

EFEITOS DA IRRADIAÇÃO IÔNICA EM NANOCRISTAIS DE Ge OBTIDOS POR IMPLANTAÇÃO A QUENTE

NORNBERG, Franciele¹; SIAS, Uilson Schwantz^{2,3}; BREGOLIN, Felipe Lipp³

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-Rio-Grandense Campus Pelotas, Curso de Engenharia Elétrica, bolsista PIBITI-CNPq, francielefnornberg@gmail.com; ²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-Rio-Grandense Campus Pelotas, Coordenadoria de Física, uilson@pelotas.ifsul.edu.br, ³Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física.

1 INTRODUÇÃO

Os primeiros relatos de experimentos usando a técnica de implantação iônica para produzir nanoestruturas de Si e Ge datam do início da década de 1990 [1-3] decorrendo em um grande número de publicações em função dos promissores resultados obtidos com vistas nas possíveis aplicações em optoeletrônica e fotônica, conforme observado no artigo de revisão de Rebohle et al. [4]. Geralmente, a fotoluminescência (PL) de nanocristais de Ge são obtidos por implantação iônica, a temperatura ambiente, em matriz de SiO₂ seguido de um recozimento a alta temperatura [4,5].

Neste trabalho investigamos o efeito de um processo de irradiação iônica na emissão bem como na estrutura de nanocristais (NCs) de Ge produzidos por uma nova abordagem experimental, onde os substratos foram mantidos aquecidos durante o processo de implantação iônica. A técnica de implantação a quente (*hot implantation*) já foi empregada com sucesso para o sistema de nanocristais de Si implantados em matrizes de SiO₂, apresentando ganhos significativos na intensidade da PL, como reportado por Sias et al. [6,7].

A natureza das bandas de emissão do sistema em estudo é bem conhecido, sendo atribuído a defeitos radiativos de interface NCs de Ge / matriz, mais especificamente, centros neutros de vacâncias de oxigênio (NOV), do tipo $\equiv \text{Ge} - \text{Ge} \equiv$ e/ou $\equiv \text{Ge} - \text{Si} \equiv$. Esses defeitos são gerados por deficiência local de oxigênio e incorporação de Ge na matriz de SiO₂ em torno dos nanocristais [2, 4, 5, 8].

A técnica de implantação a quente trouxe um aumento de três vezes no rendimento de PL quando comparado a amostras implantadas a RT. Pelas análises de TEM mostramos que os NCs obtidos por implantação a quente tem um diâmetro menor (~3,0 nm) quando comparado a nanocristais obtidos por implantação a RT (~3,6 nm). Visto que a relação superfície/volume é maior para NCs menores, então temos mais átomos de Ge contribuindo para criação de centros NOV na interface NCs/matriz, e conseqüentemente gerando um maior rendimento de PL

2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

Filmes de SiO₂ de 320 nm de espessura, crescidos termicamente sobre substratos de Si<100>, foram implantados com íons de Ge. Durante a implantação a temperatura do substrato foi mantida constante (desde RT até 600°C). A implantação foi realizada com uma energia constante de 120 kV e fluência de 1,2x10¹⁶ Ge/cm². Após a implantação as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 900°C por uma hora, a fim de nuclear e crescer as

nanopartículas. O recozimento foi realizado em atmosfera de N_2 usando um tubo de quartzo em forno convencional.

Neste experimento, amostras implantadas a quente com fluência de $1,2 \times 10^{16}$ Ge/cm², posteriormente recozidas a 900°C por 1 h, foram bombardeadas por um feixe de íons de Si⁺ com 2,0 MeV de energia (suficiente para irradiar toda espessura do filme), com fluências entre 2×10^{12} a 2×10^{15} Si/cm².

As medidas de PL foram realizadas a temperatura ambiente usando uma lâmpada de Xe monocromada em 240 nm (5,1 eV) como fonte de excitação. A emissão da amostra foi dispersa por um espectrômetro de 0,3 m e detectada por uma câmera CCD. A caracterização estrutural foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) usando um microscópio JEOL de 200 keV, tendo as amostras sido preparadas em corte transversal.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1a mostramos a evolução dos espectros de PL das amostras implantadas a 350 °C irradiadas com diferentes fluências. Em comparação com a amostra não irradiada pode-se observar que a intensidade da PL diminui com o aumento da fluência de irradiação. Para fluências maiores que 2×10^{14} Si/cm² a PL atinge a sua intensidade mínima, em torno de 12 % da PL original, com forma e intensidade similar ao espectro da amostra irradiada com 2×10^{15} Si/cm². Na Fig. 1b estão os espectros referentes à recuperação da intensidade de PL após um tratamento térmico adicional de 1 h a 900°C. A amostra não irradiada também foi submetida a este tratamento adicional resultando numa amostra recozida por 2 h. Como pode ser observado na Fig. 1b, quanto maior a fluência de irradiação aplicada à amostra, melhor foi a recuperação da intensidade de PL após o recozimento.

