

Universidade Federal do Paraná

Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Considerações sobre a Origem da Emissão Luminosa de Nanocristais de Si em Matriz de SiO₂

César Chiesorin Baganha

Orientador

Prof. Dr. Evaldo Ribeiro

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFPR como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Curitiba - PR

2009

Dedicatória

Dedico esta dissertação a meus pais, Regina e Jessé, por sempre acreditarem e investirem na minha capacidade.

*"Tenha em mente que tudo que
você aprende na escola é
trabalho de muitas gerações.
Receba essa herança, honre-a,
acrescente a ela e, um dia,
finalmente deposite-a nas
mãos de seus filhos."*

Albert Einstein

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Evaldo Ribeiro pela orientação, amizade, discussões e ensinamentos durante boa parte de minha graduação e depois na realização deste trabalho de mestrado.

Aos Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira (Unipampa de Bagé) e Prof. Dr. Uilson Schwantz Sias (UTF Pelotas) pela colaboração em discussões e com a produção das amostras utilizadas no presente trabalho.

Aos Prof. Dr. Fernando Iikawa e Prof.^a Dr.^a Maria José dos Santos Pompeu Brasil pela disponibilização dos laboratórios do Grupo de Propriedades Ópticas do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da UNICAMP, bem como pelas orientações, discussões, ensinamentos e apoio durante minha estada em Campinas.

Aos Prof. Dr. Edilson Sérgio Silveira, Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul e Prof. Dr. Celso de Araújo Duarte pelas discussões, sugestões e ideias elaboradas durante as reuniões de grupo do LPO e LITS do Departamento de Física da UFPR.

Aos professores, técnicos e alunos, membros do LPO e LITS do Departamento de Física da UFPR e do GPO do IFGW, pelas discussões, amizade e apoio durante a realização deste trabalho.

A minha família pelo apoio e carinho durante toda a escrita desta dissertação.

A meus amigos e colegas pelo apoio, discussões e descontrações necessárias para o bom andamento do meu mestrado.

Aos Prof. Dr. Kleber Daum Machado, Prof. Dr. Miguel Abbate, Prof. Dr. Fernando Cerdeira e Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire pelas sugestões e correções deste trabalho feitas durante as bancas de pré-defesa e de defesa de mestrado.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Sumário

Resumo	vii
Abstract	ix
Introdução	xi
1. Luminescência de Nanoestruturas de Silício	1
1.1 Motivação.....	2
1.2 Fundamentação Teórica.....	3
1.2.1 Conceitos Básicos de Matéria Condensada.....	3
1.2.2 Recombinações.....	6
1.2.3 <i>Gap</i> Indireto do Silício.....	7
1.2.4 Confinamento Quântico.....	9
1.3 Fotoluminescência.....	15
2. Materiais e Métodos	17
2.1 Implantação Iônica e Obtenção de Nanocristais de Si.....	18
2.2 Técnica de Fotoluminescência.....	22
2.3 Tratamento de Dados da PL.....	25
2.4 Fotoluminescência Resolvida no Tempo.....	26
2.5 Tratamento de Dados da TRPL.....	31
2.6 Excitação de Fotoluminescência.....	33
3. Resultados e Discussões	36
3.1 Espectro Total.....	37
3.1.1 Emissão no Visível: 450 nm a 650 nm.....	39
3.1.2 Emissão no Infravermelho: 1100 nm a 1300 nm.....	41
3.2 Potência de Excitação e Tamanho de Nanocristal.....	43
3.2.1 Potência de Excitação.....	44
3.2.2 Tamanho de Nanocristal.....	47
3.3 Evolução da PL com a Temperatura.....	50
3.4 Fotoluminescência Resolvida no Tempo.....	58

3.5 Excitação de Luminescência.....	65
4. Conclusões e Trabalhos Futuros.....	72
5. Referências.....	75

Resumo

Sistemas nanoestruturados de Si tem sido alvo de intensos estudos e discussões no meio científico devido às suas propriedades eletrônicas e ópticas, as quais produzem luminescência no visível, diferentes das apresentadas pelo Si *bulk*. O presente trabalho traz considerações a respeito de tal luminescência e visa contribuir com as discussões a respeito de sua origem apresentando um estudo detalhado da emissão luminosa de nanocristais Si obtidos pela técnica de implantação iônica de íons de silício (Si^+) em matriz de dióxido de silício (SiO_2). Utilizando diferentes técnicas ópticas (fotoluminescência em função da temperatura, fotoluminescência resolvida no tempo e excitação de fotoluminescência), um modelo de confinamento esférico e um modelo semi-empírico proposto por Varshni em 1967 para a variação de *gap* do Si *bulk*, comparamos os aspectos observados experimentalmente para as emissões envolvidas na luminescência com o comportamento esperado para recombinações banda-a-banda (estados sob confinamento) do nosso sistema. Para nanocristais de diâmetro iguais de 3 nm (diâmetro obtido por microscopia de transmissão de elétrons para nossa amostra) os modelos teóricos descrevem com razoável precisão a energia de luminescência em função da temperatura observada para a emissão mais intensa em maiores energias do espectro de fotoluminescência a baixas temperaturas e as energias dos estados excitados identificados pela técnica de excitação de luminescência. No entanto para altas temperaturas, a dependência da luminescência com a temperatura parece indicar a presença simultânea de estados de superfície emitindo nessa mesma região do espectro. As demais emissões presentes no espectro de fotoluminescência (emissões com energias menores) parecem seguir o padrão de confinamento quanto à evolução do *gap* com o tamanho de nanopartícula, porém seus comportamentos com a temperatura não nos levam a uma comprovação de emissão via estados confinados, tampouco via estados de superfície, até o momento. Com isso as emissões nessa região do espectro ainda precisam de uma análise mais profunda e cuidadosa para a comprovação dos mecanismos envolvidos em suas bandas.

Os resultados aqui apresentados nos permitem sugerir um modelo de emissão luminosa que é dominado pelos efeitos de confinamento quântico a baixas temperaturas, mas que aponta para um eventual domínio de recombinações através de estados localizados para temperaturas altas, próximas e superiores à ambiente. Nossa hipótese é que, para estas nanopartículas obtidas através de implantação iônica, os mecanismos de recombinação por estados confinados e por estados de superfície coexistem, sendo que a importância de cada um depende crucialmente da temperatura.

Abstract

It is widely known that silicon nanoparticles present intense light emission at visible and near-infrared regions, very differently from bulk Si. Due to this, Si nanoparticles became a quite attractive research topic on fundamental Physics, as well as excellent candidates for developing fully integrated optoelectronic devices, highly suitable on the light of the well-established Si-based technology available for mass production. Nevertheless, despite this strong technological appeal the light emission mechanism of these nanoparticles is not yet fully understood.

The present work aims at shedding new light on this discussion by presenting a detailed investigation on the light emission of Si nanocrystals embedded into a SiO₂ matrix obtained via ion implantation. We employ different optical techniques (photoluminescence as a function of temperature, time-resolved photoluminescence, and photoluminescence excitation) in order to assess different characteristics of the emission processes of these nanostructures.

By comparing the highest (dominant) emission energies with the results of a spherical, quantum confinement potential calculation, it is possible to describe, with reasonable accuracy, the temperature dependence of fundamental photoluminescence peak, as well as the excited state energies identified by excitation photoluminescence. The nanoparticle diameter that better adjusts these experimental data is absolutely consistent with the (measured) average size of our sample.

At the same time, the photoluminescence temperature dependence seems to indicate a coexistence of localized states (surface, defects, impurities etc.) that dominate the emission spectra at high temperatures, while confinement is more efficient at low temperatures.

Lower-energy emissions seem to follow the same confinement trend regarding size evolution. However, their temperature dependence does not allow us to state whether confined or localized states are responsible for the light emission at this point. A more careful study is needed in order to identify which mechanism would be responsible for these lower-energy emissions.

The results presented in this work lead us to suggest a light emission model that is dominated by quantum confinement effects at lower temperatures, followed by a leading contribution from localized states for higher temperatures, e. g. room temperature and above. Our suggestion is that, for Si nanoparticles obtained via ion implantation, recombination via both confined and surface states coexist, and their relative importance depends critically on temperature.

Introdução

Desde a descoberta da luminescência (fótons emitidos pelo material após a relaxação radiativa de elétrons excitados) em nanoestruturas de Si [Canham 1990], a possibilidade de construção de emissores baseados em Si tem motivado intensos estudos a respeito dessa luminescência. No entanto, apesar de duas décadas de investigação já terem se passado, ainda permanece em aberto a dúvida sobre quais seriam os efeitos físicos responsáveis pela emissão luminosa dessas nanoestruturas de Si.

Nanopartículas de Si formadas em matriz de material dielétrico transparente (SiO_2 por exemplo) são candidatos promissores para integração optoeletrônica para a tecnologia atual baseada em Si devido às suas excelentes propriedades de emissão luminosa comparadas com a do Si *bulk* [Pavesi 2000]. Alguns grupos de pesquisa já desenvolvem dispositivos optoeletrônicos utilizando nanocristais de Si em matriz de SiO_2 [Lipson 2005, Lin 2008], porém ainda continua em discussão a exata natureza do mecanismo de emissão dessas nanopartículas. Grande parte da comunidade da área acredita que ela seja um efeito do confinamento quântico aliado a estados de superfície gerados pela interação dos nanocristais com seu meio [Cullis 1997, Iwayama 1999, Cheylan 2001, Garrido 2002, Delerue 2006, Klimov 2007].

Para contribuir com essa discussão apresentamos neste trabalho um estudo detalhado da luminescência de nanocristais de Si obtidos através de implantação iônica de Si^+ (e posterior tratamento térmico) em matriz de SiO_2 . Utilizando técnicas ópticas como fotoluminescência (estudo da luminescência obtida através de excitação luminosa), fotoluminescência em função da temperatura, fotoluminescência resolvida no tempo e excitação de fotoluminescência, nosso objetivo é explorar o mecanismo de emissão desses nanocristais na perspectiva de diferenciar as eventuais contribuições de estados de superfície e/ou estados confinados do próprio material.

Começaremos por uma análise da luminescência das nossas amostras pela técnica de PL (fotoluminescência, do inglês *photoluminescence*) simples abrangendo a maior região espectral possível (dentro das limitações dos equipamentos) de modo a identificar a contribuição das nanopartículas;

seguiremos para um estudo de PL em função da potência de excitação e tamanho dos nanocristais com o intuito de verificar as melhores condições de medidas e diferenças entre as amostras. Posteriormente faremos um estudo mais detalhado da fotoluminescência em função da temperatura, ponto central de nosso trabalho, onde esperamos encontrar diferentes comportamentos da emissão luminosa dependendo de sua origem.

Também realizamos medidas de TRPL (fotoluminescência resolvida no tempo, do inglês *time-resolved photoluminescence*) e PLE (excitação de fotoluminescência, do inglês *photoluminescence excitation*) onde identificamos os tempos de recombinação da emissão dos nanocristais e a possível presença de outros estados excitados, os quais são previstos pelo modelo confinamento quântico.

Ao final comparamos os valores de energia de emissão obtidos para a banda de emissão em maior energia dos nanocristais pelas técnicas de fotoluminescência e excitação de fotoluminescência com um modelo de confinamento quântico esférico simples, e concluímos com uma proposta para o mecanismo de emissão luminosa de nanocristais de Si em matriz de SiO₂ (fabricados por implantação iônica).

1. Luminescência de Nanoestruturas de Si

Nas últimas duas décadas sistemas de Si em baixa dimensionalidade (em dimensões microscópicas) tem sido alvo de intensos estudos, tanto pela complexidade da física envolvida nesses sistemas como por razões industriais. Esse interesse se deve à intensa luminescência do Si em configurações nanométricas, um material que por características estruturais não apresenta grande eficiência óptica em sua forma *bulk* (sua forma volumétrica). No entanto, apesar de duas décadas de estudos já terem se passado, ainda permanece a dúvida sobre quais seriam os efeitos físicos responsáveis pela luminescência das nanoestruturas de Si [Delerue 2006, Wen 2007a, Derr 2009, Degoli 2009, Zhang 2009].

Neste primeiro capítulo revisaremos alguns conceitos físicos básicos que serão utilizados em um estudo sobre a luminescência de nanocristais de Si. Dentre estes conceitos, iremos apresentar dois modelos teóricos, os quais foram utilizados para comparar nossos dados experimentais com a hipótese de confinamento quântico: um para o cálculo de estados confinados em uma partícula esférica, relacionando o tamanho (raio) e a energia de *gap* dos nanocristais, e outro para a variação da energia de *gap* do material com a evolução de temperatura, proposto por Varshni em 1967 [Varshni 1967].

Também apresentaremos as diversas hipóteses já levantadas para explicar a luminescência do Si em configurações nanométricas e comentaremos a atual discussão no meio científico a respeito da origem de tal fenômeno em um breve histórico sobre essa luminescência.

1.1 Motivação

Desde a descoberta da luminescência de Si poroso na região do espectro visível [Canham 1990] sistemas nanoestruturados de Si têm sido investigados tanto experimentalmente [Canham 1990, Kovalev 1994, Wolkin 1999, Lopez 2002, Sias 2006, Barreto 2008, Chien 2008, Das 2008, Pi 2008, Coscia 2009, Zhang 2009] como teoricamente [Delerue 1995, Proot 1992, Allan 2000, Degoli 2009], na tentativa de entender e melhorar a eficiência óptica desses sistemas. Dentro da física da matéria condensada tais sistemas tem atraído muita atenção pela possibilidade de explorar seus efeitos quânticos e pela complexidade física presente nas interações entre os elementos constituintes das nanoestruturas de Si e seus substratos, matrizes etc. Também há, como já mencionamos, o interesse da comunidade quanto ao(s) mecanismo(s) envolvido(s) na luminescência destes sistemas nanométricos [Degoli 2009, Godefroo 2008, Hao 2008].

