste trabalho, nós utilizamos uma função de localização Gaussiana com uma condição de contorno mais rígida (maior localização). Neste caso, a função de localização nos limites do nanocristal seria :

$$W(L) = \exp(-4\pi^2) ,$$

e que parece explicar melhor os dados experimentais [24,31]. A Fig. 4.18 mostra o resultado deste cálculo, onde temos o valor do tamanho dos nanocristais *versus* a posição do pico do Si no espectro Raman.

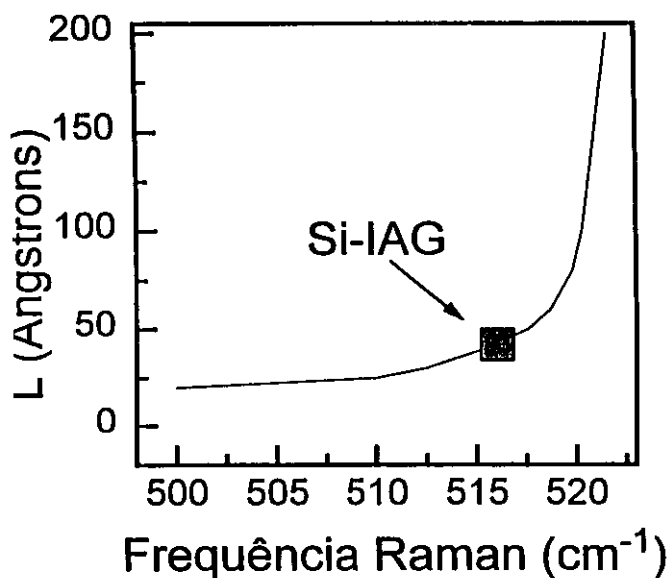


Figura 4.18 - Gráfico tamanho das partículas (L) *versus* posição do pico Raman do Si, onde utilizamos uma função de localização Gaussiana igual a $\exp(-4\pi^2)$ no contorno do nanocristal.

Nós também medimos o espalhamento Raman do V-SiO₂ (quartzo vítreo) e de "wafers" de Si oxidado (100-200 nm de espessura de óxido), com o objetivo de determinar o papel do oxigênio em nossas amostras. Resultados indicaram que o SiO₂ presente em nossas amostras está abaixo do limite de detecção nos nossos dados de Raman. Sabendo então que o oxigênio adsorvido nas interfaces não deveria ser suficiente para mostrar qualquer contribuição de óxidos no Raman, o experimento assegurou que não ocorreu uma formação de óxidos significativa durante o "annealing" à alta temperatura.

Figura 4.19 mostra a fotoluminescência para diferentes amostras com 9 períodos de Si-IAG (O₂+H₂) tendo d=10 nm, com diferentes tratamentos térmicos, e uma onde houve somente exposição ao O₂ nas interfaces. A amostra com O₂ e H₂ e TT de 800°C / 30min mostrou uma luminescência bem mais intensa. A amostra com apenas exposição de oxigênio nas interfaces demonstra uma fotoluminescência bem menos intensa do que as também expostas ao hidrogênio. Assim, parece que a apassivação com hidrogênio é importante no que diz respeito à intensa fotoluminescência. Esta dedução é consistente com o papel conhecido do hidrogênio na apassivação de "dangling bonds". Na Fig. 4.19, as duas curvas mais intensas (sólida e tracejada) são da mesma amostra, porém em diferentes pontos, a primeira (mais intensa) na região central da amostra, enquanto que a última próxima da borda. Medidas de espessura mostraram um desvio de 10 % entre a parte central definido por um círculo de 2 cm e a parte das bordas (capítulo 2). O tamanho do feixe de laser usado nas medidas Raman e PL era de aproximadamente 1mm.

O espectro PL mostrado na Fig. 4.20, da Si-IAG com 9 períodos de (O₂+H₂), d=10 nm e TT de 800°C / 30min, é relativamente uniforme na região central da amostra. Para oferecer uma estimativa da intensidade da luminescência observada, a linha Raman do silício foi incluída na mesma

escala. Novamente está nítido a existência de dois picos de PL em 2.2 eV e 1.9 eV no espectro desta amostra.

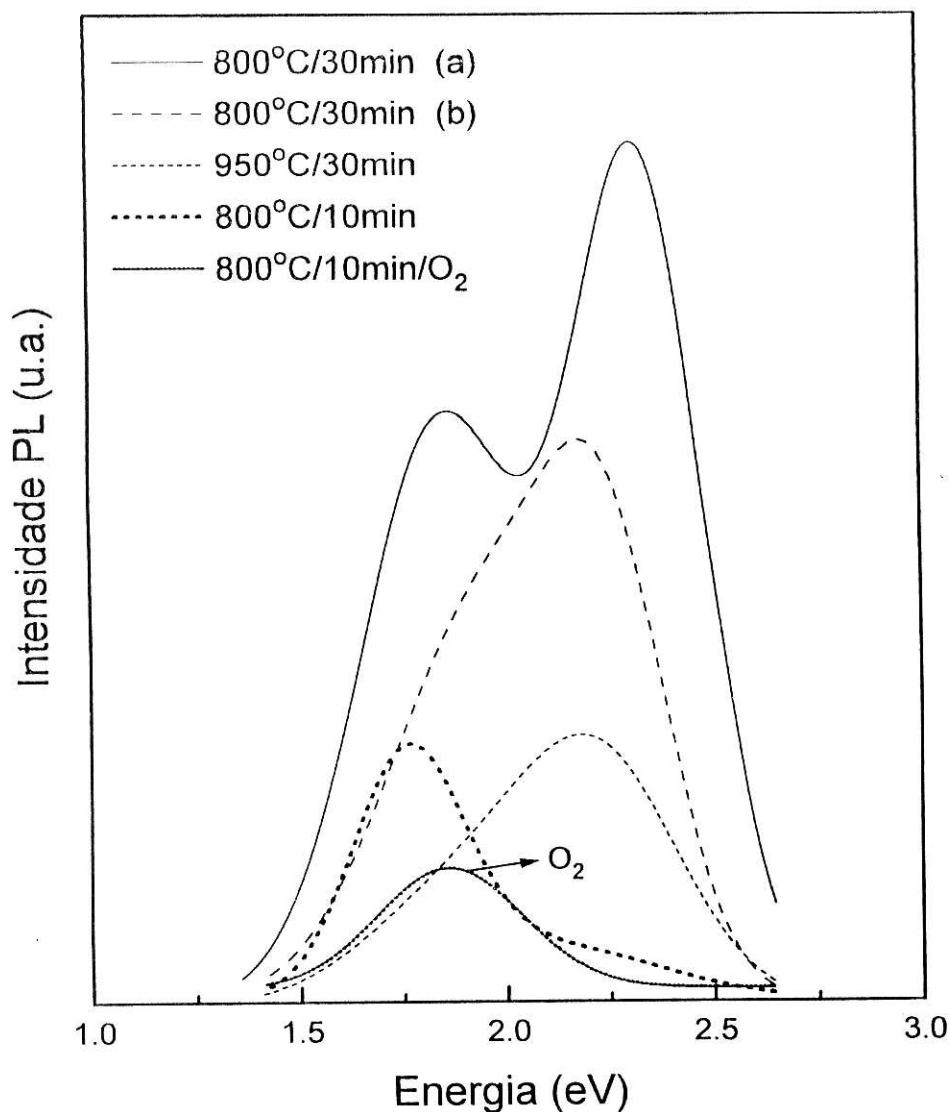


Figura 4.19 - Fotoluminescência para diferentes amostras com 9 períodos de Si/AlGaIn (O₂+H₂), tendo d=10 nm, com diferentes tratamentos térmicos, e uma onde somente o O₂ foi utilizado. As duas curvas mais intensas (sólida e tracejada) são da mesma amostra, mas em diferentes pontos.

