

Summary of the thesis

Title: Advanced Si pad detector development and SrTiO₃ studies by emission channeling and hyperfine interaction experiments

Combining local probe and bulk property techniques, SrTiO₃ is studied regarding:

1. Annealing of implantation damage

Strontium titanate implanted with fluences below or above $\sim 10^{15}$ at/cm² was higher to 400-600°C, contrarily to what is reported.

While implanted SrTiO₃ with fluences below $\sim 10^{15}$ at/cm² significantly recovered from implantation damage after 900°C annealing, 1000-1250°C annealing in air was required otherwise. This may be due to the detected mosaic effect. Amorphization threshold is between 8×10^{14} and 1×10^{15} at/cm².

2. Point defects

PAC studies suggested that Ag⁺ and Cd²⁺ substitute at Ti-sites in SrTiO₃ and may form

Ag_{Ti}⁺ - vacancy and Cd_{Ti}²⁺ - vacancy defect complexes following 900°C annealing.

Nevertheless, Ag and Cd are characterized by different electric-field-gradients.

3. Lattice location of transition-metals

Lattice site location of Fe, Ag, Cd, Sn and Yb in SrTiO₃ was studied by EC experiments. All ions revealed to be amphoteric (except Fe). Iron ions highly substituted at Ti-sites if fluence above $\sim 10^{15}$ at/cm², otherwise they prefer occupying interstitial sites displaced 0.4Å from Ti-sites.

Thereby, Fe_{Ti}³⁺ possibly pairs with neighbouring V_O. An empirical model to predict the fraction of implanted ions with a certain ionic-radius at cation-sites was also derived from data. Transition-metals, with an ionic-radius below that of Cd²⁺ preferentially occupy Ti-sites, if equal, evenly distribute at both cation sites, otherwise, they prefer Sr-sites.

Magnetism

Hysteretic signature was found for 10at.% Fe-implanted SrTiO₃. Moments of 7.5 μ B and 6.8 μ B were measured at 10K and 100K. Consequently, a spin ferric state above 5/2 is predicted for Fe-diluted atoms. The ferromagnetism origin is still under debate but EC-results support long-ranged magnetic ordering mediated by polarons formed around Fe_{Ti}³⁺ – V_O pairs.

A new EC setup and low-noise self-triggering data-acquisition system was also developed and tested. The maximum count rate was 3kHz and the lower limit detection for X-rays was ~17.4keV. Electrons of 34.2keV were detected with ~27.5keV.

Keywords

Strontium Titanate

Ion implantation

Impurity lattice site location

Emission channeling

Position-sensitive detectors

Electron detection

Noise

Palavras-chave

Titanato de Estrôncio

Implantação iónica

Localização de impurezas em sítios da rede

Canalização por emissão

Detectors sensíveis à posição

Detecção de electrões

Ruído

Resumo da tese

Título: Desenvolvimento de detectores segmentados de Si e estudos de titanato de estrôncio por experiências de canalização por emissão e interações hiperfinas.

Nos últimos anos, materiais multifuncionais como as perovskites têm sido foco de uma investigação científica essencialmente baseada no estudo de novas propriedades físicas e desenvolvimento de novos dispositivos. Exemplo de destaque é sem dúvida o titanato de estrôncio (SrTiO_3), que apesar de antigo, tem revelado novas funcionalidades, nomeadamente no fabrico de dispositivos microelectrónicos, devido a exibir várias propriedades notáveis como a de hiato energético de ~ 3.2 eV e elevada constante dieléctrica (300) à temperatura ambiente. Recentemente, o SrTiO_3 foi crescido em Si segundo o plano cristalino (100), e utilizado em hetero-estruturas do tipo metal-óxido, nas quais se baseia a produção do transístor de efeito de campo (FET). Este é constituído por uma base dieléctrica de SrTiO_3 que se aplica na produção de memórias de acesso aleatório (do Inglês *Random Access Memory*, frequentemente abreviado para RAM) de alta densidade. O SrTiO_3 apresenta ainda interessantes propriedades eléctricas, ópticas e magnéticas que podem ser modificadas mediante a incorporação de dopantes (átomos-impureza) ou lacunas. Lacunas de oxigénio em SrTiO_3 induzem a emissão de luz azul através da recombinação de pares electrão-buraco à temperatura ambiente, o que encoraja a sua utilização em aplicações de optoelectrónica, nomeadamente na produção de gravadores de DVD de última geração cujo comprimento de onda de luz azul (430 nm) que utilizam, lhes confere capacidades de armazenamento de dados superiores. A incorporação de dopantes na matriz do material com preciso controlo da concentração, profundidade e perfil do dopante pode ser feita por implantação iónica. No entanto, esta tem sido efectivamente pouco aplicada em perovskites como o SrTiO_3 . Por conseguinte, este facto motivou os estudos experimentais apresentados nesta dissertação.