Além do interesse em pesquisa básica para entender (e eventualmente aperfeiçoar) a emissão luminosa do Si, também existe um grande interesse tecnológico e industrial em sua utilização na construção de emissores e detectores de luz baseados somente em Si [Klimov 2007, Lin 2008]. Atualmente a indústria optoeletrônica utiliza predominantemente semicondutores dos grupos III – V e II – VI da tabela periódica como fontes de luz (diodos emissores de luz, lasers semicondutores), no entanto a integração desses sistemas à microeletrônica, sendo a última já desenvolvida sobre Si, é difícil e custosa. Uma alternativa para facilitar a integração e baratear o processo seria a construção de emissores baseados em Si. Porém o Si *bulk* é conhecido pela sua baixa eficiência de emissão (consequência do *gap* indireto), o que o torna inapto para esse propósito.

Silício com impurezas, ou com dopantes como érbio (Er) e outras terras raras, poderiam ser candidatos à construção de emissores luminosos, mas a dificuldade de produção em série de grandes quantidades descarta sua utilização na indústria. Sendo assim, a luminescência de nanoestruturas de Si parece ser a mais provável forma de integração optoeletrônica no futuro [Sias 2006].

Com já mencionamos o Si poroso apresentou intensa luminescência no visível [Canham 1990], o que motivou uma série de investigações a respeito de suas propriedades ópticas. Tais investigações estabeleceram como causa principal da luminescência e do deslocamento do *gap* para a região do visível, a baixa dimensionalidade do sistema, causando por efeito de confinamento quântico a quebra de conservação do momento (transformando o *gap* indireto do Si em *gap* direto) e o alargamento do *gap* [Woggon 1997]. No entanto também é admitida a forte influência da interface Si/meio poroso na luminescência dessas estruturas [Cullis 1997].

O presente trabalho visa contribuir com essa discussão mediante a investigação da luminescência de nanocristais de Si em matriz de SiO₂ obtidos através de implantação iônica e, se possível, identificar a origem da luminescência desse sistema.

1.2 Fundamentação Teórica

Para analisar a origem da luminescência de nanocristais de Si é importante entender como ocorre uma emissão radiativa. Nesta seção apresentaremos alguns conceitos básicos sobre mecanismos de recombinação, peça fundamental em nosso estudo e sua relação com as propriedades eletrônicas e estruturais do sistema.

Também apresentaremos alguns conceitos relacionados com a estrutura eletrônica do Si, os quais forem relevantes para a luminescência, e os efeitos da redução nas dimensões desse material.

1.2.1 Conceitos Básicos da Física da Matéria Condensada

Um dos conceitos mais utilizados neste trabalho sem dúvida será o de estados de energia e sua implicação na energia de emissão do nosso material. Para compreender esse conceito vamos desenvolver aqui um pouco de física do estado sólido.

Primeiro lembramos que átomos isolados possuem estados de energia discretos onde podemos encontrar seus elétrons. Tais estados formam as

camadas e subcamadas do átomo e são ocupados de forma crescente em energia pelos elétrons disponíveis no elemento. Aglomerando esses átomos constituímos moléculas, que por sua vez constituem materiais sólidos, líquidos ou gases. No caso de sólidos, existem aglomerados que possuem certas simetrias e ordem em sua aglomeração. Quando isso ocorre temos sólidos cristalinos, onde seus átomos formam redes periódicas (rede formada por arranjos de poucos átomos que se repetem periodicamente ao longo de todo o aglomerado atômico, material volumétrico), as quais possuem características estruturais e eletrônicas próprias que podem ser medidas e caracterizadas através de técnicas ópticas.

Nos compostos sólidos, os átomos mantêm-se a uma distância muito pequena uns dos outros, o que acaba distorcendo os estados de energia originais de seus elétrons, formando outros estados. Esses novos estados, gerados pela aproximação, possuem um valores energéticos bastantes próximos um dos outros e formam bandas (regiões onde a separação energética entre os estados de energia dos elétrons são muito pequenas, regiões de alta densidade de estados), as quais são ocupadas pelos elétrons do material respeitando a ordem de energia (como no átomo) até a banda de valência (última banda ocupada).

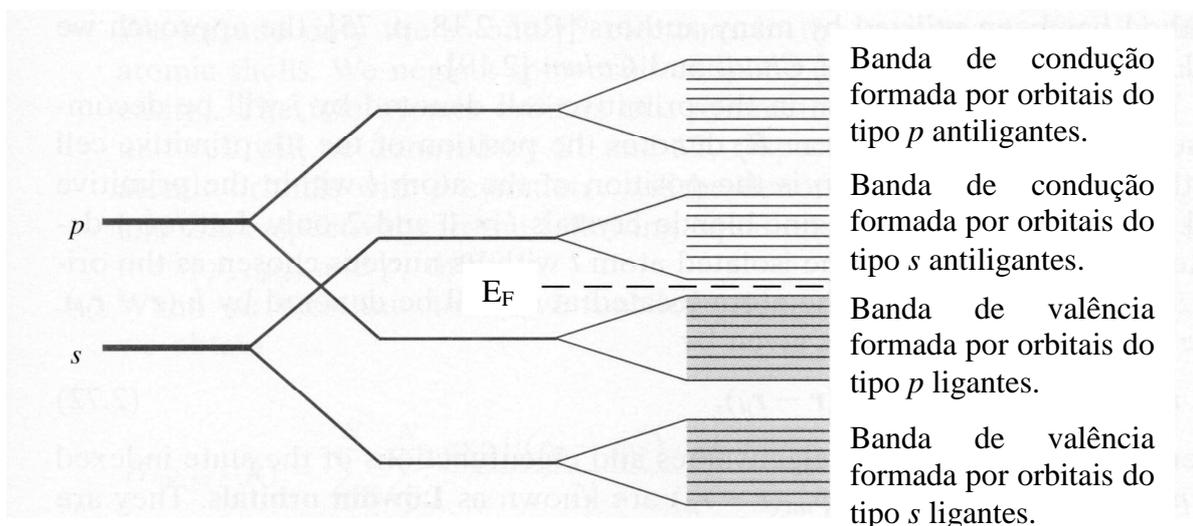


Figura 1.1: Formação da banda de valência e banda de condução a partir dos sub níveis atômicos s e p. Extraído de [Yu 1995].

No caso de semicondutores o último nível ocupado está no extremo da banda de valência e existe uma separação razoável (abaixo ou da ordem de 2 eV) entre esse nível da banda de valência completamente cheia, e o próximo nível desocupado, primeiro nível da banda de condução (primeira banda desocupada). A separação entre essas bandas compreende uma região sem estados disponíveis, a qual recebe o nome de região proibida (*gap*), e o elétron precisa de uma energia mínima para transpô-la, chamada de energia de *gap*.

Quando introduzimos impurezas (dopantes) e defeitos nesses sólidos semicondutores, a rede cristalina é alterada gerando estados localizados na região proibida. Esses estados podem ser gerados na região proibida próximos à banda de condução (estados doadores), ou à banda de valência (estados aceitadores), ou até mesmo no meio do *gap* (estados profundos) e modificam substancialmente as propriedades ópticas e elétricas dos materiais. Essa maleabilidade tornou os materiais semicondutores apropriados para aplicações dentro da eletrônica e optoeletrônica.

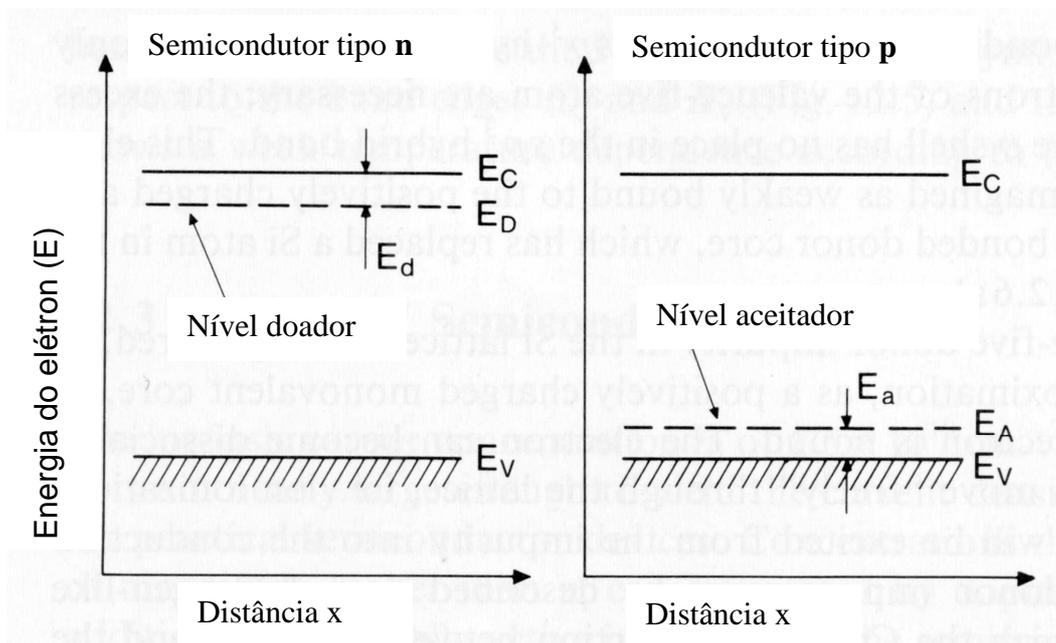


Figura 1.2: Níveis gerados por impurezas na região proibida de um semicondutor. Extraído de [Yu 1995].

1.2.2 Recombinações

Como já mencionamos, neste trabalho faremos uma investigação a respeito de propriedades ópticas (luminescência) de um semicondutor (Si). Para tal utilizaremos a luz como ferramenta e precisaremos entender como se dá a interação entre luz e matéria.

Tratando simplesmente a luz como um quantum de luz (fóton) vamos atribuir a essa partícula uma energia. A energia do fóton pode ser expressa por $E = h\nu$ onde h é constante de Planck e ν a frequência de oscilação de uma onda eletromagnética de comprimento de onda λ se propagando na velocidade da luz ($\nu = c/\lambda$ onde c é a velocidade da luz).

Quando um fóton interage com a matéria ele pode fornecer essa energia aos elétrons presentes no material, promovendo-os da banda de valência à banda de condução. No entanto, para que esta interação ocorra é necessário que a energia do fóton seja igual ou superior à energia de *gap* (espaçamento energético entre banda de valência e banda de condução, E_g) do material.

Ocorrendo a excitação, os elétrons vão para banda de condução e deixam buracos na banda de valência. Esses elétrons e buracos tendem a relaxar para seus mínimos de energia, no caso do elétron o menor nível da banda de condução e para os buracos a maior energia da banda de valência. Após a relaxação, a qual pode criar fônons na rede (para atender a conservação de momento), os elétrons e buracos se recombinam reemitindo fótons com energia igual à energia de *gap* do material (por causa da conservação de energia), ou com energia menor no caso de recombinações via estados presentes no meio do *gap* gerados por impurezas, defeitos (vide figura 1.3) ou interfaces (estados de superfície são gerados pela distorção do potencial eletrônico na interface entre dois meios).

Os fótons emitidos pelo material formam a luminescência, a qual é chamada de fotoluminescência quando obtida por excitação luminosa (essa excitação é monocromática e suficientemente intensa para produzir um número de recombinações detectável), que traz consigo a informação a respeito do material como energia de *gap* ou energia de recombinação de estados localizados.

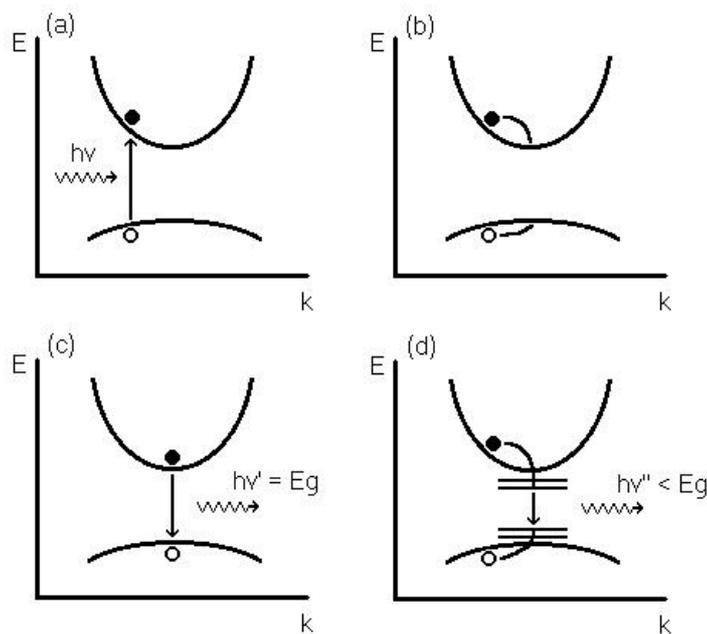


Figura 1.3: (a) Um fóton excitando um elétron e promovendo-o à banda de condução; (b) elétrons e buracos relaxando para seus mínimos de energia; (c) reemissão de um fóton com energia igual à energia de *gap* do material; (d) recombinação via estados localizados (gerados por impurezas, defeitos ou interações de interface) [Ribeiro 2003].