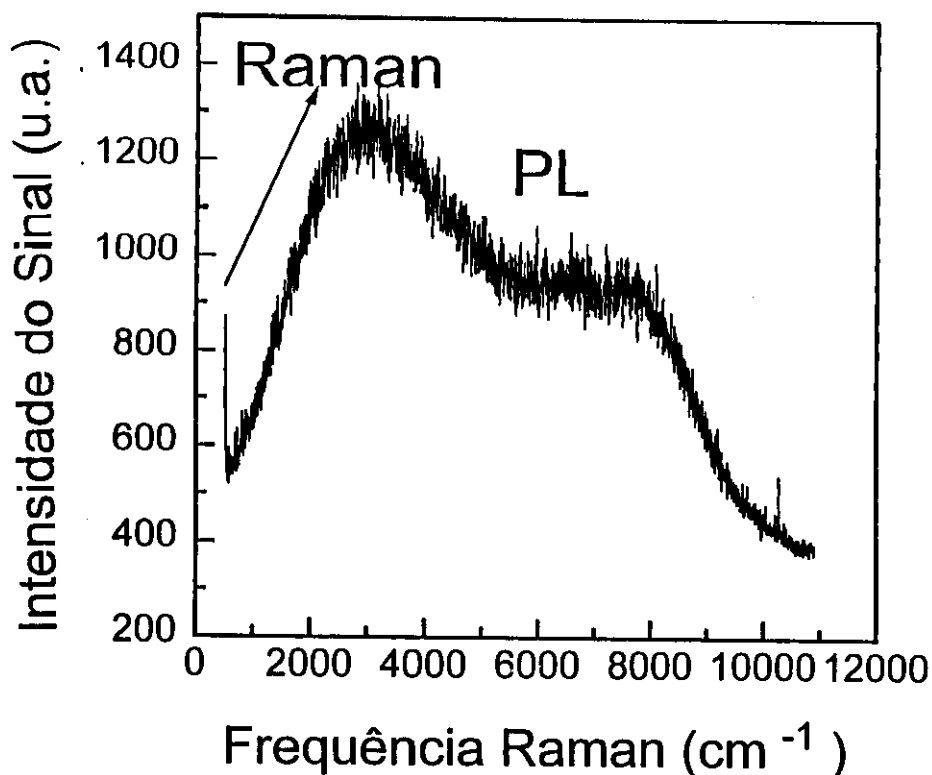


Figura 4.20 - O espectro PL na região central da amostra de 9 períodos de 10 nm com TT de 800°C / 30min. Para oferecer uma estimativa da intensidade da luminescência observada, a linha Raman do silício foi incluída na mesma escala.

Na tabela IV.I abaixo mostramos os deslocamentos do pico Raman (Δ) em relação ao c-Si (522cm^{-1}), e os valores da energia dos picos de PL, apresentados pelas amostras Si-*LAG* com 9 períodos e $d=10$ nm, com (#29) ou sem a exposição ao hidrogênio (#28) nas interfaces, submetidas aos diferentes tratamentos térmicos. Todas as curvas apresentam picos Raman do Si deslocados para valores mais baixos em relação ao do c-Si (522 cm^{-1}), com deslocamentos variando de 5.8 a 6.8 cm^{-1} . Vemos que em todas as amostras onde houve adsorção de H_2 (#29), existe a presença de dois picos de PL.

(denominados (a) e (b)), ao contrário das amostras sem o H₂ na interface (#28), onde somente um pico foi observado.

Tabela IV.1 - Valores dos deslocamentos do pico Raman (Δ) e energia dos picos de fotoluminescência.

	800°C / 10min	800°C / 30min	950°C / 30min
#28 9 camadas 100Å/O₂	$\Delta = -6.2 \text{ cm}^{-1}$ 1.89 eV	$\Delta = -6.8 \text{ cm}^{-1}$ 1.74 eV	$\Delta = -6.8 \text{ cm}^{-1}$ 1.87 eV
#29 9 camadas 100Å/O₂/ H₂	$\Delta = -5.8 \text{ cm}^{-1}$ (a) 2.18 eV (b) 1.77 eV	$\Delta = -6.0 \text{ cm}^{-1}$ (a) 2.20 eV (b) 1.90 eV	$\Delta = -6.8 \text{ cm}^{-1}$ (a) 2.22 eV (b) 1.90 eV

O aparecimento de um pico de PL de energia mais alta com o uso da exposição ao H₂ nas interfaces, também foi observado para o caso da amostra Si-IAG (O₂+H₂) mostrada na Fig. 4.12, que apresentou um pico de PL em 2.24 eV. Uma outra amostra, com mesma espessura de camadas (d=180 Å) e onde somente o O₂ foi exposto na interface, apresentou apenas um pico em 1.79 eV.

As Fig. 4.21 e 4.22 mostram os espectros Raman das amostras #28 e #29, respectivamente, nas condições de TT da tabela acima. Foi feita a deconvolução da curva do espectro Raman em duas Lorentzianas, uma mais larga representando a parte amorfa (com área sob a curva = **a**), e outra mais estreita relativa à parte cristalina (com área = **c**). Com isso, foi possível estimar a porção de silício cristalino presente em cada amostra, calculando a razão

entre as áreas das Lorentzianas : $c/(c+a)$. Podemos notar que o TT a 800°C por 30 min produziu, nas duas amostras, uma maior cristalização do a-Si.

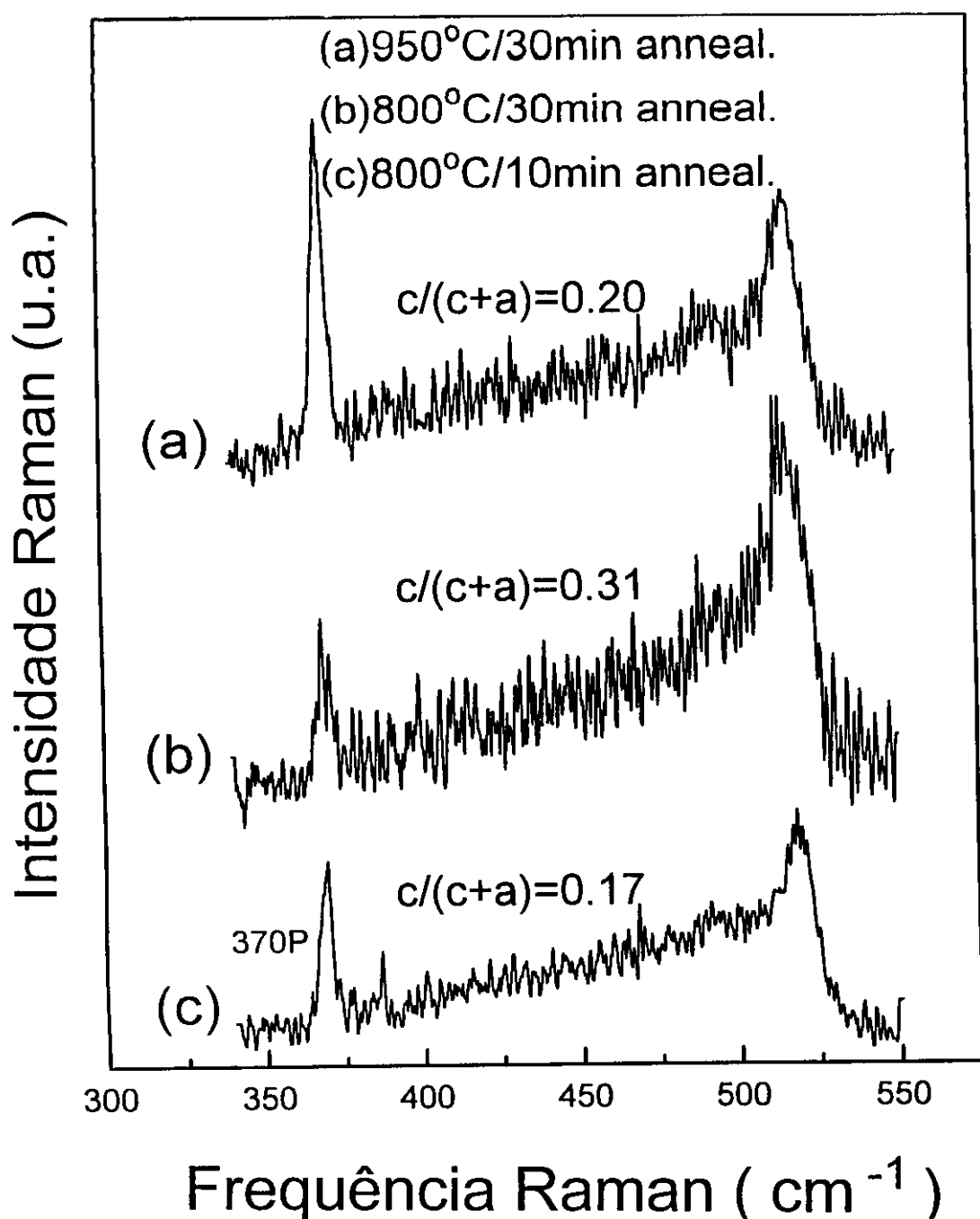


Figura 4.21 - Espectros Raman da amostra #28 (9 camadas de 10 nm), onde somente O_2 foi adsorvido nas interfaces, para diferentes TT: (a) 950°C / 30min, (b) 800°C / 30min e (c) 800°C / 10min.