Mais concretamente, foram investigados os efeitos e o ambiente local de metais de transição implantados em SrTiO₃ monocristalino. Por este motivo, no estudo experimental aqui apresentado, começou-se por avaliar as condições ideais de recozimento térmico para recuperação da rede cristalina de SrTiO₃ após implantação. Posteriormente, estudou-se quais os sítios da rede ocupados pelas impurezas de forma a compreender a sua influência nas propriedades do material e como podem estes ser afectados por defeitos pontuais e parâmetros externos. Só assim, as impurezas poderão ser introduzidas em sítios activos de forma controlada. Como exemplo, estudou-se a alteração das propriedades magnéticas do SrTiO₃ mediante a incorporação de ferro na matriz. Esta impureza é uma das candidatas à produção dos chamados semicondutores “magnéticos diluídos”, os quais ambicionam não só o uso da carga dos electrões, mas também do estado de *spin* no dispositivo.

Esta tese apresenta um estudo sistemático de localização de impurezas na rede do SrTiO₃, em função da temperatura de recozimento, realizado por meio da técnica de *Emission Channeling* (EC). Nestas experiências utilizam-se detectores sensíveis à posição cuja leitura de eventos se faz através de um sinal de *trigger* externo. Esta metodologia foi originalmente desenvolvida para a detecção de partículas em Física de altas energias, e posteriormente modificada e introduzida em dispositivos médicos de raios-X e de detecção de electrões com energias superiores a 40 keV. Ainda assim estes sistemas de detecção de electrões são limitados pelo compromisso de resolução-eficiência necessário estabelecer na detecção de electrões de baixa energia, e por velocidades baixas de leitura de dados. Com o intuito de ultrapassar estas limitações, uma nova metodologia (designada VME) para leitura de dados foi recentemente proposta e desenvolvida, aumentando o número de radioisótopos disponíveis para a técnica de EC. A utilidade do novo sistema de leitura do detector foi confirmada por estudos de localização de impurezas nos sítios da rede de ZnO e GaN, realizados com dois radioisótopos de tempo de vida média curta, nunca antes utilizados: ⁵⁶Mn (2.6 h) e ⁶¹Co (1.6 h) em Junho de

2007. Experiências de EC com isótopos de vida média tão curta requereram também o desenvolvimento de um *setup* mecânico que fosse possível montar numa das linhas experimentais do ISOLDE, para que essas experiências pudessem ter lugar em simultâneo ou imediatamente após implantação iônica.

Neste contexto, a tese contribuiu com novos dados experimentais na investigação dos seguintes temas:

1. Recozimento dos danos causados pela implantação

Estudam-se as temperaturas ótimas de recozimento de SrTiO₃ implantado com vários metais de transição para fluências baixas ($1,5 \times 10^{12}$ - $2,5 \times 10^{13}$ at/cm²) e altas ($\sim 10^{15}$ at/cm²). Os resultados da análise com base nas técnicas de EC, RBS/C e PAC revelaram que a temperatura óptima de recozimento é sempre muito mais elevada do que a que se refere na literatura (de 400 °C a 600 °C) para SrTiO₃ amorfo. Os resultados demonstram que o SrTiO₃ implantado com baixas fluências se recozido em vácuo a 900 °C recupera significativamente dos danos causados pela implantação. No entanto, para fluências de implantação elevadas o SrTiO₃ só recupera a sua qualidade cristalina óptima depois de recozido a 1000 °C – 1250 °C em ar. A qualidade cristalina foi caracterizada pelo parâmetro de rendimento mínimo medido por RBS/C e revelou ser de 4% e 2,5% para amostras de SrTiO₃ implantadas com $\sim 10^{15}$ at/cm² de Fe recozidas a 1000 °C e 1250 °C, respectivamente. Esses valores aproximam-se do rendimento mínimo medido (~ 2 -3%) para uma amostra não implantada de SrTiO₃.

Discute-se ainda a possibilidade de o SrTiO₃ implantado para fluências de $\sim 10^{15}$ at/cm² requerer temperaturas de recozimento mais elevadas devido ao desenvolvimento de um efeito de mosaico entre a camada implantada e o substrato das amostras. Mostrou-se ainda que o limiar de amorfização do SrTiO₃ está entre 8×10^{14} at/cm² e 1×10^{15} at/cm².