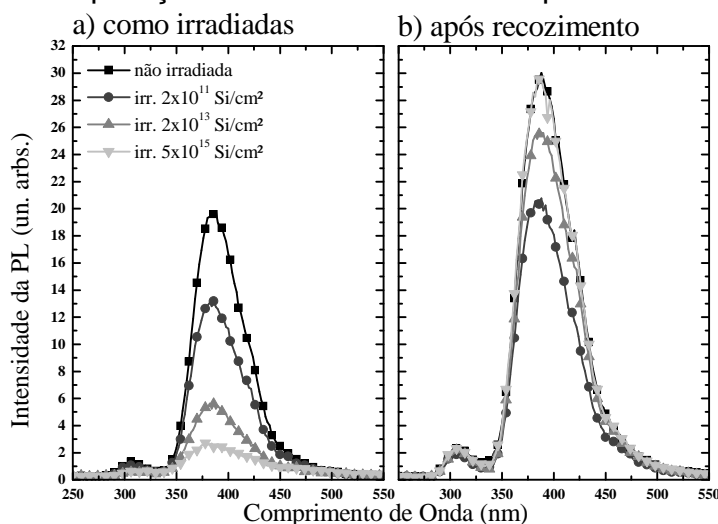


Figura 1: Espectros de PL de amostras implantadas a quente com fluência de $1,2 \times 10^{16}$ Ge/cm² e recozidas a 900 °C por 1h: a) Amostras irradiadas. b) Amostras irradiadas e posteriormente recozidas a 900 °C por 1h

É importante destacar que mesmo para altas fluências de irradiação foi constatado que há a sobrevivência de nanocristais, como evidenciado na micrografia de TEM em alta resolução (HRTEM) na Fig. 2.

Nas Figs. 3a e 3b mostramos os histogramas de tamanho dos NCs a partir de imagens TEM de amostras implantadas a RT e a quente que foram

irradiadas com fluência de 2×10^{15} Si/cm². Já os histogramas à esquerda representam os diâmetros das amostras após o tratamento térmico adicional a 900°C por 1h.

Comparando os resultados apresentados na Fig. 3, verifica-se que o diâmetro médio de ambas as amostras após a irradiação converge para o mesmo valor (~ 3,2 nm). Por outro lado, de acordo com os histogramas da direita podemos observar que o diâmetro final das amostras é semelhante ao do diâmetro das amostras sem irradiação (3,9 e 4,3 nm para amostras implantadas a quente e a RT, respectivamente), porém com tratamento inicial de 2 h. É importante mencionar que as amostras (implantadas a RT e a quente) sem irradiação com 2 h de tratamento inicial, quando submetidas ao bombardeamento iônico, apresentam um diâmetro médio em torno 3,2 nm, mostrando-se independente da temperatura de implantação.

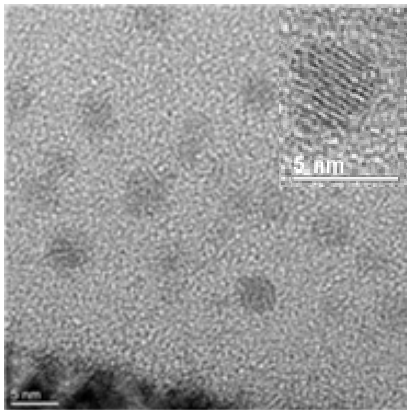


Figura 2: Imagem em alta resolução (HRTEM) mostrando NCs de Ge em matriz de SiO₂. Esta corresponde a uma amostra implantada a 350°C e irradiada com íons de Si⁺ acelerados a 2 MeV com fluência de 2×10^{15} Si/cm².

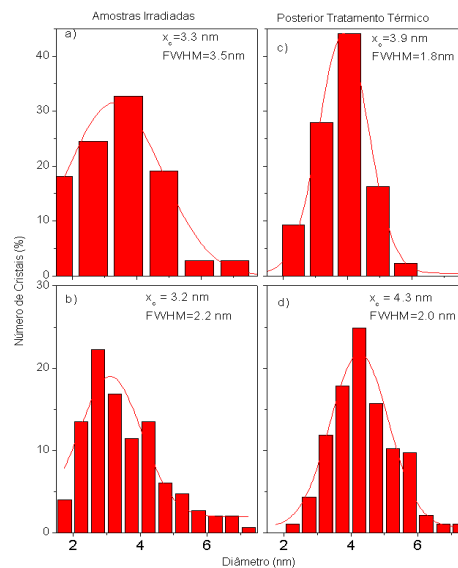


Figura 3: (à esquerda) Histogramas de tamanho a partir de micrografias de amostras implantadas: (a) a quente e (b) a RT, irradiadas com 2×10^{15} Si/cm². (à direita) Histogramas correspondentes às amostras com posterior tratamento térmico: (c) implantadas a quente e (d) implantadas a RT.