Intensidade Raman (u.a.)

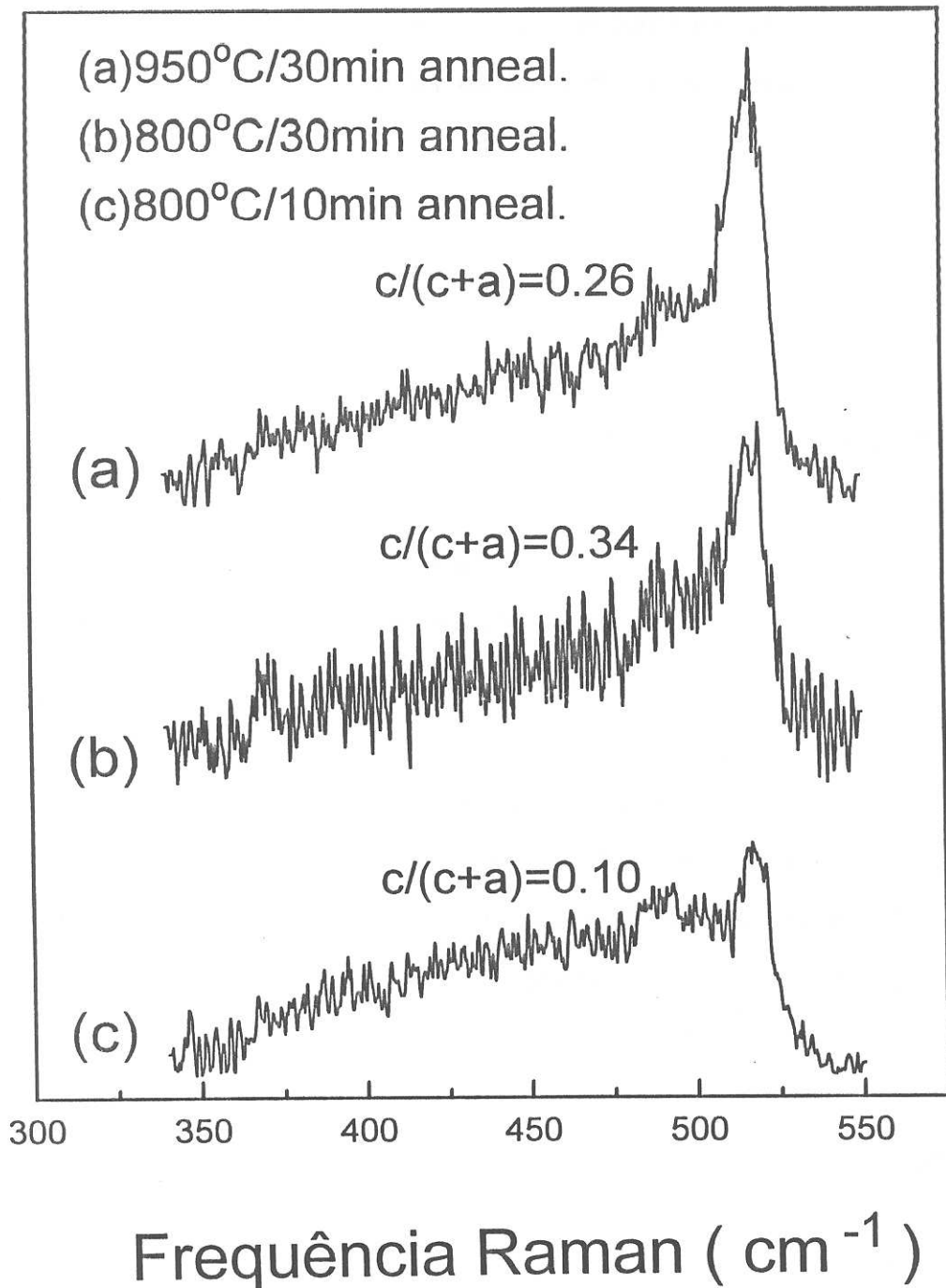


Figura 4.22 - Espectros Raman das amostras #29, onde foram adsorvidos O_2 e H_2 nas interfaces, para os mesmos tipos de TT da Fig. 4.19.

Ao contrário da PL, onde a eficiência de luminescência depende criticamente de armadilhas ("trappings") e vidas-médias ("life times") em geral, a seção de choque Raman para todos os tipos de Si são bem similares em intensidade. Até o alargamento, devido aos defeitos de cristalinidade, não afeta significativamente a intensidade integrada, desde que o espalhamento Rayleigh é mantido a um mínimo. Já que a intensidade da PL depende do volume de excitação, a intensidade de luminescência normalizada para o sinal Raman (**PL/R**) serve como um fator de comparação, sem levar em conta os efeitos de volume. Nós calculamos a área sob as curvas Raman e PL das Si-IAG, e obtivemos PL/R fazendo-se a razão entre a área da curva PL e a área sob o espectro Raman de uma mesma amostra.

A tabela IV.11 abaixo mostra os valores calculados de PL/R para amostras #28 e #29, submetidas aos diferentes tratamentos térmicos. Para os casos onde tem-se dois picos, foi calculado um fator PL/R para cada pico em separado. Notamos que o H₂ colaborou para o aumento da intensidade da fotoluminescência para todos os TT. Na amostra #28 vemos que o aumento da temperatura do TT reduz a eficiência luminosa das Si-IAG. A amostra #29 com TT de 800°C por 30min, apresentou uma eficiência bem melhor que qualquer das outras, indicando claramente a importância do hidrogênio neste processo. A observação da série #29 como um todo mostra também que um TT acima de 800°C pode levar à desorção do hidrogênio e, conseqüentemente, à redução da intensidade da PL.

Tabela IV.II - Eficiência Luminosa (PL/R).

	800°C / 10min	800°C / 30min	950°C / 30min
#28 9 camadas 100Å/O₂	30.1	17.4	7.0
#29 9 camadas 100Å/O₂/ H₂	(a) 5.5 (b) 34.5	(a) 110.0 (b) 71.3	(a) 37.2 (b) 27.1

Usando o fator PL/R como comparação, a luminescência observada nas Si-IAG é considerada ser bem forte comparada com a de silício poroso. Na verdade, comparando com a amostra de silício poroso mais intenso, a luminescência observada nas Si-IAG é menos intensa por um fator entre oito e dez. Porém, foi recentemente mostrado que as amostras de Si poroso que apresentam luminescência mais intensa, deve-se ao fato de existir uma maior contribuição de efeitos de superfícies [32]. Enquanto que aquelas amostras de silício poroso levemente atacadas quimicamente, apresentam resultados que correlacionam bem com o ER, resumidamente representando efeitos de confinamento quântico [32]. E, comparando estas amostras de silício poroso levemente atacadas com as de Si-IAG, nós concluímos que nossas amostras possuem PL de intensidade comparável [33(a)].

Absorção Ótica :

Foram também realizadas medidas de absorção ótica na seqüência de amostras #29, cujos resultados de Raman e PL foram resumidos nas tabelas IV.I e IV.II. Foi utilizada uma lâmpada de Hg e um monocromador ISA, o HR-

320, e observada a intensidade da luz transmitida em função de $h\nu$ entre 1.6 eV até 2.7 eV.

A Fig. 4.23 mostra o espectros de absorção ótica para a Si-IAG (O_2+H_2) composta por 9 camadas de 10 nm, medidos antes (Fig. 23a) e após o TT de $800^\circ C$ por 30min (Fig. 23b). Os graficos mostram $(\alpha \cdot t \cdot h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ na região próxima ao gap indireto do Si, sendo que α é o coeficiente de absorção ótica e t é a espessura total das multicamadas. A contribuição do substrato de quartzo já fora extraída. A Fig.23a também contém uma extrapolação prevista para o caso de medidas de absorção ótica em camadas de a-Si, que apresentam a borda de absorção em torno de 1.7 eV [14].