2. Defeitos pontuais

Os estudos com técnicas de sonda local baseados no método de correlações angulares perturbadas (??-? PAC) sugerem a possibilidade de Ag e Cd substituírem o lugar do Ti na estrutura de perovskite do SrTiO₃. Inclusivamente, de formarem complexos de defeitos dos tipos Ag_{Ti}^{2+} - lacuna e Cd_{Ti}^{2+} - lacuna quando implantados para baixas fluências em SrTiO₃ subsequentemente recozido a ~900 °C. No entanto, a implantação de Cd e Ag não causa o mesmo tipo de defeitos já que estes não são caracterizados pelos mesmos gradientes de campo eléctrico. Como estes iões têm números de oxidação diferentes o número de lacunas armadilhadas por Ag e Cd no lugar do Ti deve ser diferente.

3. Localização de metais de transição na rede

Estudou-se a localização de Fe, Ag, Cd, Sn e Yb na rede de SrTiO₃ através da técnica de EC e efectuou-se simulações de canalização por emissão de electrões para análise de dados. Esta permitiu estabelecer que à excepção do Fe todos os iões implantados apresentaram um comportamento anfotérico no SrTiO₃, isto é, eles substituíram lugares do Sr e do Ti. Iões de Fe revelaram elevada substitucionalidade nos lugares de Ti para fluências elevadas, no entanto, para fluências de $\sim 2 \times 10^{13}$ at/cm² revelaram ocupar principalmente três lugares na rede após implantação e após recozimento a 900 °C, não sendo o lugar do Ti o seu preferido. Isto é, após implantação, uma fracção de átomos de Fe ocupa a posição intersticial octaédrica na rede, a qual desaparece recozendo até 900 °C, e uma fracção significativa de átomos encontra-se desviada 0,4 Å da posição dos átomos de Ti na rede. Esta fracção é sempre superior àquela de átomos de Fe em posições substitucionais da rede, o que sugere que os iões de Fe³⁺ no lugar de Ti formam um par de Fe_{Ti}^{3+} - V_O com a lacuna de oxigénio mais próxima. Com base em todos os resultados de EC propôs-se um modelo empírico destinado a prever a fracção de iões implantados de certo raio iónico nos lugares do Sr e do Ti na rede SrTiO₃. Assim, mostrou-se que metais de transição cujo raio iónico é

inferior ao do Cd^{2+} (0,97 Å) ocupam preferencialmente os lugares do Ti, se igual distribuem-se equitativamente nos lugares do Sr e do Ti, e se o raio iónico for superior os lugares de Sr são preferencialmente ocupados pelos iões implantados. Conclui-se então que as fracções de iões em posições substitucionais de Sr e Ti são inversamente proporcionais independentemente do raio iónico, excepto no caso em que este iguala 0,97Å.

4. Magnetismo

O titanato de estrôncio implantado com 10 at.% de ^{56}Fe exibiu uma assinatura de histerese. Momentos de $7.5 \mu_B$ e $6.8 \mu_B$ foram medidos a 10 K e 100 K. Consequentemente, prevê-se que o estado de *spin* dos átomos de Fe diluídos na matriz seja superior a 5/2. A origem do ferromagnetismo ainda não é conhecida mas os resultados de EC sugerem a hipótese de o ordenamento magnético ser mediado por polarões formados em torno dos pares $\text{Fe}_{\text{Ti}}^{3+} - \text{V}_O$.

5. Desenvolvimento de um novo sistema de aquisição de dados para a técnica de canalização por emissão.

Testes de desempenho do novo detector de EC de 1 mm de espessura e sistema de aquisição de dados foram feitos com fontes de radiação γ e de electrões. Os baixos níveis de ruído do detector tornaram capaz a detecção de fotões de ~ 60 keV com uma resolução em energia em FWHM de $\sim 2,7$ keV e de electrões de 50 keV com ~ 5 keV, o qual era de ~ 10 keV para outros detectores de EC operando com o sistema de aquisição de dados controlado pelo sinal de carga acumulado no lado posterior do detector (em Inglês, *backplane trigger signal*). A frequência máxima de leitura de dados atingida com o novo sistema de aquisição foi de 3 kHz e os electrões detectados com menor energia foram os de 34,2 keV. Estes foram detectados com uma energia de apenas 27,5 keV e resolução de energia em FWHM de ~ 9 keV. Por outro lado, os testes revelaram ainda que o limiar

inferior para detecção de raios-X de baixa energia com boa eficiência foi de 17,4 keV.

Neste caso, a correspondente resolução em energia em FWHM foi de ~2,4 keV.