A tabela 1 resume os resultados referentes aos diâmetros das amostras irradiadas antes e depois do tratamento térmico, obtidos a partir de micrografias TEM. Uma característica importante é que a evolução do sistema com o tempo do posterior tratamento continua dependendo da temperatura de implantação, porque o diâmetro final é equivalente ao diâmetro das amostras (RT e a 350 °C) sem irradiação, mas tratadas termicamente por 2 h, como mostra a tabela abaixo.

Tabela 1: Histogramas de tamanho a partir de análises TEM.

Processos (sequência de produção)	Implantada a 350 °C \bar{d} (nm)	Implantada a RT \bar{d} (nm)
1h	3,0	3,6
1h + irradiação	3,3	3,2
1h + irradiação + 1 h	3,9	4,3
2h	3,9	4,3
2h + irradiação	3,3	3,3

4 CONCLUSÃO

Na Fig. 1 observamos que quanto menor a fluência de irradiação menos eficiente foi a recuperação da PL. Podemos explicar esta característica pelo efeito seletivo que há no bombardeamento iônico de nanopartículas. O efeito global de baixas fluências de irradiação é mais pronunciado em NCs menores que são a principal fonte de emissão de PL e têm uma relação superfície/volume maior que os NCs maiores. Esta afirmativa é baseada em um trabalho da literatura que utiliza uma combinação de simulação de dinâmica molecular (MD) e espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) para estudar a amorfização de NCs de Ge e Si incorporados em matrizes de SiO₂ amorfo por irradiação iônica, publicado por M. Backman et al.[9]. Neste trabalho mostramos que a suscetibilidade à amorfização diminui com o aumento do tamanho do nanocrystal. E em nosso caso, após o tratamento térmico adicional, os fragmentos dessas nanopartículas menores poderiam aglutinar, resultando num aumento no tamanho médio da distribuição global, o que iria diminuir a eficiência da PL. Por outro lado, para os NCs maiores um maior número de íons incidentes é necessário para uma fragmentação considerável deles, o que após o recozimento adicional permitiria a formação de NCs menores como resultado global e conseqüentemente um aumento na eficiência da PL.

Com as imagens de TEM, Fig. 3, mostramos que o diâmetro final dos NCs é praticamente o mesmo, independente da temperatura de implantação da amostra. Esta característica pode ser explicada devido ao fato de excesso de Ge ser o mesmo em ambas as amostras, independentemente da temperatura de implantação. Então quando o sistema é perturbado por uma alta fluência de íons de Si o sistema converge para uma configuração similar ao final da irradiação. Contudo a memória da distribuição de tamanhos é conservada uma vez que o diâmetro médio e a distribuição de tamanhos têm as mesmas características da amostra sem irradiação (RT e a 350 °C) quando submetida a um recozimento adicional de 1 h – ver Tab. 1. Isto pode ser atribuído ao fato de que o processo de irradiação apenas fragmenta as nanopartículas e não contribui com a redistribuição de Ge na matriz. A recuperação da PL está de acordo com a afirmação acima, pois, para as amostras irradiadas o rendimento da PL aumenta com o pós-tratamento térmico, alcançando o mesmo valor da amostra sem irradiação, recozida adicionalmente por uma hora.

O último ponto a salientar é que mesmo com fluências superiores a 2×10^{15} Si/cm² as imagens de TEM mostraram a sobrevivência de NCs (Fig. 2), o que está em desacordo com o que Djurabekova et al. publicaram em seu estudo comparativo entre Ge *bulk* e nanoestruturado, onde foi observada uma completa amorfização dos NCs com irradiação à energia de 5 MeV e fluência de 2×10^{13} Si/cm² à temperatura do nitrogênio líquido[10]. Acreditamos que esta discordância tenha ocorrido devido à temperatura em que ocorreu o processo de irradiação.

5 REFERÊNCIAS

- [1] T. Shimizu-Iwayama et al., J. Appl. Phys. 75, 7779 (1994).
- [2] L. Rebohle et al., Appl. Phys. Lett. 71, 2809 (1997).
- [3] K. V. Shcheglov et al., Appl. Phys. Lett. 66, 745 (1995).
- [4] L. Rebohle et al., App. Phys. B: Laser and Optics. 71, 131 (2000).
- [5] J. M. J. Lopez et al., J. Appl. Phys. 94, 6059, (2003) and references there in.
- [6] U. S. Sias et al., J. App. Phys. 95, 5053 (2004).
- [7] U. S. Sias et al., J. App. Phys. 98, 0341312 (2005).
- [8] Y.H. Ye et al., Appl. Phys. A 67, 213 (1998).
- [9] M. Backman et al., Phys Rev. B, 80, 144109 (2009).
- [10] F. Djurabekova et al., Nucl. Instrum. and Meth. B, 267, 1235 (2009).