Vamos considerar que as duas monocamadas mais externas de uma esfera de c-Si com 33 nm de diâmetro (~ 300 átomos), sejam o que chamamos de superfície do nanocristal. Na realidade, estes átomos da superfície constituem cerca de 60 % do número total de átomos que compõe a partícula de Si. Podemos dizer que estes átomos seriam responsáveis pela contribuição superficial e que os demais átomos do "caroço" (40 %) estariam relacionados ao comportamento tipo c-Si deste nanocristal, no que diz respeito às propriedades óticas. Na Fig. 23b nós representamos a contribuição do "caroço" por uma linha pontilhada conectando o ponto 1.7 eV, no eixo-x, até o ponto que corresponde a 40 % do valor de $(\alpha \cdot t \cdot h\nu)^{1/2}$, para $h\nu=2.5$ eV. Também estamos supondo que acima de 2.6 eV, α é dominado pelo comportamento do c-Si. A contribuição de superfície resultante (em linha mais grossa) apresenta um pico em 2.2 eV, coincidindo com o pico de energia mais alta encontrado em nossas medidas PL. Isto nos induz a conectar este pico com os átomos de superfície dos nanocristais. Esta afirmação é reforçada pelo fato de nós não observarmos esta componente de energia mais alta nas medidas PL realizadas em amostras Si-IAG, nas quais o hidrogênio não foi empregado como espécie adsorvida nas

interfaces. Também, tem sido observado que a degradação da PL em P-Si está relacionada à formação de centros de recombinação associados com os "dangling bonds" do Si [33(b)]. Vale a pena lembrar que nós observamos um aumento na intensidade da PL nas super-redes Si-IAG onde o H₂ foi empregado.

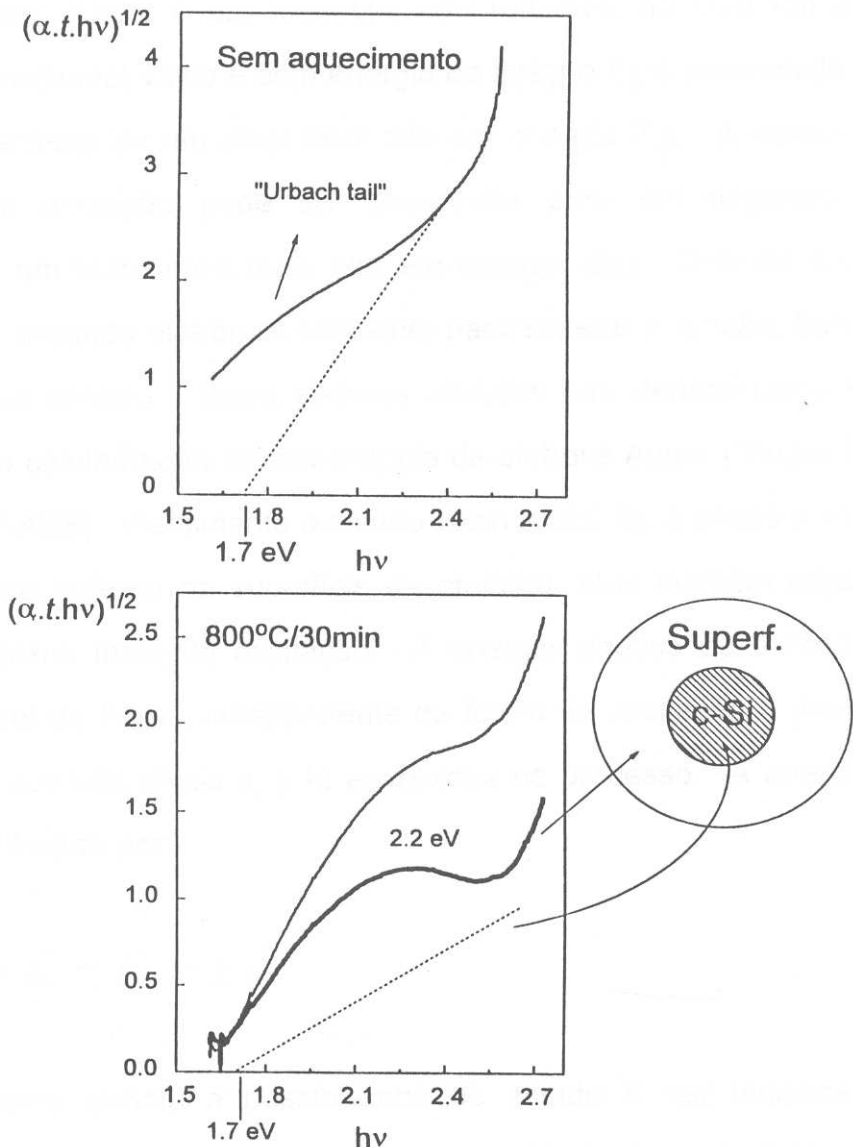


Figura 4.23 - $\alpha.t.h\nu$ versus a energia dos fótons, onde α é o coeficiente de absorção e t é a espessura total do filme, para a amostra #29 (a) antes e (b) após TT de 800°C / 30min.

4.4.2 - Caracterizações Estruturais.

4.4.2-a - Caracterização por "Auger Depth Profiling".

A emissão Auger é um processo não radiativo, no qual um nível de caroço (nível profundo) vazio e com energia de ligação E_i , é preenchido por um elétron i proveniente de um nível mais alto em energia (E_j). A energia que é liberada nesta transição pode ser transferida para um segundo elétron localizado em um outro nível mais alto em energia (E_k). Quando a energia, cinética deste segundo elétron, é suficiente para superar a função, trabalho do sólido, ele será emitido. Estes elétrons emitidos são denominados elétrons Auger que são coletados na espectroscopia de elétrons Auger ("Auger Electron Spectroscopy"-AES). Geralmente o estado vazio inicial, E_i , é criado por elétrons energéticos que incidem na superfície da amostra, mas também raios X são empregados como fonte de excitação. A energia cinética do elétron Auger, relativa ao nível de Fermi, independente da forma de excitação e depende só das energias dos três níveis (i, j, k) envolvidos no processo. A energia deste elétron Auger é dada por:

$$E_{ijk} = E_i - E_j - E_k^*$$

onde o asterisco denota a possibilidade do estado **K** ser modificado pela presença do buraco no estado **j** (o átomo está duplamente ionizado). O conjunto de energias **ijk** corresponde à impressão digital de um elemento, e as intensidades das diferentes transições determinam as concentrações relativas

dos elementos presentes. A sensibilidade superficial de um espectro Auger depende do valor de E_{ijk} , e é geralmente em torno de 5 a 15 Å.

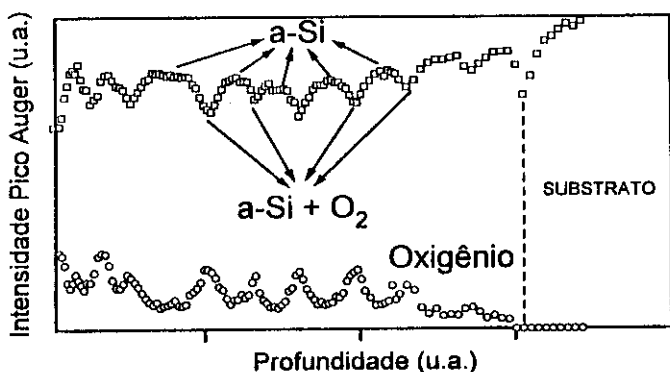
A utilização do AES para obtenção de perfis em profundidade, tem sido muito empregada na investigação da composição e da qualidade das interfaces em heteroestruturas semicondutoras [34,35].

Perfilamento em profundidade por espectroscopia de elétrons Auger ("Auger Depth Profiling") é utilizado aqui para estudar a estrutura da super-rede Si-IAG. Isto é feito em se associando AES com a erosão iônica, permitindo a obtenção da composição atômica da estrutura em função da profundidade. A análise foi feita utilizando um sistema Varian comercial com um analisador do tipo espelho cilíndrico ("single-pass cylindrical mirror analyzer"-CMA) operando no modo-derivada de primeira ordem (5V de modulação). Um canhão de elétrons convencional foi usado como a fonte excitadora com um feixe de 3000eV, uma intensidade de 1.5 μ A com aproximadamente 50 μ m de diâmetro. Durante a erosão iônica, a câmara foi preenchida com argônio de alta pureza até uma pressão de 4×10^{-5} Torr.

O feixe de íons foi utilizado a uma energia de 500eV, com um ângulo de incidência de 10° relativo à superfície da amostra e varrendo uma área de cerca de 5mm x 5mm, resultando em uma densidade de corrente de 0.94 μ A/cm². A baixa energia e o pequeno ângulo de incidência foram escolhidos para minimizar os efeitos da erosão iônica, que podem influenciar na resolução em profundidade desta técnica [35, 36]. As intensidades pico-a-pico das transições Auger do silício (LMM) e do oxigênio (KLL) foram monitoradas.

Os gráficos de perfil em profundidade foram obtidos em se alternado a erosão iônica com a análise Auger, para garantir que a superfície analisada em cada ponto dentro da amostra, fosse idêntica para os dois elementos envolvidos.