1.2.3 *Gap* indireto e Si

O Si é um dos mais famosos semicondutores por sua abundância, facilidade de extração e facilidade de purificação [Sias 2006]. Tudo isso o tornou a base da microeletrônica e estimula as investigações a respeito de sua surpreendente luminescência em sistemas de tamanhos reduzidos para aplicações em optoeletrônica. Porém como já mencionamos o Si não é um bom emissor em sua forma volumétrica, isso porque em sua forma *bulk* há um aspecto particular muito importante, o qual dificulta sobremaneira a recombinação radiativa entre os elétrons excitados e os buracos deixados na banda de valência.

Como apresentamos anteriormente, o processo de recombinação entre o par elétron – buraco ocorre quando o primeiro se encontra no mínimo da banda de condução e o segundo no topo da banda de valência. No entanto essa recombinação só é eficiente quando ambos possuem mesmo vetor de onda **k** (mesmo momento, mínimo da banda de condução alinhado com o

máximo da banda de valência no espaço recíproco), pois assim como a energia o momento também deve ser conservado.

Quando temos materiais onde o mínimo da banda de condução não coincide em momento com o máximo da banda de valência, as funções de onda do elétron e do buraco não se sobrepõem após a relaxação (não há alinhamento das funções de onda no espaço recíproco) e se torna impossível a recombinação direta conservando o momento. Então diz se tratar de um material de *gap* indireto e nesse caso a emissão de um fóton só ocorrerá com o auxílio de outras partículas, já que o fóton absorvido possui momento muito pequeno para suprir a diferença de momento entre elétrons e buracos.

Essas partículas na maioria das vezes vêm de estados vibracionais da rede na forma de fônons, mas a probabilidade de interação entre fônon e elétron torna ainda mais demorado o processo de recombinação radiativo, que passa a competir com outros processos de recombinação não radiativos como o efeito *Auger* e recombinações em armadilhas eletrônicas causadas por defeitos e impurezas do material. Com isso o tempo das recombinações radiativas (τ_r) passa a ser maior que o tempo das recombinações não radiativas (τ_{nr}) e a eficiência quântica (η), a qual é dada pela razão $\tau_{nr} / (\tau_{nr} + \tau_r)$, se torna muito baixa [Sias 2006].

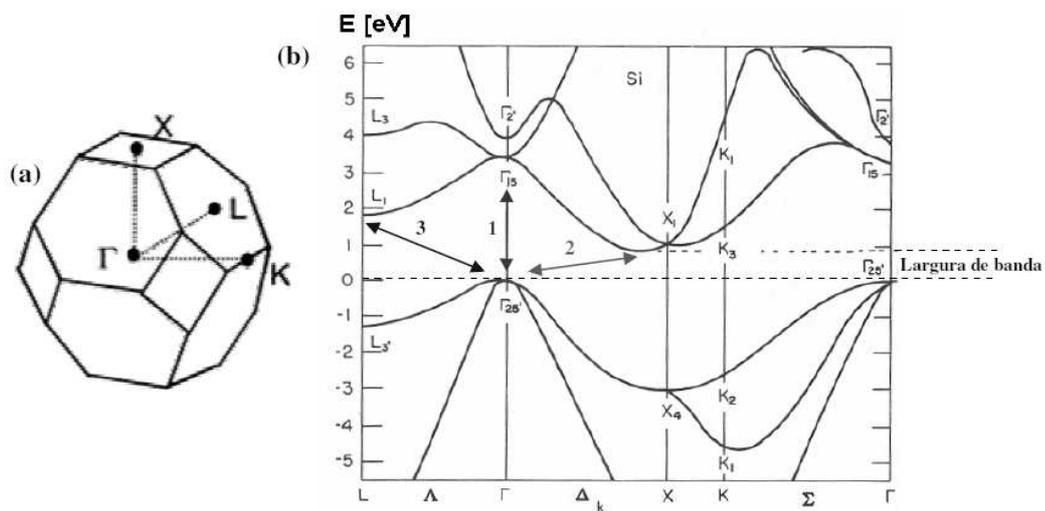


Figura 1.4: (a) Primeira zona de Brillouin para rede do tipo diamante, na qual se inclui o Si; (b) Estrutura de bandas para o Si, onde o topo da banda de valência está no ponto Γ_{25} , enquanto que o mínimo da banda de condução se encontra próximo ao ponto X caracterizando o gap indireto (seta 2). Seta 1 e seta 3 ilustram uma recombinação direta e outra recombinação indireta [Sias 2006].

O Si é um desses materiais e sua estrutura de *gap* indireto (*gap* em torno de 1,156 eV a 300 K) torna sua eficiência quântica muito baixa (figura 1.4). Alguns fônons de sua rede são capazes de suprir a deficiência do *gap* indireto (fônons ópticos transversais, $E_{TO} \sim 56$ meV e fônons ópticos longitudinais, $E_{LO} \sim 53,5$ meV), porém sua participação no processo de emissão torna o tempo de recombinação radiativo lento, da ordem de milisegundos (10 ms a 20 K, enquanto um semiconductor de *gap* direto possuem τ_r da ordem de 100 ns), concorrendo com recombinações não radiativas de microsegundos. Logo a eficiência quântica do Si *bulk* é baixa (da ordem de 10^{-2} - 10^{-4} a 20 K chegando a 10^{-6} - 10^{-7} à temperatura ambiente).

1.2.4 Confinamento Quântico

Sistemas nanoestruturados apresentam confinamento pela limitação espacial dos portadores. Tal limitação espacial podem ser em uma, duas, ou três dimensões dependendo da configuração, e são caracterizadas pela imobilidade do elétron em determinada(s) direção(ões). O elétron com menos mobilidade gera uma maior certeza a respeito de sua posição e com isso (pelo princípio da incerteza) uma maior incerteza sobre seu momento. Com um maior número de momentos disponíveis à partícula, a superposição da função de onda do elétron e do buraco fica mais provável e a emissão de um fóton se torna mais favorável (sem a necessidade da participação de fônons ou outras partículas) mesmo em materiais de *gap* indireto.

O Si pode ser inadequado para aplicações em optoeletrônica em sua forma *bulk* (por causa de seu *gap* indireto), mas em suas configurações nanométricas a relaxação na conservação do momento torna mais rápido o processo de recombinação radiativo e, portanto aumenta a eficiência quântica do Si (emissão mais intensa) [Canham 1990, Kanemitsu 1993], e o alargamento do *gap* com a redução do tamanho da estrutura de Si possibilita a emissão no visível [Delerue 1993, Cullis 1997].

Atualmente existem alguns modelos propostos para confinamento de nanocristais de Si e adotaremos o mais simples deles, chamado de aproximação de massa efetiva (*effective mass approximation*, EMA), a qual

apresenta boa concordância com os demais métodos teóricos [Woggon 1997]. Pode-se fazer aproximação de massa efetiva para diferentes geometrias [Babic 1997, Sias 2006, Rolo 2007], no entanto neste trabalho só apresentaremos um modelo de massa efetiva para pontos quânticos esféricos, o mais adequado à geometria das nossas amostras.

Considerando um semiconductor esférico de raio R envolto por um material de *gap* muito maior (uma barreira infinita), podemos escrever a função de onda de uma partícula confinada nesse semiconductor esférico ($\Psi(r)$), como sendo o produto da função Bloch no semiconductor ($v(r)_s$) com uma nova função envelope ($\psi(r)$) relacionada ao par elétron-buraco, onde a função de Bloch na barreira ($v(r)_b$) é considerada a mesma que na interface:

$$v(r)_b = v(r = R)_s \quad (1.1)$$

$$\Psi(r) = \psi(r) v(r)_s \quad (1.2)$$

O Halmiltoniano para a função envelope $\psi(r)$ numa aproximação de níveis parabólicos sem interação colombiana, onde só levamos em consideração os termos de suas energias cinéticas (usando sub índice **e** para o elétron e sub-índice **h** para o buraco), e os potenciais eletrônicos para o elétron (V_e) e para o buraco (V_h) pode ser escrito como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 + V_e(r_e) + V_h(r_h) \quad (1.3)$$

O potencial de confinamento ($V_i(r_i)$) é nulo no interior do cristal e infinito fora:

$$V_i(r_i) = \begin{cases} 0 & \text{para } r_i < R \\ \infty & \text{para } r_i > R \end{cases} \quad (1.4)$$

Desconsiderando as interações entre o par elétron-buraco, podemos expressar a função-envelope como sendo o produto de duas funções (uma para o elétron e outra para o buraco):

$$\psi(r) = \varphi_e(r)\varphi_h(r). \quad (1.5)$$

Resolvendo a equação de Schrödinger com as expressões 1.3 e 1.5, obtemos a função de onda do elétron (buraco)

$$\varphi_{nlm}^i(r) = Y_{lm} \sqrt{\frac{2}{R^3}} \frac{J_l(\chi_{nl} \frac{r}{R})}{J_{l+1}(\chi_{nl})}, \quad (1.6)$$

onde $-l \leq m \leq l$; $l = 0, 1, 2, \dots$; $n = 1, 2, 3, \dots$ e J_l são funções de Bessel, Y_{lm} são os harmônicos esféricos e χ_{nl} é o n -ésimo zero da função de Bessel esférica. As condições de contorno exigem que a autofunção vá a zero na interface ($r = R$), logo:

$$J_l\left(\chi_{nl} \frac{r}{R}\right)\Big|_{R=r} = 0, \quad (1.7)$$

e assim os autovalores de energia para essas condições são:

$$E_{nl}^{e,h} = \frac{\hbar^2}{2m_{e,h}} \frac{\chi_{nl}^2}{R^2}, \quad (1.8)$$

onde $m_{e,h}$ é a massa efetiva do elétron (buraco) [Woggon 1997]. Como vemos nesse caso as energias disponíveis para os elétrons (buracos) dependem dos números quânticos n e l .

Essas energias descrevem os novos valores do estado fundamental ($n = 1$ e $l = 0$) do elétron, os quais provocam um alargamento do *gap* (um efeito amplamente discutido e estudado na literatura [Chamberlain 1995, Rolo 2007], que implica para o processo de recombinação radiativa do par elétron-buraco

um aumento de energia do fóton emitido pelo material, *blueshift*, vide figura 1.5) e os demais estados excitados que apresentam um distanciamento em energia.

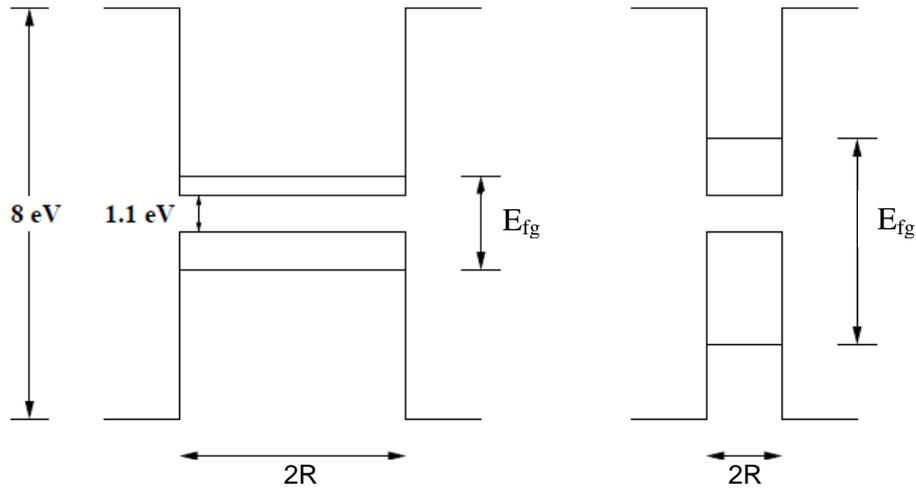


Figura 1.5: Com o confinamento o *gap* do Si sofre um incremento que varia com inverso do quadrado do raio do nanocristal. A energia de *gap* da matriz de SiO₂ é de 8 eV [Pacifi 2003] e a energia de *gap* do Si *bulk* é de 1.11 eV a 290 K [Varshni 1967].

Ao tender o raio para o infinito devemos obter a energia de *gap* do material *bulk* novamente, sendo assim, para calcular a energia final de *gap* dos nanocristais (E_g) é necessário somar a energia de *gap* do material *bulk* (E_b) com as energias dos estados fundamentais do elétron e do buraco confinados ($E_{1,0}^e$ e $E_{1,0}^h$) (vide figura 1.6).

$$E_g = E_b(T) + E_{1,0}^e(r) + E_{1,0}^h(r) \quad (1.9)$$

Como analisamos o *gap* dos nossos nanocristais em função da temperatura, ainda foi considerada a variação do *gap* do Si *bulk* com a temperatura utilizando um modelo semi-empírico proposto por Varshni em 1967 [Varshni 1967] (vide figura 1.7(a) e equação 1.10).

$$E_b = E_0 - \frac{\alpha T^2}{(T + \beta)} \quad (1.10)$$

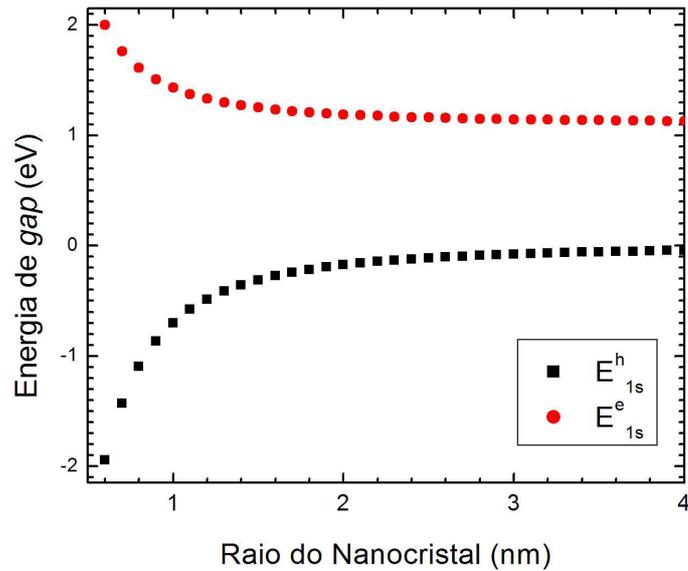


Figura 1.6: Energia de *gap* obtida pelo modelo de confinamento para uma nanopartícula esférica em função do raio. A energia de *gap* do Si *bulk* é de 1.11 eV a 290 K [Varshni 1967] e as massas efetivas consideradas para o silício foram de $0.54 m_e$ para o buraco e $1.18 m_e$ para o elétron [Landolt-Börnstein 2006].