A Fig. 4.24 mostra o perfil em profundidade da amostra Si-IAG com 9 períodos de Si/IAG (O_2+H_2) tendo $d=10$ nm, antes e depois do TT de $800^\circ C / 30$ min. Podemos notar perfeitamente a periodicidade da estrutura antes do TT, com o oxigênio acumulado nas interfaces entre as camadas de a-Si. Após o TT, notamos a interdifusão do O_2 dentro da estrutura para formar a matriz de SiO_2 que cerca os nanocristais.



Com $800^\circ C / 30$ min anneal.

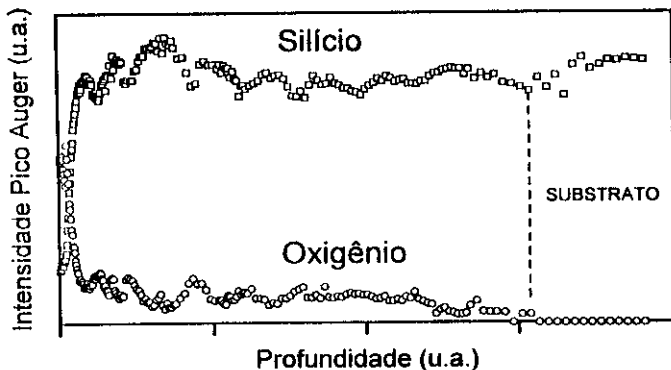


Figura 4.24 - Perfil em profundidade da amostra Si-IAG com 9 períodos de Si/IAG (O_2+H_2) tendo $d=10$ nm, antes e depois do TT de $800^\circ C / 30$ min.

O estudo da forma e da posição dos picos Auger pode nos dar informações de caráter estrutural e químico do átomo ionizado. Visto que as transições envolvem níveis de caroço de cada elemento e estes por sua vez,

podem ser influenciados pelo ambiente químico, causando deslocamentos nas posições dos picos Auger.

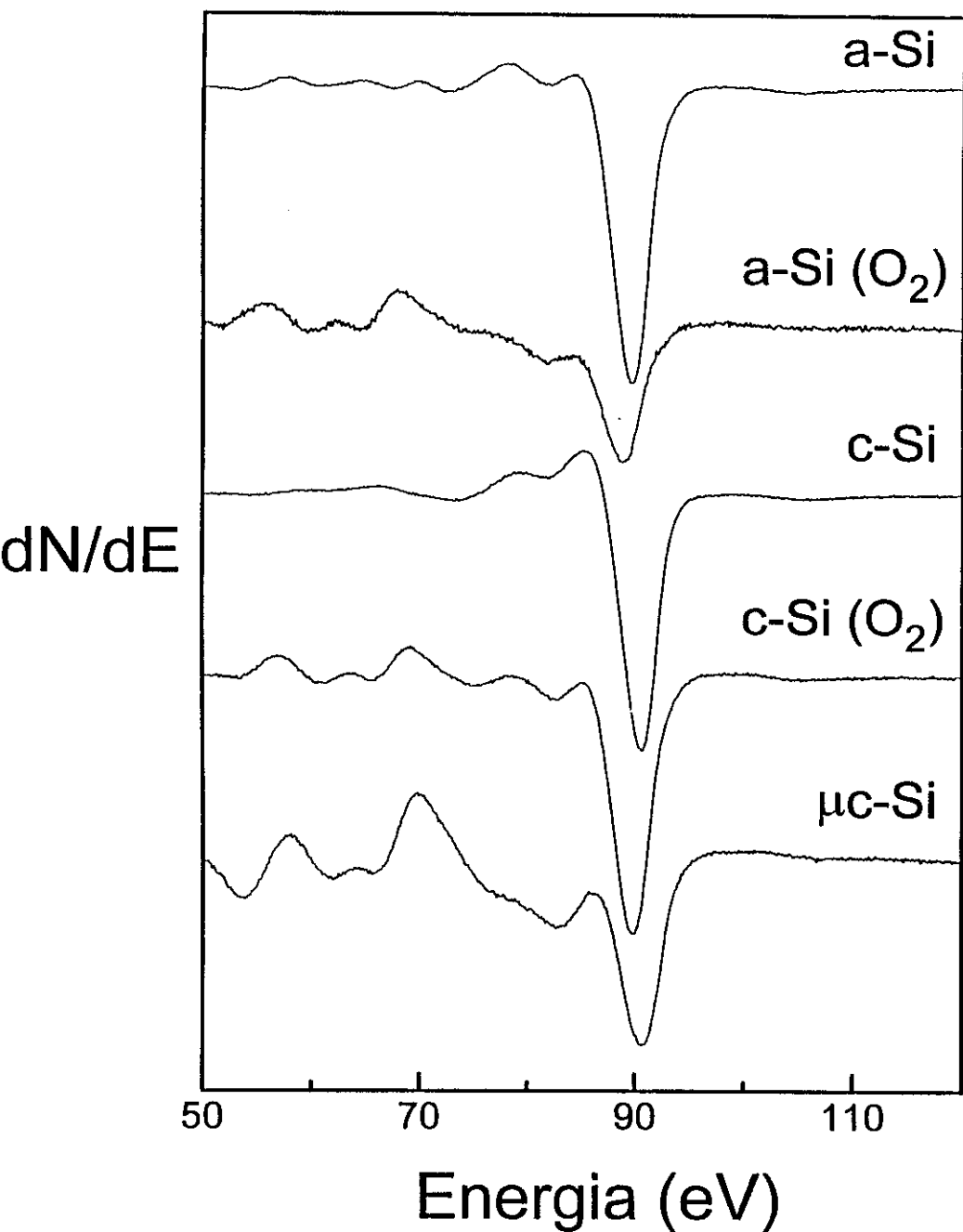


Figura 4.25 - Espectros Auger do pico do Si (LMM) em diferentes amostras de silício: a-Si, a-Si exposto, a oxigênio c-Si c-Si com óxido nativo.

Na Fig. 4.25, mostramos os espectros Auger do pico do Si (LMM) em diferentes amostras de silício: a-Si, a-Si exposto, a oxigênio c-Si c-Si com óxido nativo. Todos os espectros foram obtidos sob as mesmas condições de excitação que os perfis em profundidade mostrados anteriormente, porém neste caso, a voltagem de modulação do Lock -in foi de 1 V, obtendo-se picos com resolução mais alta. Notamos que existem diferenças na forma do pico, como também na sua energia, dependendo do tipo de amostra. Por último, é mostrado o espectro Auger de uma amostra com $\mu\text{c-Si}$ preparada nas mesmas condições que as amostras de Si-IAG, ou seja, após ser depositada em UHV, uma fina camada de a-Si é submetida a um TT em forno convencional sob atmosfera de oxigênio, a uma temperatura de 800°C por 30min. O espectro possui características na forma que se assemelham à amostra de a-Si oxidado, apresentando por outro lado o pico principal deslocado na posição do c-Si. Isto concorda com nosso modelo em que nas amostras de Si-IAG são constituídas de partículas cristalinas de Si envoltas numa matriz de silício amorfo oxidado (talvez a-SiO₂).

4.4.2-b - Caracterização por "Atomic Force Microscopy" e "High Resolution Transmission Electron Microscopy".

Foram feitas algumas análises utilizando a Microscopia de Força Atômica (AFM) para avaliar a variação da morfologia das amostras de Si-IAG quando depositadas em diferentes substratos [41].

Figura 4.26 mostra uma seqüência de imagens AFM de uma amostra Si-IAG (H₂+O₂) de nove períodos de 10 nm, (b) depositada sobre silício, (c) outra sobre dióxido de silício, correspondendo a uma área de 20 μm x 20 μm . Uma outra imagem de um substrato de Si cristalino é mostrada como referência na Fig. 4.26a. Na Fig. 4.26d é mostrado uma imagem AFM de uma amostra do

mesmo tipo porém depositada sobre quartzo. Nota-se uma influência muito grande do tipo do substrato, na morfologia superficial das super-redes, que merece futura investigação mais detalhada.

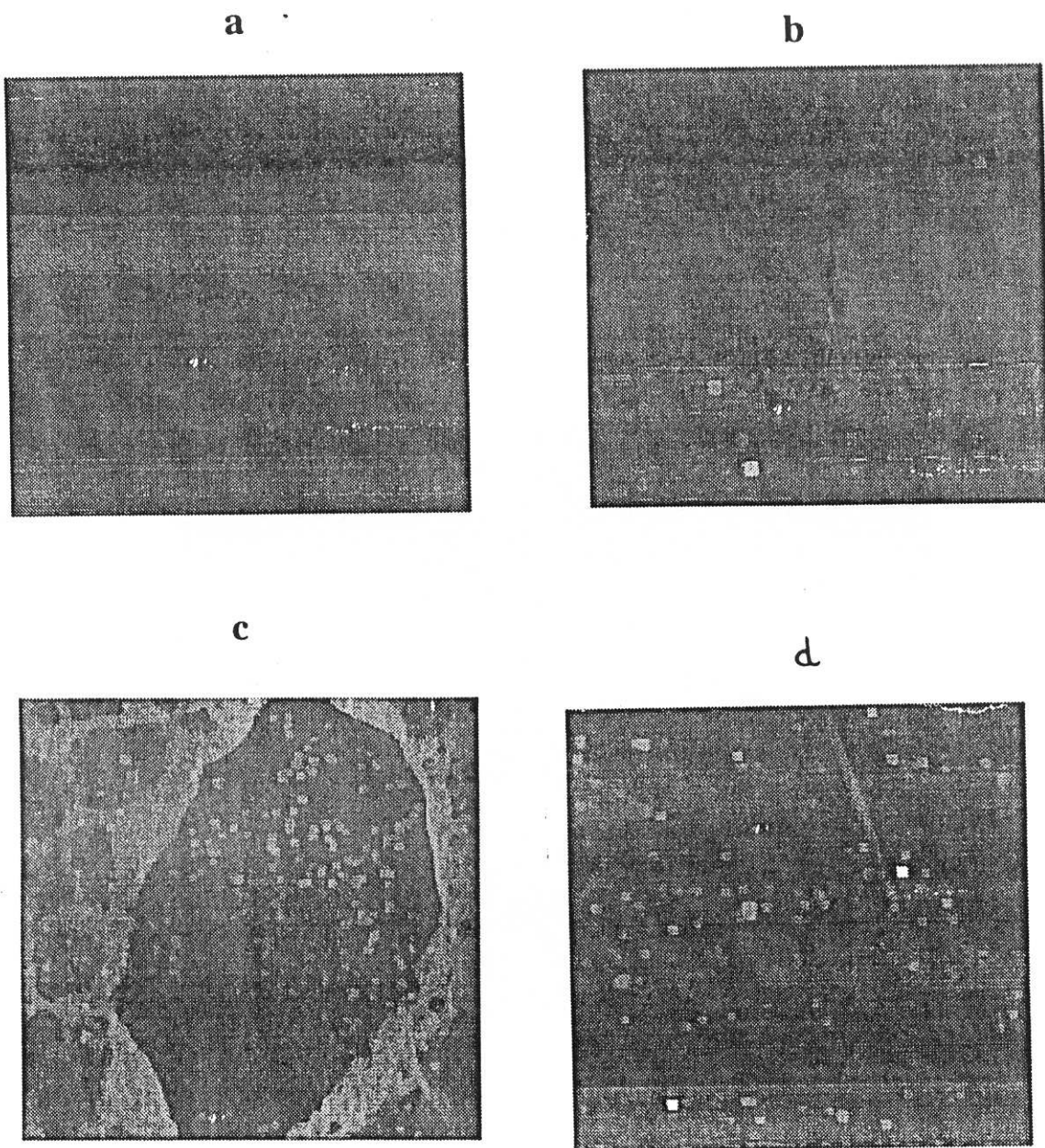


Figura 4.26 - Imagens AFM de (a) substrato de Si. Amostra 9 períodos 10 nm Si-IAG (H_2+O_2) crescida (b) sobre Si, (c) sobre SiO_2 e (d) sobre quartzo.

A Fig. 4.27 mostra a seção transversal de uma Si-IAG com 9 camadas de 10 nm depositada num wafer de Si, obtida por TEM ("Transmission Electron Microscopy"). Podemos notar que as partículas de Si estão distribuídas em camadas e possuem um tamanho médio de 5 - 10nm, praticamente o dobro do tamanho determinado pelas medidas em Raman. Isto não nos surpreende visto que o TEM favorece a observação de partículas maiores devido as características intrínsecas desta técnica. Já o ER favorece a observação de partículas menores, ou seja, o tamanho determinado pelo caminho livre médio do sistema elétron-fônon (ver item 4.4.1).

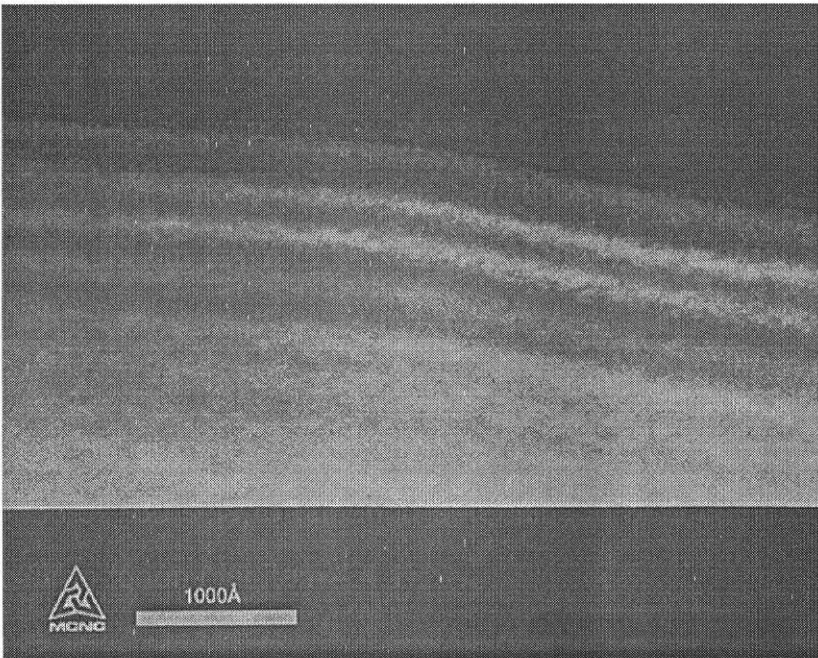


Figura 4.27 - Imagem da seção transversal de uma Si-IAG com 9 camadas de 10 nm obtida por TEM de alta resolução. Nota-se a presença de partículas de Si com 5 - 10 nm de diâmetro.

4.5 - Discussões e Conclusões.

A fim de estipularmos estrutura precisa das super-redes Si-IAG, nós devemos listar o que conhecemos:

1 - Estudo anterior indicou que o tamanho da partícula cristalina permanece grande com TT "in situ" [12].

2 - Si-IAG compostas de camadas de espessuras mais espessas (por exemplo, $d=45$ nm) não apresentam PL.

3 - Medidas de TEM demonstraram que após o TT, existe a formação de nanopartículas de Si distribuídas em camadas.

Desde que camadas espessas previnem uma maior difusão das espécies gasosas adsorvidas para o seu interior, é razoável supor que as condições acima eliminaram a possibilidade do aparecimento de pequenas partículas nas Si-IAG com valores grandes de d . Nós observamos que estas amostras apresentaram espectros Raman com posição dos picos muito próximos aos valores para o c-Si.

PL em dióxido de silício [37], e sub-óxidos [38] tem sido observados. A razão principal pela qual descartamos esta possibilidade com fonte da PL das Si-IAG, é devido à grande energia de fótons excitadores requeridos. Nossa energia de excitação é de 2.7 eV, bem inferior à necessária para foto-excitar os óxidos [38]. Recentemente PL a 1.9 eV foi observado nos chamados "non-bridging oxygen hole centers" [39], entretanto novamente a energia de excitação do laser de XeCl usado era de 4eV, bem acima dos 2.7 eV do laser usado neste trabalho. Essencialmente, não temos um número suficiente de átomos de oxigênio para fornecer a intensidade de PL observada, como foi dito

anteriormente, é altamente improvável que a adsorção de oxigênio na interface entre duas deposições consecutivas de silício pode ser maior do que duas monocamadas. A observação na literatura de PL em a-Si:H formado por decomposição de plasma de SiH_4 [40], não representaria uma possibilidade de ser um mecanismo viável para os fenômenos observados nas Si-IAG, visto que não foi detectada nenhuma luminescência nas amostras antes desubmetidas ao TT.

Nossas medidas de absorção ótica indicam que existe a contribuição dos átomos mais externos (de "superfície") dos nanocristais na luminescência observada. Esta contribuição se reflete no aparecimento de um pico na PL de energia 2.2 eV.

Destas observações podemos afirmar, com grande dose de certeza, que a fotoluminescência observada nas nossas amostras vem de uma associação dos efeitos do confinamento quântico nas nanopartículas de silício, presentes nas Si-IAG, com os estados de superfície.

4.6 - Referências.