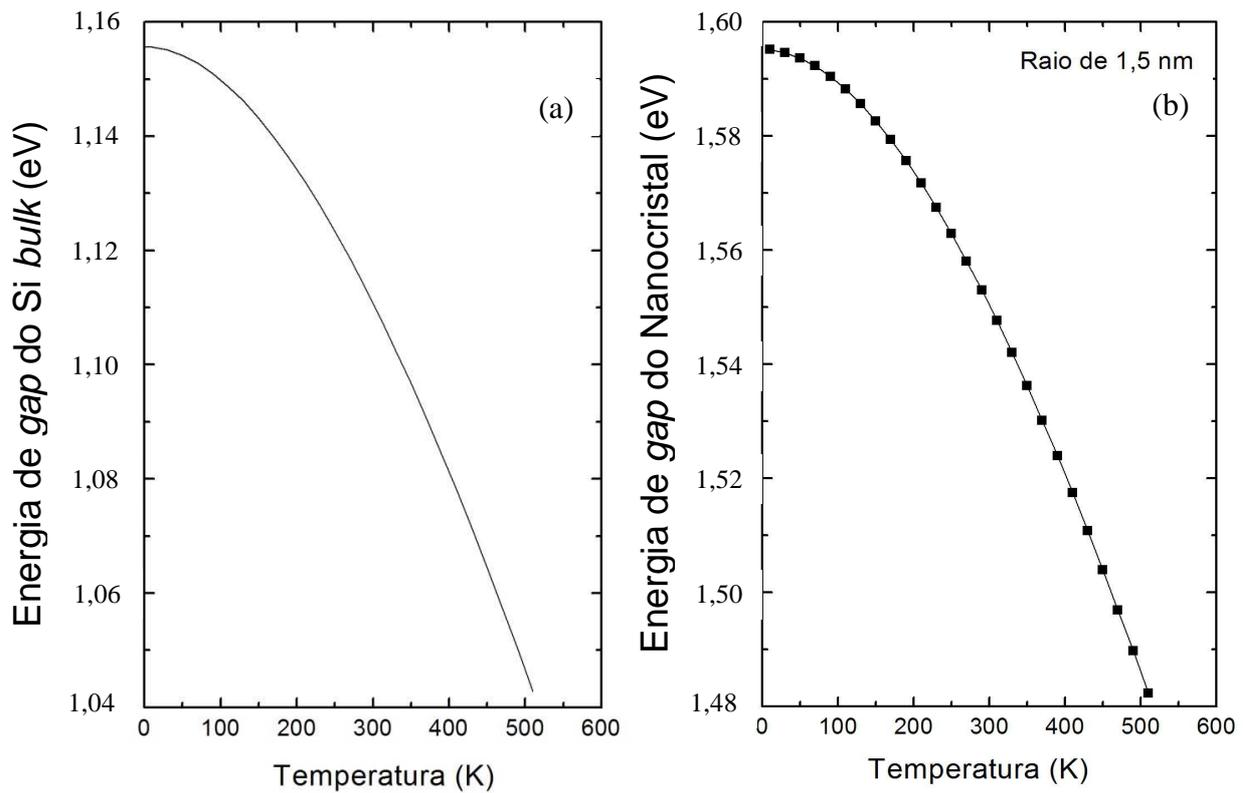


Figura 1.7: (a) Curva da energia de *gap* do Si *bulk* em função da temperatura, o valor de *gap* do Si *bulk* a 0 K (E_0) é 1.1557 eV, obtido por extrapolação pelo modelo de Varshni [Varshni 1967]. (b) Utilizando a expressão 1.9 temos a função do *gap* de um nanocristal esférico de 1,5 nm de raio com temperatura.

Na figura 1.7(b) apresentamos a energia de *gap* em função da temperatura para um nanocrystal esférico de 1,5 nm de raio. E na figura 1.8 temos as transições permitidas dos estados confinados, onde os valores de energia de *gap* (E_g) e a energia de transição entre outros estados excitados são obtidos para diferentes tamanhos de nanocrystal a 290 K.

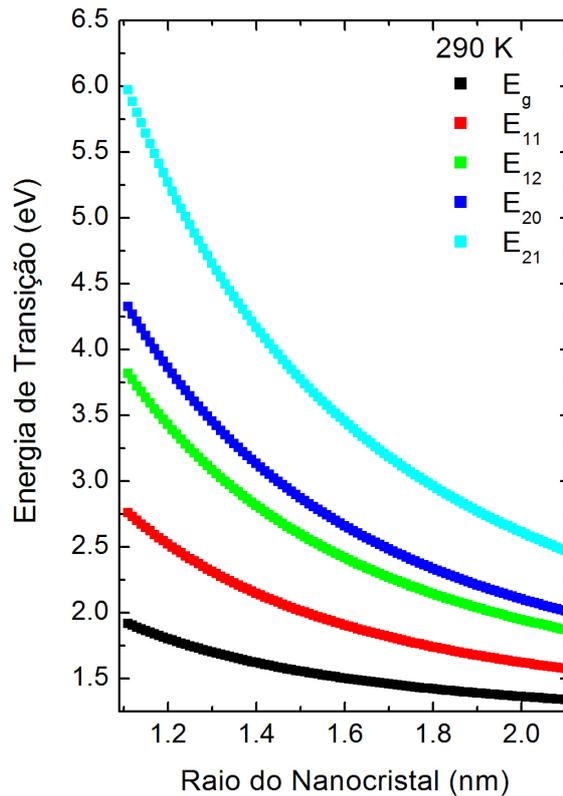


Figura 1.8: Transições permitidas entre os estado 1s (E_g), 1p (E_{11}), 1d (E_{12}), 2s (E_{20}) e 2p (E_{21}) do par elétron-buraco a 290 K em função do tamanho do nanocrystal.

Além desses estados gerados por confinamento também há estados criados por impurezas e defeitos na região proibida do *gap*, para os quais também existem modelos. Não desenvolveremos nenhum desses modelos aqui, mas usualmente tais modelos utilizam modelos de confinamento e estimam por varias técnicas as pequenas variações do *gap* geradas pela interface [Delerue 1995, Babic 1997, Wolkin 1999, Koning 2008, Degoli 2009].

1.3 Luminescência

Como já dissemos a luminescência de nanoestruturas de Si já gerou muita discussão a respeito de sua origem. Desde a descoberta do Silício poroso até os dias de hoje esse problema tem sido intensamente investigado e as opiniões centram-se sobre duas hipóteses.

Uma primeira hipótese para explicar a luminescência de nanocristais de Si foi a de confinamento quântico, uma vez que já era estabelecido no final da década de 80 que os efeitos de confinamento eram tidos como a base da emissão luminosa de outras nanoestruturas como CdS e CdSe [Efros 1982, Rosetti 1984]. Porém o efeito da exposição do Si poroso em atmosfera ambiente revelou a existência de emissões de estados de superfície gerados pela oxidação dessas estruturas porosas [Tsybeskov 1994, Cullis 1997].

Com isso surgiu uma segunda hipótese para explicar a luminescência do Si, cuja idéia se baseia nos estados gerados pela interface dos nanocristais com o meio onde estão inseridos. Esses estados dominariam os processos de recombinação radiativa, atraindo os elétrons para armadilhas radiativas com maior frequência à medida que a razão superfície/volume aumenta com o decréscimo da quantidade de material.

Os estados de superfície (estados gerados pela interface) possuem energias bem próximas às energias da banda de condução e/ou banda de valência, na região de *gap* dos nanocristais. Esses estados são conhecidos por não terem sua energia de emissão vinculada ao tamanho do nanocristal [Cullis 1997, Wolkin 1999], nem à temperatura de medida [Wang 2005] e seus valores de energia são obtidos por diversos métodos teóricos na literatura.

Quase todos os cálculos revelam uma baixa contribuição de estados superficiais criados entre Si e H, pois a energia desses estados (> 3 eV) seria superior à energia dos estados fundamentais do confinamento e muito além das emissões observadas na luminescência de nanoestruturas de Si. Entretanto as energias de armadilhas radiativas estimada para a ligação entre Si e O estariam presentes na luminescência das nanoestruturas de Si, uma vez que a ligação covalente Si=O produziria emissões de fótons com $\sim 1,8$ eV de energia [Wolkin 1999] e a ligação ponte Si-O-Si tornaria possível emissões em $\sim 1,5$ eV [Degoli 2009].

Por isso, atualmente os processos de recombinação radiativa são tidos como efeito tanto do confinamento quanto dos estados de interface [Wang 2005, Delerue 2006, Kapaklis 2008, Lin 2009]. O deslocamento do pico de emissão da fotoluminescência com o crescimento dos nanocristais concorda com as predições de *gap* para os estados confinados [Iacona 2000, Stenger 2008], no entanto quando crescidas em ambientes diferentes e submetidas a processos de passivação (passivação de ligações pendentes das nanopartículas) as nanoestruturas apresentam fotoluminescência diferente, caracterizando a participação de estados de superfície [Pacifci 2002, López 2002, Wilkinson 2004, Wang 2005, Bolduc 2009].

Também não há um consenso ainda a respeito da importância de cada mecanismo na luminescência de nanopartículas de Si. A maior razão superfície/volume em nanocristais menores (nanocristais com diâmetro < 2 nm) indicaria um domínio na recombinação via estados de superfície na luminescência para estes [Wolkin 1999], entretanto nanocristais pequenos também possuem um forte caráter de confinamento o que torna a eficiência quântica de estados confinados maior [Qin 2003]. No caso de sistemas em matriz de SiO₂ ainda existem os defeitos na matriz que são conhecidos por emitirem na região de altas energias do espectro visível, o que acaba gerando mais controvérsias a respeito da emissão de nanopartículas menores [Das 2008, Sykora 2008].

Para nanocristais maiores (nanocristais com diâmetro > 2 nm), o aumento do raio do nanocristal diminui a eficiência da recombinação dos estados confinados, o que poderia aumentar a importância da emissão via estados de superfície [Qin 2003], mas ao mesmo tempo a densidade relativa de estados de superfície diminui e a diferença de energia (energia de *gap*, E_g) entre os estados fundamentais confinados se torna menor, o que pode tornar a recombinação banda-a-banda mais frequente [Wolkin 1999].

Para nosso conjunto de amostras de nanocristais de Si em matriz de SiO₂, obtidos através de implantação iônica, fizemos uma série de estudos de luminescência utilizando técnicas ópticas variadas e, ao final do presente trabalho, apresentaremos nossas conclusões sobre os mecanismos por trás da emissão luminosa desse sistema.

2. Materiais e Métodos

Neste capítulo apresentamos a técnica de implantação iônica, utilizada para produzir os nanocristais de Si em matriz de SiO₂, e também as técnicas ópticas usadas para estudar o mecanismo de emissão desses nanocristais: fotoluminescência a baixas temperaturas, fotoluminescência resolvida no tempo e fotoluminescência por excitação.

A técnica de implantação consiste basicamente na introdução de íons de Si⁺ na matriz amorfa de SiO₂. Em seguida é realizado um tratamento térmico para nuclear esses íons em excesso na matriz e formar nanocristais de Si, além de regenerar defeitos na matriz causados pela implantação. Variando a temperatura do substrato durante a implantação e o tempo de tratamento térmico se obteve um conjunto de amostras, sobre o qual discutiremos mais detalhadamente nas próximas seções.

A fotoluminescência (PL) é uma técnica comumente utilizada para estudar os processos de emissão em nanoestruturas. Já foi amplamente empregada na investigação de nanocristais de Si bem como de outros materiais [Empedocles 1999, Niquet 2000b], porém ainda não havia sido feita uma análise em função da temperatura para nosso conjunto de amostras. Neste trabalho utilizamos a técnica de fotoluminescência a baixas temperaturas com a finalidade de estudar o mecanismo de emissão dos nanocristais de Si implantados em matriz de SiO₂ e verificar as hipóteses de confinamento e/ou de estados de superfície como estados de origem da luminescência dos nanocristais, uma vez que ambos os mecanismos apresentam comportamentos diferentes quando variamos a temperatura de medida [Wang 2005].

Além da técnica de fotoluminescência em função da temperatura, também utilizamos um estudo de fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL). Esta é uma técnica que permite a determinação do tempo de recombinação do par elétron-buraco através do comportamento de emissão do material. O tempo de decaimento de um éxciton (par elétron-buraco) depende diretamente do seu mecanismo de emissão, portanto a técnica de TRPL pode revelar importantes aspectos sobre o mecanismo de emissão dos nanocristais.

Para finalizar nossa investigação realizamos medidas de excitação de fotoluminescência (PLE), a qual fornece a intensidade de uma determinada emissão (com um comprimento de onda característico) para diferentes energias de excitação. Tais medidas geralmente revelam os estados excitados de maior energia, os quais entram em ressonância com a fonte de excitação e fornecem mais portadores para a recombinação em níveis menores (nível onde é feita a detecção de emissão da amostra). Com essa técnica acessamos os níveis de maiores energias dos nanocristais e verificamos se a emissão analisada tem origem em apenas um determinado tamanho de nanocristal (por causa dos estados discretos em sistemas confinados, esperaríamos um único tamanho emitindo na emissão analisada para a hipótese de recombinação via estados confinados, logo o espectro de PLE deveria possuir picos discretos de absorção ou algo próximo a isso) ou de vários tamanhos diferentes (o que indica uma emissão independente do tamanho, possível apenas para dois casos; da energia analisada ser a energia de recombinação de estados de superfície, ou de migração de cargas entre os nanocristais, as quais permitiriam a absorção em um ponto quântico e a recombinação em outro).

2.1 Implantação Iônica e Obtenção de Nanocristais de Si

Dentre as técnicas de fabricação, a implantação iônica se apresenta como uma técnica “limpa”, por não introduzir outro elemento que não seja o íon desejável na matriz, e também proporciona um controle maior da região onde são formados os nanocristais [Min 1996, Iwayama 1998, Fernandez 2002]. Usualmente essa técnica é complementada por um tratamento térmico em altas temperaturas para nuclear o material implantado na matriz, transformando os íons em material cristalino, e regenerar os danos causados na matriz durante o processo de implantação [Cheylan 1999, Linnros 1999]. O tratamento térmico possui alguns parâmetros que podem ser variados, como a temperatura de tratamento, a duração e o ambiente [Wilkinson 2004, Wang 2005, Sias 2006].

Nossas amostras foram crescidas por colaboradores do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul através da técnica de

implantação iônica, realizada em um acelerador do tipo Tandetron de 3 MeV, em vácuo melhor que 10^{-6} Torr [Sias 2004, Sias 2006].

Os nanocristais analisados foram crescidos numa matriz amorfa de SiO_2 com 480 nm de espessura, matriz essa produzida termicamente sobre um substrato de Si por oxidação úmida do próprio substrato a 1000 °C. O excesso de íons Si^+ foi introduzido na matriz por implantação iônica com 170 keV para obter um perfil gaussiano de distribuição centrado a 240 nm da superfície da matriz [Sias 2006], como está indicado na figura 2.1(a). Na figura 2.1 (b) temos uma análise de microscopia de transmissão de elétrons (*transmission electron microscopy*, TEM), evidenciando o perfil de distribuição dos nanocristais na camada de SiO_2 [Sias 2004].

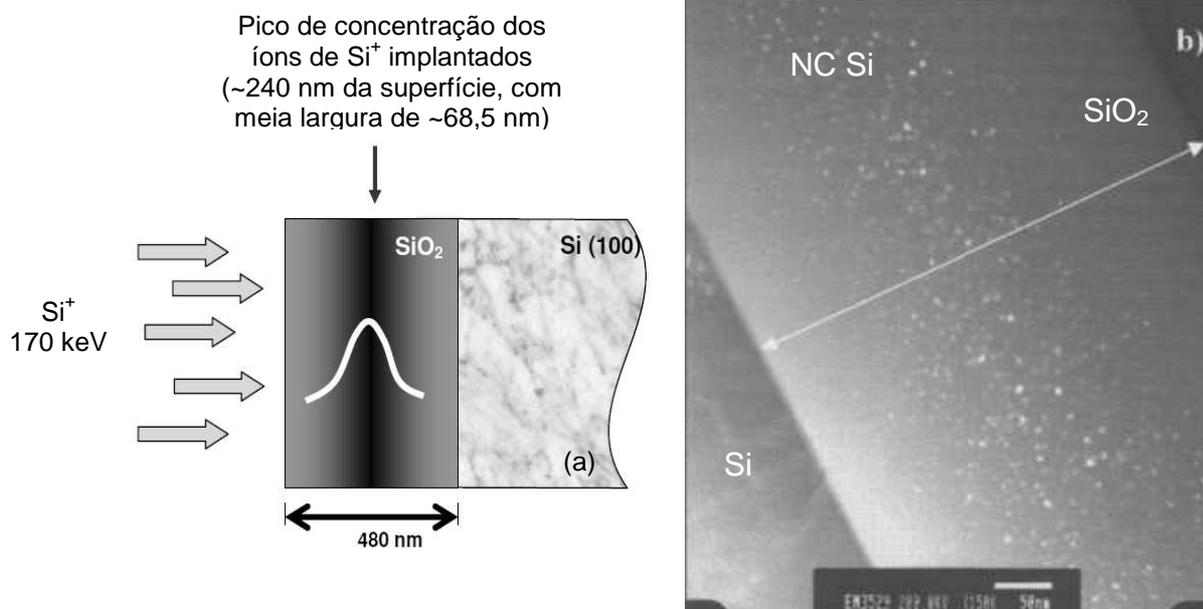


Figura 2.1: (a) Esquema do perfil de implantação de Si^+ em SiO_2 , com fluência de 1×10^{17} Si^+/cm^2 acelerados a uma energia de 170 keV. A implantação produz um perfil gaussiano de distribuição centrado a 240 nm da superfície da matriz, representada pela curva branca [Sias 2006]. (b) Microscopia de transmissão de elétrons de uma das amostras analisadas. Nanocristais distribuídos ao longo da camada de óxido de silício [Sias 2004].

O processo de implantação iônica foi realizado sob diferentes condições de temperatura do substrato e fluências de íons para estudos sobre a formação de nanocristais em trabalhos anteriores de nossos colaboradores [Sias 2004, Sias 2006]. O conjunto de amostras analisado em nosso trabalho foi implantado com o substrato a duas temperaturas; temperatura ambiente (*Room*

Temperature, RT) e a 600 °C (*Hot Implantation*, HI), com uma única fluência de $1 \times 10^{17} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$ e acelerados a uma energia de 170 keV.

Após a implantação o conjunto foi submetido a um tratamento térmico de 1150 °C em atmosfera de N_2 (~1 atm) por 10, 30, 60 e 240 minutos. O tratamento térmico nucleia o excesso de íons de Si^+ na matriz de SiO_2 , formando assim os nanocristais (vide figura 2.2(a)), e regenera defeitos causados pela implantação. O efeito do tempo deste tratamento está ligado à distribuição de tamanho dos nanocristais, cujo tamanho médio aumenta com o tempo de tratamento (vide figuras 2.2(b) e (c)). Com isso temos o conjunto de amostras listado na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Variando os parâmetros de implantação e de tratamento térmico temos 12 amostras.

Tempo de tratamento térmico (min.)	Temperatura ambiente	600 °C
10	RT10	HI10
30	RT30	HI30 e P HI30*
60	RT60 e PRT60*	HI60
240	RT240	HI240

*Amostras submetidas a tratamento de passivação a 475 °C em *forming gas* (atmosfera com 5% de H_2 e 95% de N_2).

Na figura 2.2(a) temos uma imagem de alta resolução de microscopia de transmissão de elétrons (TEM) de uma amostra onde podemos observar a formação de regiões cristalinas após o recozimento e ao lado na figura 2.2(b) e 2.2(c) os histogramas obtidos por TEM para duas amostras, RT60 e HI60 respectivamente, onde observamos um maior tamanho médio de nanocristal para a amostra implantada a 600 °C.

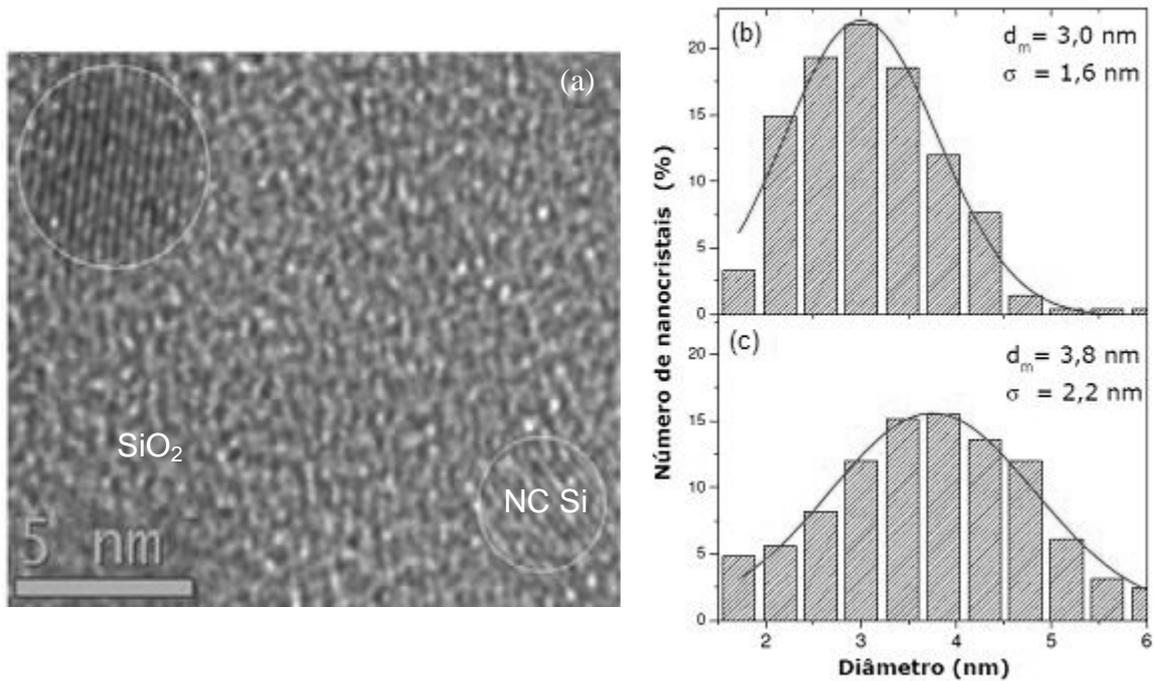


Figura 2.2: (a) Imagem de alta resolução para uma amostra implantada a 600 °C submetida a 1 hora de tratamento térmico, a separação entre os planos cristalinos é de 3,1 Å, compatível com uma rede cristalina do tipo diamante. Ao lado temos os histogramas para duas amostras do nosso conjunto, em (b) a amostra RT60 com nanocristais de 3,0 nm de diâmetro médio, e em (c) a amostra HI60 com diâmetro médio de 3,8 nm [Sias 2006] .

Também foram estudadas duas amostras implantadas à temperatura ambiente e a 600 °C, tratadas por 60 min. e 30 min. respectivamente, submetidas posteriormente a um tratamento de passivação a 475 °C em *forming gas* (atmosfera constituída por uma mistura de 5% de H₂ e 95% de N₂, a qual difunde H₂ para dentro da matriz durante o tratamento, passivando assim ligações pendentes na matriz, e nas interfaces nanocristais/matriz). Para comparação também foram feitas medidas de uma amostra sem implantação, ou seja, apenas o substrato de Si e a camada de SiO₂ crescida, amostra que chamaremos de SiO₂.

2.2 Técnica de Fotoluminescência

A técnica de fotoluminescência (*photoluminescence*, PL) consiste no estudo das propriedades ópticas de um material através da luz emitida por este quando estimulado por uma fonte luminosa monocromática. A luz emitida pela material traz consigo informações a respeito da energia de *gap* do mesmo e níveis de energia gerados por interações com impurezas, assim como estados criados na interface entre dois materiais (vide capítulo 1). Uma das grandes vantagens da PL é a de ser uma técnica relativamente simples que fornece informações relevantes sem danificar a amostra.

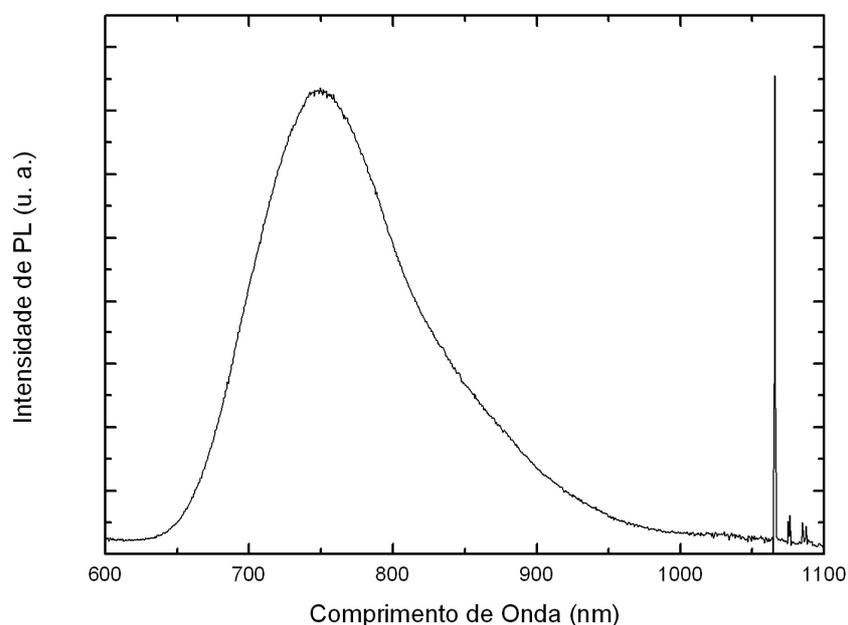


Figura 2.3: Espectro de fotoluminescência da amostra implantada a temp. ambiente, submetida a 10 min. de tratamento térmico a 1150 °C (nanocristais de Si), obtido a uma temperatura de 300 K, utilizando um laser com linha em 532 nm como fonte de excitação e como detector uma câmera CCD.

Coletando os fótons originados pela recombinação do par elétron-buraco do material através da luz espalhada pelo mesmo podemos estudar as diferentes emissões do material com o auxílio de um espectrômetro, obtendo assim os espectros de fotoluminescência da amostra, similares ao da figura 2.3 (um espectro típico de PL para as amostras de nanocristais de Si analisadas neste trabalho).