1. L.T.Canham, Appl.Phys.Lett. **57**, 1046-1048 (1990)
2. V. Lehmann, U. Gösele, Appl. Phys. Lett. **58**, 856-858 (1991)
3. D. Babic and R. Tsu, to be published
4. R. Tsu, H. Shen and M. Dutta, Appl. Phys. Lett. **60**, 112-114 (1992)
5. S.M. Prokes, J.A. Freitas and P.C. Searson, Appl. Phys. Lett. **60**, 3295-3297 (1992)
6. Y. Kanamitsu, Phys. Rev. B **49**, 16845-16848 (1994)
7. L. Esaki and R. Tsu, IBM J. of Res. and Dev. **14**, 61-65 (1970)
8. J.W. Matthews and A.E. Blakeslee, J. Crys. Growth **32**, 265-273 (1976)
9. G.C. Osburn, J. Appl. Phys. Lett. **57**, 1586-1589 (1982)
10. R. Tsu, Nature **364**, 19 (1993)
11. (a) R. Tsu, J.Morais and A.Bowhill in *Porous Silicon*, Eds. Z.C.Feng and R.Tsu (World Scientific 1994) P. 443-448 ; (b) R.Tsu, J.Morais and A.Bowhill, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Vol. **358**, 825-832 (1995)
12. R.Tsu, J.G.Hernandes, S.S.Chao and D.Martin, Appl. Phys. Lett. **48**, 647-649 (1986)
13. por exemplo, C.Kittel em *Introdução à Física do Estado Sólido* (John Willey and Sons), 5ª edição, página 105
14. R.Tsu, *Disordered Semiconductors*, p.479, eds. Kastner, Thomas and Ovshinsky (Plenum Publishing Corp., 1987)
15. R.Tsu, SPIE vol **276**, 78 (1981)
16. W.Hayes, R.Loudon em *Scattering of Light by Crystals* (John Wiley and Sons, 1978)
17. R.Tsu, Solar Cells **21**, 19 (1987)
18. R.Loudon, Adv. Phys. **13**, 423 (1964)

19. R.Loudon, Adv. Phys. Soc. Lon. **82** (393), 218 (1963)
20. D.J.Gardner, P.R.Graves, *Practical Raman Spectroscopy*, Springer-Verlag.
21. J.A.Koningstein, *Introduction to The Theory of Raman Effect*, D.Reidel Publishing company, Dordrecht, Holland
22. H.Richter, Z.P.Wang and L.Ley, Solid State Comm. **39**, 625-629 (1981)
23. R.Tsu, S.S.Chao, M.Izu, S.R.Ovshinsky, G.J.Jan and F.H.Pollak, Journal de Physique C4 No 10, **42**, 269-272 (1981)
24. I.H.Campbell and P.M.Fauchet, Solid State Comm. **58**, 739 (1986)
25. G.Dolling, in *Elastic Scattering of Neutrons*, Proc. Symp. Chalk River **2**, 37-42 (1972)
26. R. Tsu, in *Defects in Semiconductors*, Eds Narayan and Tan (North Holland, Inc. 1981) P. 445-449
27. F.H.Pollak and R.Tsu, Proc.SPIE **452**, 26-42 (1984)
28. J.G.Hernandes, G.H.Azarbayejani, R.Tsu and F.H.Pollak, Appl. Phys.Lett. **47**, 1350-1352 (1985)
29. M.W.Cole et al, Appl.Phys.Lett **60**, 2800-2802 (1992)
30. R.Alben, D.Weaire, J.E.Smith and M.H.Brodsky, Phys Rev.B **11**, 2271-2296 (1975)
31. k.k.Tiong, P.M.Amirharaj, F.H.Pollak and D.E.Aspnes, Appl.Phys. Lett. **44**, 122 (1984)
32. D.Zhang, R.M.Kolbas, P.D.Milewski, D.J.Lichtenwalner, A.L.Kingon and J.M.Zavada, to appear in Appl.Phys.Lett.
33. **(a)** A.A.Filiou, M.S. Thesis, University of North Carolina, Charlotte, NC (1994); **(b)** V.A.Joshkin, M.N.Naidenkov, V.N.Pavlenko, A.V.Kvit and S.R.Oktyabrsky, Phys.Rev.B **52**, 12102 (1995)

34. J.Morais, A.M.Machado, M.A.Sacilotti and R.Landers, *Appl.Surf.Sci.* **44**, 161-164 (1990)
35. (a) J.Morais, Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, SP (1991) ; (b) J.Morais, T.Fazan and R.Landers, *Appl.Surf.Sci.* **72**, 171-174 (1993)
36. J.Morais, T.Fazan and R.Landers, *Phisica Status Solidi (a)* **141**, K19 (1994)
37. J.H.Stathis and M.A.Kastner, *Phys.Rev.B* **35**, 2972 (1987)
38. P.M.Fauchet, in *Porous Silicon*, Eds. Z.C.Feng and R.Tsu (World Scientific 1994) P. 449-465
39. A.Anedda et al., *J.Appl. Phys.* **74** 6993 (1993)
40. R.A.Street and D.K.Biegelsen, *Solid State Comm.* **33**, 1159-1162 (1980)
41. R.Tsu, A.A.Filios, J.Morais and P.Russell, Trabalho apresentado na MRS-Spring Meeting, San Francisco (1995)

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi desenvolvido um novo tipo de estrutura semicondutora baseada em silício, a qual denominamos "Silicon-Interface Adsorbed Gas Superlattices" (Si-IAG).

Para isso houve a necessidade da construção de um sistema de deposição em UHV, com características versáteis, que permitia desde um crescimento controlado de camadas de a-Si, bem como o emprego da exposição das superfícies recém evaporadas à determinados gases. Foi mostrada a possibilidade de se obter nanopartículas de silício à partir de um processo de recristalização/oxidação do Si-amorfo. Este processo foi empregado inicialmente na fabricação de diodos de tunelamento ressonante de silício. As características destes diodos evidenciaram os efeitos de confinamento quântico nas partículas de silício, comprovadas por medidas de espalhamento Raman, e pela obtenção da emissão de luz no visível pelas Si-IAG. A luminescência obtida é de intensidade comparável àquela obtida em amostras de Si-poroso, aparecendo também na mesma região do espectro (entre 1.8 eV e 2.2 eV).

O objetivo do trabalho de mostrar a viabilidade de se produzir dispositivos baseados nos efeitos do confinamento quântico 3-D, utilizando técnicas de

fabricação compatíveis com as empregadas na produção de dispositivos MOS, foi certamente atingido. Bem como foi obtida uma melhor compreensão dos mecanismos de emissão de luz no visível nas partículas nanoscópicas de silício. Evidenciamos que, no nosso tipo de estrutura, os efeitos do confinamento quântico estão efetivamente relacionados com a observação da luminescência. Esta relação tem sido cada vez mais fortalecida também em trabalhos recentes de estudos de PL em P-Si [1]. Também observamos a contribuição dos átomos mais externos (de "superfície") dos nanocristais na luminescência observada. Esta contribuição se reflete no aparecimento do pico de PL em 2.2 eV.

Vale a pena apontar que, no caso de aplicação do silício poroso na monolitização dos dispositivos óticos e eletrônicos num mesmo "chip" de silício, acarretaria em dificuldades tecnológicas. Isto causado pela tentativa de adaptação do seu processo de fabricação ao que se é presentemente empregado na indústria. Enquanto que, no caso dos Si-IAG, utilizar-se-ia a já embasada tecnologia MOS para produção de dispositivos eletrônicos existentes, com pequenas adaptações.

A possibilidade de novas investigações desta estrutura é muito grande, e seria extremamente válido um estudo da influência do tratamento térmico feito *in situ*, e da temperatura do substrato durante a deposição, na luminescência obtida. Atualmente, uma continuidade deste trabalho vem sendo realizada, com a tentativa do crescimento epitaxial de heteroestruturas tensionadas, compostas de camadas muito finas (2 a 4 monocamadas) de dióxido de silício e de silício cristalino, via "Molecular Beam Epitaxy" (MBE), com relativo sucesso [2].

Não apenas existe a possibilidade da futura aplicação da fotoluminescência para fabricação de "displays", as Si-IAG devem proporcionar novas oportunidades para aplicações em dispositivos, incluindo na optoeletrônica não-linear.

5.1 - Referências.

1. V.A.Joshkin, M.N.Naidenkov, V.N.Pavlenko, A.V.Kvit and S.R.Oktyabrsky, Phys.Rev.B **52**, 12102 (1995)
2. R.Tsu, A.A.Filios, C.Lofgren, D.Cahill, J.Nostrand and C.G.Wang, a ser publicado na Solid State Electronics (1996)

APÊNDICE A

FABRICAÇÃO DOS DIODOS

DE TUNELAMENTO

RESSONANTE

Todo os procedimentos descritos abaixo foram realizados em Sala-limpa.