As medidas de fotoluminescência que apresentamos neste trabalho foram realizadas com as seguintes fontes de excitação: lasers com linha de emissão contínua em 325 nm, 442 nm e 532 nm. Com diferentes energias de excitação conseguimos acessar diferentes regiões do espectro visível e infravermelho próximo para o estudo das nossas amostras.

Para essa abrangência de espectro (espectro visível e infravermelho-próximo), também foram utilizados vários detectores com eficiências de absorção nas regiões onde foram relatadas bandas de emissão dos nanocristais de Si [Sias 2004, Canham 1990, Pavesi 2000, Wen 2007a, Dhara 2008]. Os detectores usados foram: uma fotomultiplicadora de GaAs para detecção entre 400 e 800 nm, uma câmera CCD para detecção entre 350 e 1000 nm e um fotodiodo de Ge refrigerado a nitrogênio líquido para detecção entre 800 e 1600 nm. As medidas foram realizadas no Laboratório de Propriedades Ópticas do Departamento de Física na Universidade Federal do Paraná e no Grupo de Propriedades Ópticas do Instituto de Física “Gleb Wataghin” na Universidade Estadual de Campinas.

Para medidas em função da potência foi utilizado um laser de estado sólido com linha em 532 nm e potência nominal de 300 mW; as potências de medida foram de 100 mW, 10 mW, 1 mW, 0.1 mW e 0.01 mW, ajustadas com o auxílio de um filtro de densidade neutro variável colocado na saída do laser e monitoradas por um medidor de potência posicionado entre o espelho e a lente de focalização do feixe sobre a amostras antes e depois de cada medida (Fig. 2.4). Nas medidas em função da temperatura as amostras foram colocadas num criostato de circuito fechado de He (com possibilidade de temperaturas entre 7 K a 800 K) e inicialmente variamos a temperatura de medida de 10 K até 290 K, em passos de 20 K. Em experimentos posteriores a variação de temperatura foi expandida até 510 K (vide capítulo 3). Para a detecção foi utilizado um espectrômetro Shamrock SR-303i (com rede de difração de 600 linhas/mm e *blaze* em 1000 nm) acoplado a um CCD DV401 – UV, ambos da empresa Andor. O sistema é totalmente controlado por computador. Os espectros de emissão dos nanocristais são obtidos após correções de eficiência da grade de difração e do CCD utilizados na detecção. Esse primeiro conjunto de medidas foi obtido no Laboratório de Propriedades Ópticas do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

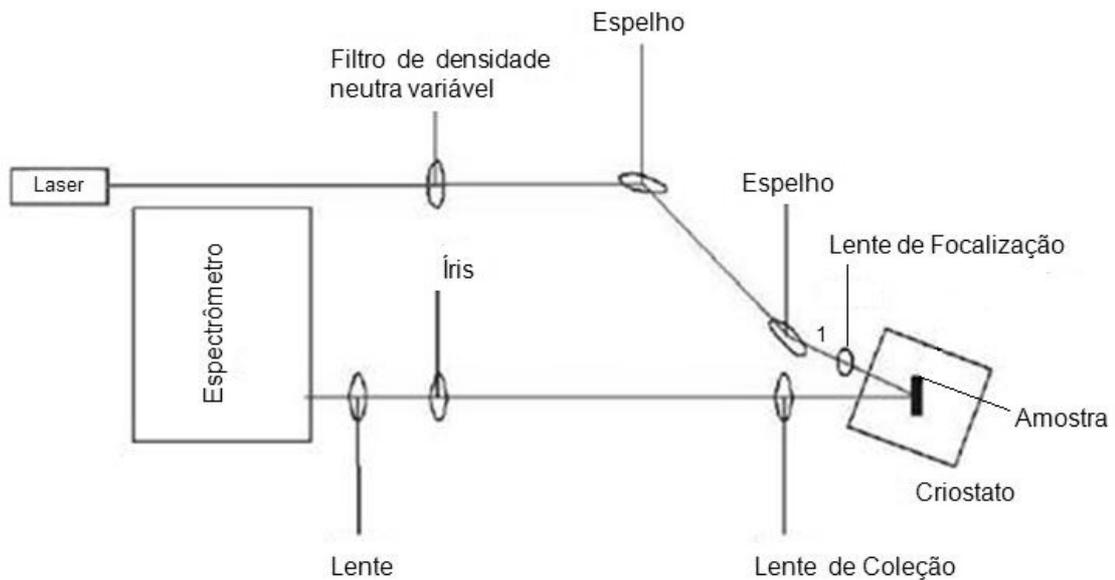


Figura 2.4: Montagem experimental de PL realizadas no LPO da UFPR, medidas realizadas utilizando um laser com linha em 532 nm com potência de 300 mW, ajustado em potências menores com o auxílio de um filtro de densidade neutra variável e um medidor de potencia posicionado em 1 antes e após cada medida.

As medidas de PL realizadas no Instituto de Física “Gleb Wataghin” na Universidade Estadual de Campinas foram feitas em sistema de imersão em He líquido (com possibilidade de temperaturas entre 2 K e 300 K), com linhas de excitação em 325 nm, 442 nm e 532 nm, detectores de diodo de Ge, fotomultiplicadora de GaAs e uma grade com *blaze* em 780 nm e 1200 linhas/mm. Com o intuito de complementar as medidas realizadas na UFPR e investigar especificidades de nossas amostras, fizemos medidas nas seguintes condições: (i) a temperaturas de 2 K na região de 400 – 800 nm com o detector de GaAs e a linha de excitação em 325 nm para amostras implantadas com substrato em temperatura ambiente; (ii) a ~10 K na região do espectro de 800 – 1100 nm com o detector de Ge para todas as amostras do conjunto descrito anteriormente (exceto amostra HI60 por problema de dimensões) com linhas de excitação em 442 nm e 532 nm. As potências de excitação foram de 40 mW para a linha em 532 nm, 20 mW para a linha em 442 nm e 15 mW para a linha em 325 nm e as medidas feitas com detector de Ge utilizaram um *chopper* com frequência de 200 Hz para a sincronização do amplificador *lock-in*, o qual foi responsável pela leitura do fotodiodo.

2.3 Tratamento de Dados da PL

O feixe do laser quando focalizado tem em média um diâmetro de 0,3 mm; considerando que esse feixe incida em uma região densa de íons de Si⁺ na matriz de SiO₂ com largura de 68,5 nm onde existem 10 % de íons Si⁺ em excesso, estimamos o volume total de Si em excesso atingidos pelo feixe como sendo da ordem de dezena de bilhões de nm³. Dividindo esse volume de Si em excesso pelo volume médio de um nanocristal, concluímos que o feixe atinge cerca de bilhões de nanocristais, os quais possuem diferentes tamanhos.

Com isso, apesar da emissão capturada pelo experimento de PL ser de origem discreta (níveis de energia discretos por confinamento em três dimensões) os bilhões de nanocristais iluminados pelo laser dão origem a uma banda larga para a energia de PL, resultantes da soma da luminescência individual desse nanocristais de tamanhos variados (considerando que as energias das emissões dependem do tamanho do nanocristal).

Logo, para nossas amostras que possuem um perfil gaussiano de distribuição de tamanhos (vide seção 2.1, figura 2.2(b) e (c)), e uma vez que confirmamos por medidas em diferentes regiões a homogeneidade da amostras nos planos paralelos à superfície, seria razoável considerar que distribuição de tamanhos nesse pequeno volume iluminado pelo feixe também siga uma curva gaussiana. Assim consideramos ser razoáveis, em primeira aproximação, formas de linha gaussianas para o ajuste das curvas de PL.

Para as amostras implantadas à temperatura ambiente foram necessárias 3 curvas para descrever com detalhes os espectros de PL e para as amostras implantadas a 600 °C foram utilizadas 4 curvas, por causa de uma estrutura adicional presente em medidas a baixas temperaturas em ~1,20 eV. Os dados de PL foram tratados utilizando o software Origin versão 6.1, o qual fornece o ajuste matemático escolhido (no nosso caso o ajuste gaussiano) e simula os dados experimentais através de várias interações até obter o melhor ajuste. Exemplos deste procedimento são mostrados nas figuras 2.5.

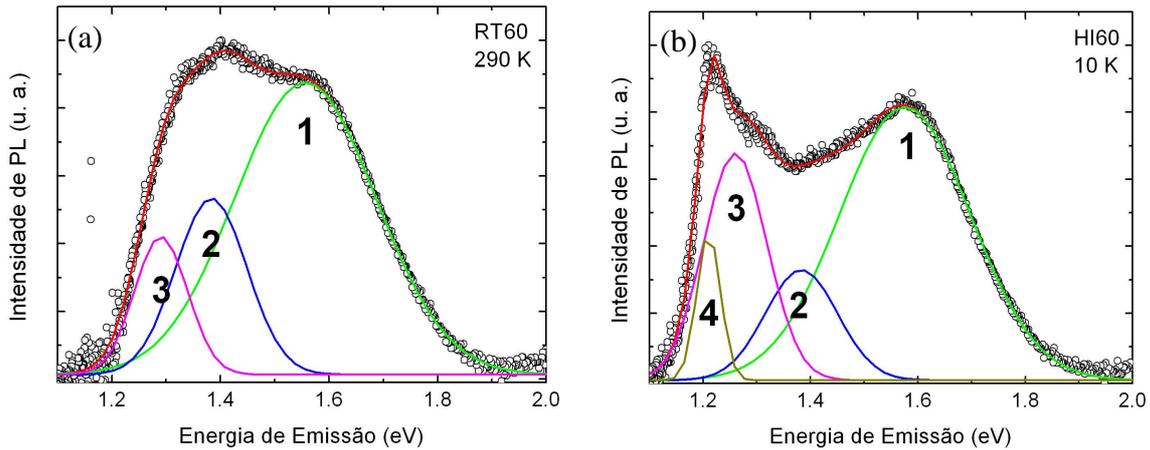


Figura 2.5: Exemplos de ajustes para espectros de PL das amostras: tratadas termicamente por 1 h após (a) implantação iônica a temperatura ambiente e (b) implantação a 600 °C nas temperaturas, onde se fez necessário um ajuste com uma gaussiana a mais: em (a) 3 gaussianas para amostra RT60 a 290 K e em (b) 4 curvas para amostra HI60 a 10 K. As gaussianas foram enumeradas em ordem decrescente de energia e as chamaremos de pico 1, pico 2, pico 3 e pico 4, de acordo com seu número. Esses espectros foram obtidos com um laser de linha em 532 nm e potência de 0,01 mW.

Nas figuras 2.5(a) e (b) vemos 3 e 4 gaussianas respectivamente ajustadas ao espectro de PL. Supõe-se que cada gaussiana representaria um conjunto de emissões relacionadas com o perfil de distribuição de tamanho das amostras. Considerando cada gaussiana uma banda de emissão, chamaremos essas bandas de pico 1, pico 2, pico 3 e pico 4 (em ordem decrescente de energia), de acordo com os números das figuras 2.5(a) e (b). As posições dos picos são: 1,56 eV; 1,38 eV e 1,29 eV para os picos 1, 2 e 3 da amostra RT60 (figuras 2.5(a)), e 1,58 eV; 1,37 eV; 1,25 eV e 1,21 eV para os picos 1, 2, 3 e 4 da amostra HI60 (figura 2.5(b)).

2.4 Fotoluminescência Resolvida no Tempo

Também realizamos medidas de fotoluminescência resolvida no tempo (*time-resolved photoluminescence*, TRPL), obtidas utilizando equipamentos do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da UNICAMP. A TRPL consiste basicamente na detecção, em diferentes instantes sucessivos, da luminescência proveniente da amostra, quando esta é estimulada por pulsos

de luz de tempo muito curto. Como estamos falando de pulsos da ordem de poucos picosegundos, com esta técnica se consegue estudar os processos de criação e recombinação do par elétron-buraco, e se obtém os tempos de recombinação radiativa dos diferentes processos eventualmente presentes na amostra.

O detector utilizado nesse caso foi um fotomultiplicador R943-02 de GaAs com resposta espectral entre 200 nm a 900 nm (a região espectral com a maior eficiência e menor variação na sensibilidade da fotomultiplicadora está entre 300 nm e 850 nm) semelhante à fotomultiplicadora utilizada na PL, entretanto o sistema de detecção da TRPL foi acoplado a uma câmera com resolução temporal (*streak camera*, figura 2.7), a qual consegue resolver uma janela temporal de 500 ps, até 10 ms com o auxílio de um sistema de controle e sincronização (figura 2.6).

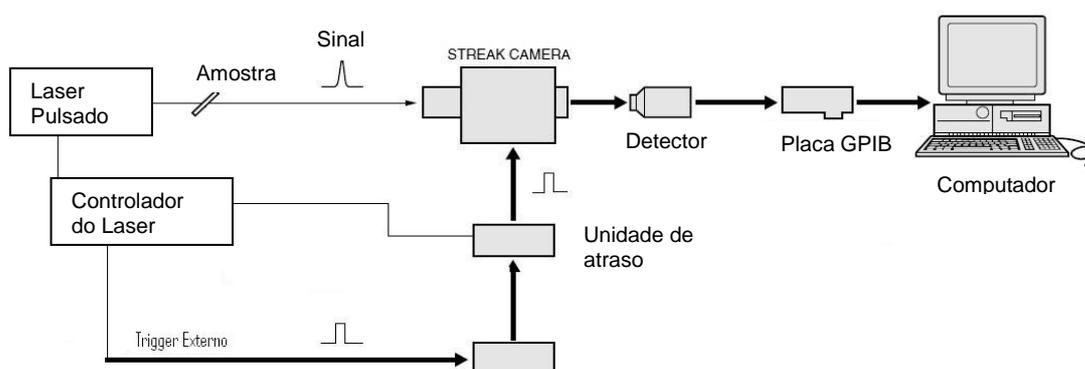


Figura 2.6: Para as medidas das nossas amostras, a *streak camera* foi coordenada ou pelo seu sistema próprio da Hamamatsu (tempos até microssegundos) ou por um *Boxcar* (para atraso de milissegundos na leitura), dependendo dos tempos a serem medidos. No computador os dados são interpretados pelo software HPD-TA (*High Performance Digital Temporal Analyzer*) fornecido pela empresa Hamamatsu, fabricante do sistema, o mesmo que controla a operação da câmara e do detector R943-02.

O sistema apresentado na figura 2.6 sincroniza a detecção da câmera com o pulso do laser através de um atraso temporal ajustado por uma unidade de atraso. Para medidas com janelas temporais de nanosegundos foi utilizada a unidade de atraso C1097-05 da Hamamatsu, enquanto que medidas com janelas de milissegundos foram realizadas com o auxílio de um *Boxcar* (equipamento que permitiu o atraso do sinal do laser para sincronizar a janela temporal da câmera).

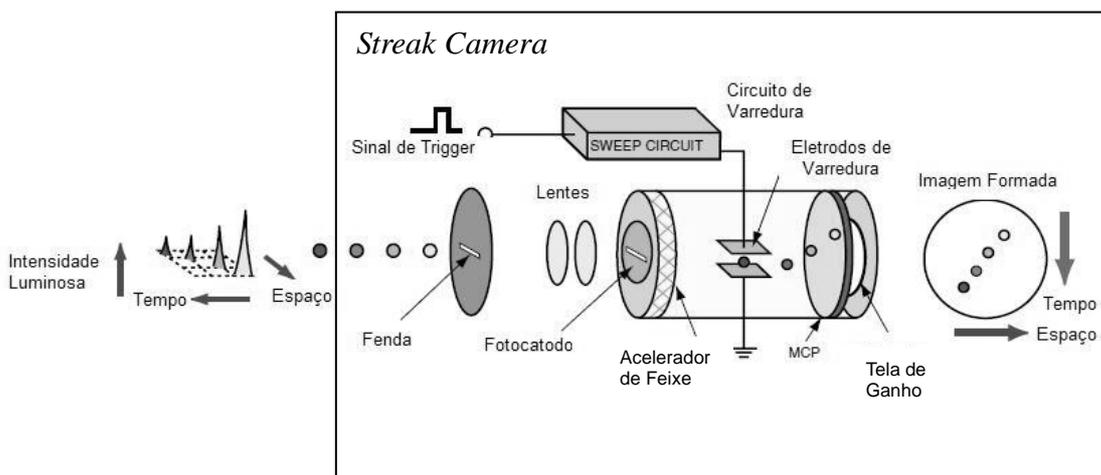


Figura 2.7: A *streak camera* transforma o perfil temporal de um pulso de luz num perfil espacial, que incide num detector. Com um circuito de varredura interno a *streak camera* consegue defletir um pulso de acordo com seu instante de chegada numa tela. A deflexão temporal da luz ao longo do detector possibilita a leitura da evolução temporal da intensidade luminosa do sinal incidente [Hamamatsu 2009].

O sistema óptico de lentes e espelhos é parecido com o utilizado para PL, porém o resfriamento nesse caso foi feito num sistema fechado de imersão em He líquido e as fontes de excitação são lasers pulsados. Para a medida de bandas com tempos de relaxação bastante diferentes foram necessários dois lasers pulsados, um com linha em 532 nm e pulsos de 5 a 15 ns repetidos a cada 67 ms para medir as bandas mais lentas e outro com linha em 371 nm e pulsos de 66 ps repetidos a cada 100 ns para a banda mais rápida. Utilizamos o laser de 371 nm para detecção centrada em 500 nm com grades com *blaze* de 780 nm, de 300 linhas/mm e 100 linhas/mm e o laser de 532 nm para detecção centrada em 800 nm com a mesma grade de 100 linhas/mm.

Utilizando o mesmo programa de aquisição HPD-TA, conseguimos isolar regiões menores da figura 2.8, integrando a intensidade tanto na escala horizontal (comprimento de onda) quanto na escala vertical (tempo). Isto nos possibilita selecionar, para o espectro inteiro medido pela *streak camera*, apenas a porção que seria relevante para cada uma das estruturas que aparecem no espectro de PL.

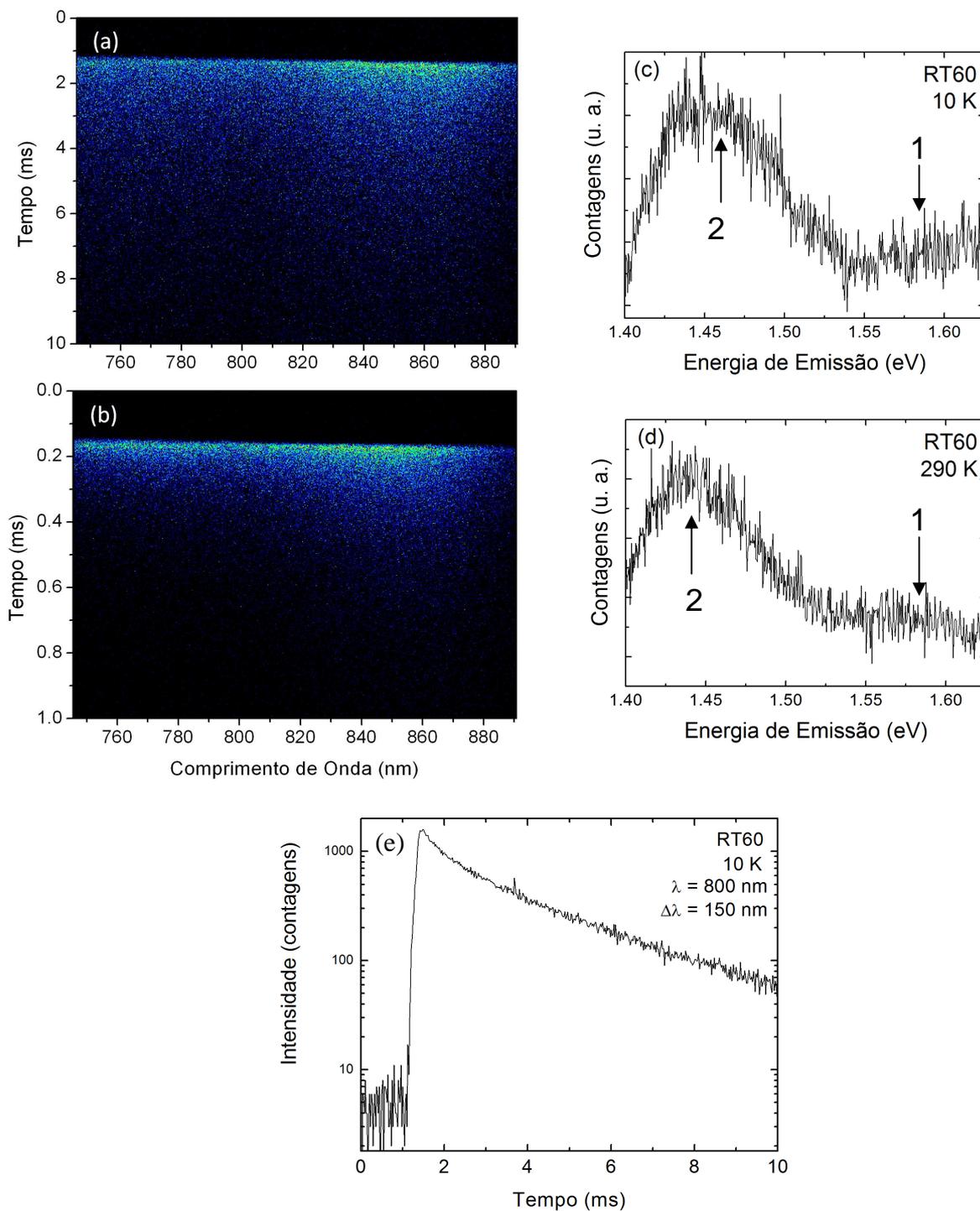


Figura 2.8: Imagens de fotoluminescência obtidas pela técnica de TRPL a 10 K (a) e a 290 K (b) excitando em 532 nm com um laser pulsado, com um período de pulso de 5 a 15 ns repetidos a cada 67 ms, a amostra implantada à temperatura ambiente, tratada termicamente a 1150 °C por 1 hora. A detecção foi realizada pelo fotomultiplicador R943-02 de GaAs com detecção centrada em 800 nm (a) e 810 nm (b) As imagens possuem largura de 150 nm no eixo horizontal , num intervalo de 10 ms (a) e 1 ms (b) no eixo vertical. Em (c) e (d) estão os espectros dessas fotoluminescências convertidos em energia, onde temos os topos as bandas correspondentes aos pico 1 e pico 2 observados pela técnica anterior de PL, indicados pelos números e setas. Em (e) temos o transiente integrando em relação ao eixo horizontal (comprimento de onda) a imagem de TRPL mostrada em (a).

Nas figuras 2.8(c) e (d) encontramos os espectros de PL, extraídos das imagens (a) e (b) obtidas por TRPL a 10 K (a) e 290 K (b), centradas em comprimento de onda de 800 nm e 810 nm respectivamente. Observa-se o topo da fotoluminescência das duas bandas atribuídas ao pico 1 e pico 2 da seção anterior e a diferença do comportamento temporal (eixo vertical das imagens em (a) e (b)) entre as duas medidas feitas a 10 K (a) e a 290 K (b).

Na figura 2.8(e) temos o transiente para o espectro todo fornecido pela imagem da figura 2.8(a) ($\Delta\lambda = 150$ nm) através de uma integração da imagem em relação ao eixo horizontal (comprimento de onda). Obtemos desse transiente (pelos ajustes exponenciais explicados na próxima seção) dois tempos de decaimento, 0,6 ms e 3,1 ms. Fazendo a integração de intervalos menores de comprimento de onda (de $\Delta\lambda = 5$ nm) nessa mesma imagem (figura 2.8(a)), centrados em; 750 nm, 755 nm, 760 nm, 765 nm, 770 nm, 775 nm, 780 nm, 785 nm, 790 nm, 795 nm e 800 nm, obtivemos os tempos mostrados na tabela 2.2. Como podemos notar os valores não parecem tender a mudar e a média estatística deles é 0,6 ms e 3,1 ms, iguais aos obtidos para a janela toda.

Tabela 2.2: Tempos de decaimento, τ_1 e τ_2 representam o tempo mais curto mais longo respectivamente.

posição central (nm)	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)
750	$0,3 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,5$
755	$0,5 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,5$
760	$0,5 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,5$
765	$0,3 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,5$
770	$1,1 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,5$
775	$0,7 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,5$
780	$0,7 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,5$
785	$0,6 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,5$
790	$0,6 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,5$
795	$0,8 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,5$
800	$0,6 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,5$

Isso permite analisar os tempos de decaimento das duas bandas de emissões dos nanocristais presentes nas figuras 2.8(a) e (b) separadamente, selecionando janelas com intervalos menores em comprimento de onda centradas na parte mais intensa das emissões de nosso interesse (λ do pico 1 e do pico 2 fornecido pela PL da TRPL) e integrando a imagem em relação ao intervalo de comprimento de onda analisado.

2.5 Tratamento de Dados da TRPL

Após a geração do pulso de luminescência pela excitação do laser pulsado o equipamento utilizado para TRPL obtém a contagem de fótons (figura 2.8) na qual podemos encontrar os tempos de vida (do seu momento de criação até a recombinação) do par elétron-buraco levando em conta que a intensidade da luminescência é proporcional ao número de pares elétrons buracos que se recombina (número de portadores, N) vezes a eficiência (quanto menor o tempo de recombinação mais eficiente, $1/\tau$) (equação 2.1).

$$I \propto \frac{N}{\tau} \quad (2.1)$$

O decaimento da densidade de pares elétron-buraco segue uma taxa de variação do tipo:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau}, \quad (2.2)$$

onde N é o número de pares elétron-buraco, τ é tempo de recombinação de portadores gerados num mesmo estado inicial. A solução para essa equação diferencial é:

$$N(t) = N_0 e^{(-t/\tau)}. \quad (2.3)$$

Substituindo 2.3 em 2.1, vemos que a intensidade medida na TRPL deve se comportar como uma mono exponencial em função do tempo. No entanto quando há uma forte dependência de τ com o número de portadores disponíveis (característica do material), e/ou estados iniciais diferentes emitindo na mesma energia a intensidade deixa de seguir o comportamento mono exponencial da expressão 2.3.

Nos transientes extraídos das imagens obtidas por TRPL neste trabalho (vide seção anterior), realizamos ajustes exponenciais utilizando a rotina do software Origin 6.1. Para um bom ajuste, tanto do pico 1 como do pico 2, foram necessárias duas exponenciais (vide figuras 2.9 e 2.10), conseqüentemente

obtemos dois valores, τ_1 e τ_2 , para o tempo de decaimento das emissões dos nanocristais, com seus respectivos coeficientes de amplitude (A_1 e A_2).