1 - Crescer camada de óxido de sacrifício.

- Desengraxar (limpar) "wafer" com uma série de quatro produtos: tricloroetileno (TCE), acetona (ACE), água deionizada (DI), e metanol (MET).

- Colocar no agitador ultrasônico por 2 minutos em cada uma das etapas. Secar completamente com nitrogênio (jato de gás) entre cada etapa. Enxaguar em água DI corrente por 2 minutos. Secar com jato de N_2 .

- Mergulhar em H_2SO_4 . Agitar no ultrasom por 2 minutos. Enxaguar em DI. Secar (com jato de N_2).

- Mergulhar em HF por 1 minuto. Use uma solução com 10% de HF em DI. Enxaguar em DI. Secar.

- Crescer camada de óxido. Usar forno à $1050^{\circ}C$ com fluxo de 4 litros/min de oxigênio de alta pureza por 90 minutos.

2 - Retirar camada de óxido.

- Mergulhar em solução HF com 25% HF em DI por 2 minutos. Enxaguar em DI. Secar.

3 - Crescer camada de óxido de 100nm.

- Colocar amostra em forno à 1050°C com fluxo de 4 litros/min de oxigênio de alta pureza por 90 minutos.

4 - Gravar janelas no óxido (fotografação).

- Usar "spinner" para cobrir superfície do "wafer" com photoresist (PR) 1813 (Shipley).

- Aquecer "wafer" à 100°C por 15 minutos para ativar PR.

- Expor "wafer" à primeira máscara por 10 seg, sob luz UV através da máscara #1.

- Revelar gravação em banho de revelador (Shipley microposit 354 developer) por 30 seg. Enxaguar em DI. Secar.

- Aquecer "wafer" por 10 minutos à 100°C para endurecer o resist.

5 - Remover óxido, deixando janelas abertas no óxido.

- Atacar com BOE por 2 minutos. Enxaguar em DI. Secar. Inspeccionar sob microscópio para ver a qualidade do ataque. Atacar novamente se for necessário.

- Remover photoresist. Agitar no ultrasom em banho ACE por 2 minutos.

Enxaguar em DI. Secar. Desengravar "wafer" . Secar. Secar em forno à 100°C por 10 minutos antes de carregar no sistema de deposição.

6 - Evaporar camada de silício. No caso deste trabalho usamos o sistema de deposição em UHV.

7 - Recristalização/oxidação (TT).

- Desengravar "wafer".

- Fazer TT em forno à 800°C com fluxo de 1 litro/min de oxigênio UHP e 3 litros/min de nitrogênio, por 30 minutos.

- Evaporar um filme de 2500Å de alumínio sobre o "wafer" para formação do contato superior.

9 - Gravar os contatos no alumínio.

- Usar "spinner" para cobrir superfície do "wafer" com primer P-20 (Shipley).

- Usar "spinner" para cobrir superfície do "wafer" com PR 1813 (Shipley).

- Aquecer "wafer" à 100°C por 15 minutos para ativar PR.

- Alinhar a máscara #2 com a gravação anterior.

- Expor "wafer" à primeira máscara por 10 seg, sob luz UV através da máscara #2.

- Revelar gravação em banho de revelador 354 (Shipley) por 30 seg. Enxaguar em DI. Secar.

- Checar resultado no microscópio.

- Aquecer "wafer" por 10 minutos à 100°C para endurecer o resist.

10 - Remover alumínio, deixando contatos formados.

- Atacar em PAE por 8 minutos. Enxaguar em DI. Secar.

- Checar sob microscópio. Atacar mais um tempo se o alumínio não foi suficientemente removido.

- Remover PR em banho de ACE usando o ultrassom. Enxaguar enquanto "wafer" ainda esta molhado com ACE.

- Desengravar "wafer". Enxaguar. Secar.

11 - Evaporação do contato inferior.

- Desbastar levemente a parte de trás do "wafer" com ponta de diamante.

- Enfregar um cotonete molhado com solução 25% HF até ficar limpo. Secar com papel de sala limpa. Secar com soprador de N₂
- Evaporar 2500Å de alumínio para formar o contato inferior.

APÊNDICE B

FABRICAÇÃO DAS SUPER-REDES DE Si-IAG

Todo os procedimentos descritos abaixo foram realizados em Sala-limpa.

1 - Preparação do substrato.

- Clivar substrato de tal forma a se acomodar no porta -substratos. Um quarto de um "wafer" de silício de 3 polegadas, ou uma lâmina quadrada de quartzo com 1 polegada de lado foram os tipos de substratos utilizados neste trabalho.
- Desengraxar substrato (como no ítem 1 do apêndice A)

2 - Abrir sistema.

- Após desligada a bomba turbo (a criogênica era mantida funcionando isolada por válvula gaveta), ventilar o sistema com N₂.
- Remover flange superior com porta-substratos.
- Fixar substrato no bloco de molibidênio.
- Recolocar flange no sistema.

3 - Bombeamento.

- Ligar bomba turbo por 4 horas chegando à uma pressão na câmara de 10⁻⁷ Torr.
- Fazer o "baking out" do sistema por 8 horas.

- Após sistema esfriar (4 horas do final do "baking") permitir o fluxo de água gelada (5 °C) através dos tubos de cobre que envolvem a câmara. Este resfriamento ajudará na redução da pressão na câmara.
- Degasar o filamento do medidor de pressão ("ion gauge"), o filamento de aquecimento do substrato e a fonte de silício (passando corrente por alguns minutos).
- Aguardar pressão alcançar pressão base de 2×10^{-10} Torr.

4 - Crescimento.

- Para estabelecer temperatura do substrato (T_s):
- Conectar LN₂ ao porta-substratos.
- Permitir passagem de corrente no filamento de aquecimento do substrato.
- Regular o fluxo de LN₂ e a corrente do filamento para que T_s permaneça entre 30°C e 40°C. Acionar o controle automático da temperatura.
- Aquecer a fonte de silício permitindo passagem de corrente pelo suporte de tântalo, em seis etapas até que a taxa de crescimento (medida pelo cristal oscilador) chegue à 1.2 Å/s.
- Abrir válvula gaveta que isola bomba criogênica (pressão da câmara de 5×10^{-7} Torr).
- Abrir e fechar o "shutter" para obter a espessura de filme desejada.
- Desligar corrente na fonte de Si.
- Desligar corrente de filamento e LN₂ observando T_s .
- Fechar válvula gaveta da bomba criogênica.
- Após 20 minutos o sistema estará com pressão em 10^{-9} Torr.

5 - Exposição aos gases.

- Abrir válvula para introdução de oxigênio no sistema até alcançar 1×10^{-6} Torr.

- Permanecer nesta pressão por alguns minutos (~ 5min).
- Fechar válvula do oxigênio.
- Esperar até pressão voltar à pressão base.
- Abrir válvula que permita a introdução do gás H₂/He na câmara até que a pressão seja 5×10^{-6} Torr.
- Permanecer nesta pressão por alguns minutos (~ 10min).
- Fechar válvula do hidrogênio.
- Esperar até pressão voltar à pressão base.

6 - Crescimento de nova camada de a-Si.

- Repetir item 4 e 5 anteriores até o número desejado de camadas.

7 - Abrir sistema retirar/substituir substrato.

APÊNDICE C

POÇO QUADRADO INFINITO

TRI-DIMENSIONAL

O potencial para um cubo de lado l é do tipo :

$$V(x) = \begin{cases} |V_o|, V_o \rightarrow \infty & \text{fora do cubo, } |x| > l, |y| > l, |z| > l \\ \text{zero} & \text{dentro do cubo, } |x| < l, |y| < l, |z| < l \end{cases}$$

Fora do cubo a função de onda é nula : $\Psi = 0$.

Dentro do cubo, $\Psi(xyz)$ satisfaz a equação de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi = E\Psi ,$$

cuja solução pode ser dada por:

$$\Psi(xyz) = A \frac{\sin}{\cos}(k_1 x) \frac{\sin}{\cos}(k_2 y) \frac{\sin}{\cos}(k_3 z) .$$

A continuidade da função de onda nas faces do cubo exige que, por exemplo, para $x=\pm l$ e para quaisquer outros valores de y e z , ψ se anule. Isso implica que $k_1 l = n_1(\pi/2)$, com $n_1=1, 2, 3\dots$. Usamos a função seno quando n_1 é par, e cosseno quando n_1 é ímpar. Resultam os autovalores de energia :

$$E(n_1 n_2 n_3) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ml^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \text{ onde } (n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, 4\dots)$$