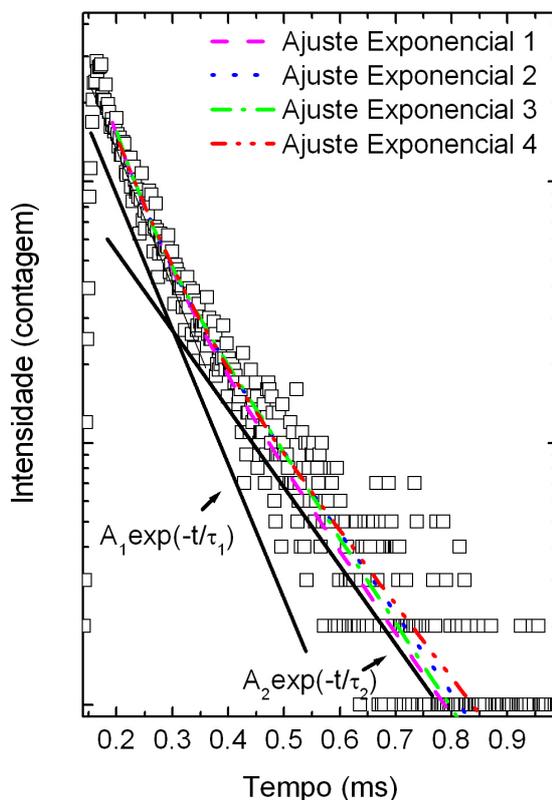


Figura 2.9: Exemplo de decaimento de PL para o pico 1 da amostra implantada à temperatura ambiente com 1 hora de tratamento térmico. Nota-se claramente a necessidade de utilizar duas exponenciais para o ajuste, e obtivemos assim 2 tempos, τ_1 e τ_2 . Com o intuito de minimizar a incerteza no tratamento de dados, foram feitos 4 ajustes para cada medida.

Para explicar o comportamento não mono exponencial de nossos transientes de TRPL, levantamos três hipóteses: (i) há dois mecanismos emitindo nas mesmas bandas, cada qual com sua eficiência quântica; (ii) o tempo de vida da recombinação do pares elétron-buraco no Si é bastante sensível à densidade de portadores, logo depende do tempo; ou (iii) há transporte de carga na matriz possibilitando a migração de portadores de nanocristais menores para maiores e havendo emissão em mesma energia de portadores absorvidos em estados iniciais diferentes.

Como veremos ao longo do capítulo na discussão sobre os dados de TRPL, acreditamos na primeira hipótese, já que a aproximação de τ independente do tempo é muito usual em outros semicondutores e a matriz de SiO_2 seria uma barreira muito alta para permitir fenômenos de transporte.

Sendo assim consideramos então que os dois tempos encontrados poderiam ser referentes à eficiência de dois mecanismos de emissão distintos ($1/\tau_1$ e $1/\tau_2$).

2.6 Excitação de Fotoluminescência

Para finalizar utilizamos a técnica de excitação de fotoluminescência (PLE) para investigar os possíveis estados excitados dos nanocristais (um teste direto da hipótese de confinamento quântico). Como atribuímos uma forma gaussiana às bandas da PL devido à distribuição de tamanho esperaríamos ver diferentes espectros de PLE para diferentes energias de detecção dentro dessa banda.

A ideia básica seria verificar se diferentes emissões dentro dessa banda possuem estados absorvedores diferentes, pois se o estado emissor for um estado confinado de um determinado tamanho de nanocristal, apenas esse tamanho de nanocristal emitirá nessa energia e logo os espectros de PLE de diferentes energias de emissão (nanocristais emissores de diferentes tamanhos) seriam diferentes, cada qual com seus próprios estados excitados. Por outro lado podemos descobrir também se alguma emissão possui diversos estados absorvedores, compatíveis com estados excitados de diferentes tamanhos, então essa emissão poderia ser atribuída a um estado de interface (uma vez descartada a hipótese de transporte pela matriz pelo seu *gap* elevado), utilizado como via de recombinação por diversos tamanhos de nanocristais (uma vez que estados de superfície seriam insensíveis ao tamanho do nanocristal).

O experimento de PLE consiste na utilização de uma fonte de excitação com energia variável, geralmente lâmpadas acopladas a monocromadores, ou lasers de comprimento de onda variável, em conjunto com um sistema de detecção idêntico ao da PL (mas fixo em um comprimento de onda de detecção). A variação da energia do feixe de excitação leva a ressonâncias com os estados eletrônicos na absorção, que por sua vez se traduz em um aumento na intensidade na emissão já que os portadores capturados relaxam e recombinam no mínimo de energia (PL). Assim, seria possível investigar os

estados de mais alta energia de um dado material observando o comportamento da emissão luminosa na região do nível fundamental.

Para nossas medidas foi utilizada como fonte de excitação variável uma lâmpada de Xe de arco voltaico mantida por uma fonte de tensão e corrente a 30 V e 35 A, acoplada a um monocromador com grade de 1200 linhas/mm com *blaze* em 780 nm, possibilitando excitações com energias variando de 6,19 eV a 1,43 eV.

As amostras foram esfriadas em um criostato de imersão em He líquido e a emissão foi detectada por uma fotomultiplicadora de GaAs (com limitação de detecção entre 300 nm e 900 nm) acoplada a um espectrômetro duplo com duas grades de 1200 linhas/mm e *blaze* em 780 nm (como esquematizado na figura 2.10). Foram realizadas medidas para diferentes emissões a duas temperaturas; 1,42 eV; 1,53 eV; 1,61 eV; 1,66 eV; 1,73 eV; 1,86 eV e 1,94 eV a 290 K e 1,45 eV; 1,53 eV; 1,63 eV; 1,76 eV; 1,86 eV; 2,00 eV a 10 K com excitações de 6,19 a 1,43 eV ou limitada pela emissão analisada.

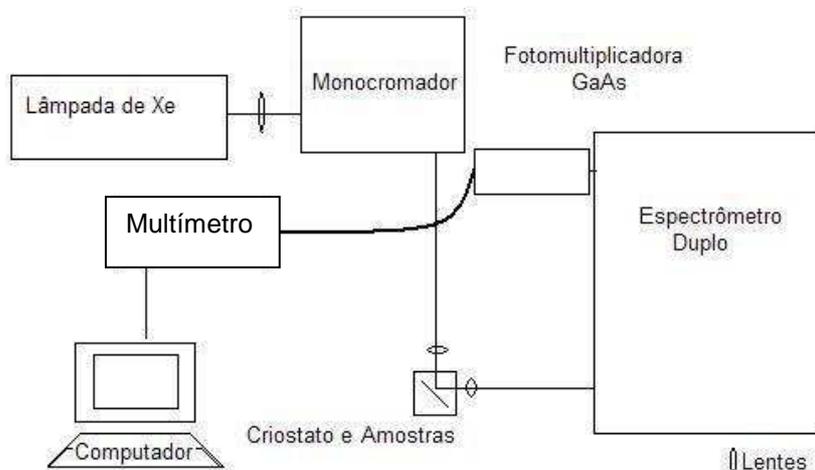


Figura 2.10: Arranjo experimental de PLE utilizando uma lâmpada de Xe e um monocromador para excitação variável.

O caminho óptico foi montado com lentes de quartzo e espelhos de alumínio (instrumentos adequados para se trabalhar na região do ultravioleta) no intuito de perder o mínimo possível de intensidade da fonte de excitação.

Também é importante corrigir o sinal de PLE pela resposta espectral do conjunto lâmpada/monocromador. A referência de eficiência dessa fonte luminosa foi obtida através de medidas feitas com um detector piroelétrico com

alta frequência de detecção (166 Hz), direto na saída do monocromador. Todos os dados obtidos foram corrigidos por essa curva de referência da lâmpada eliminando qualquer contribuição do espectro da lâmpada, do monocromador e dos filtros utilizados.

Ao variar a energia da fonte de excitação, deixando a energia de detecção fixa, levanta-se uma curva de PLE, que para a amostra RT60 apresenta o espectro dado pela figura 2.11.

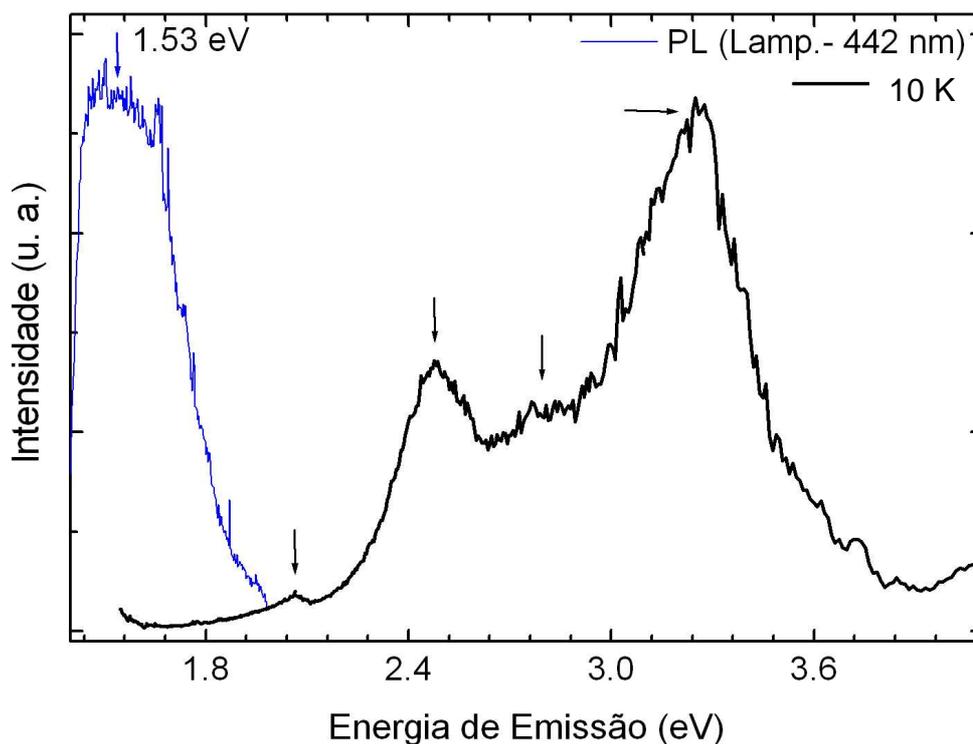


Figura 2.11: Espectro de PLE a 10 K da RT60, onde vemos os picos de absorção correspondentes às ressonâncias com estados excitados desta amostra (indicados pelas setas pretas), e a energia de detecção em 1,53 eV (indicado pela seta azul na PL realizada com o monocromador da lâmpada fixo em excitando em 442 nm)

3 Resultados e Discussões

No presente capítulo serão apresentados os resultados obtidos pelas técnicas ópticas de PL, TRPL e PLE realizadas em amostras com nanocristais de Si crescidos em matriz de SiO₂ por implantação iônica como descrito no capítulo anterior. Lembrando sempre que o foco de nosso trabalho é investigar o mecanismo físico responsável pela luminescência dos nanocristais, iremos priorizar o estudo dos fenômenos de emissão ligados às nanoestruturas, tais como confinamento quântico ou estados de interface, e desconsiderar emissões de impurezas na matriz de SiO₂ ou do substrato de Si.

Começaremos com uma breve análise do espectro total obtido com vários detectores abrangendo a larga faixa de comprimento de onda de 400 nm a 1100 nm, com o intuito de diferenciar a luminescência com origem nos nanocristais de Si da emissão luminosa do conjunto matriz (SiO₂) mais substrato (Si). Com isto poderemos concentrar nossos estudos apenas na região do espectro onde há emissão dos nanocristais de Si.

Nesta região de interesse (650 nm a 1100 nm), apresentamos uma análise da evolução da forma do espectro da PL com o aumento da potência de excitação e com o tamanho dos nanocristais, sendo que na última análise podemos verificar se as variações das bandas presentes nos espectros respondem como recombinações de estados confinados (se deslocando para menores energias com o aumento de tamanho) ou como estados de interface (não se deslocando apreciavelmente com a evolução de tamanho).

Nossa contribuição principal nesta área é investigar a evolução da PL em função da temperatura de medida, estudo nunca feito antes para essas amostras e, a nosso ver, importante para determinarmos o mecanismo por trás de cada banda de emissão presente nos espectros de PL. Já é de conhecimento da comunidade científica que os mecanismos envolvidos nas emissões dos nanocristais estão relacionados preferencialmente a dois processos: a recombinação via estados confinados e o decaimento via estados de interface (vide capítulo 1). Espera-se que as recombinações de cada mecanismo se comportem de maneira diferente quando variamos a temperatura de medida de PL; para as emissões com origem em estados

confinados do material dever-se-ia observar um deslocamento em energia similar ao do material *bulk*, um *redshift* (deslocamento do *gap* para menores energias) [Varshni 1967], enquanto que as emissões com origem em estados criados na interface (ou outros estados localizados) se deslocariam bem menos com a variação da temperatura, ou até mesmo não mostrariam alteração em sua energia de emissão [Wang 2005].

Os resultados de fotoluminescência em função da potência e em função da temperatura nos possibilitam apresentar um modelo para a emissão luminosa das nanopartículas de Si, obtidas através de implantação iônica, e geram questões que tentarão ser respondidas utilizando outras técnicas de fotoluminescência, conforme apresentado ao final deste capítulo.

3.1 Espectro Total

Uma particularidade das nanopartículas de Si em matriz de dióxido de Si é que há relatos de emissão luminosa desde o visível até o infravermelho próximo [Canham 1990, Min 1996, Brogersman 1998, Iwayama 1998, Wen2007a, Derr 2009] além de eventuais contribuições do próprio substrato de Si, em nosso caso. Assim, o intervalo espectral a ser investigado é muito grande e infelizmente não há um único detector que possua eficiência alta e constante, capaz de cobrir uma varredura como a que apresentaremos em seguida. Ainda por cima, os detectores possuem eficiência que varia (às vezes drasticamente) com o comprimento de onda, de forma que é importante estar atento para eventuais correções de resposta do sistema detector-espectrômetro.

Com isso em mente, vamos apresentar o que chamamos de espectro total de PL, abrangendo a faixa espectral ampla que vai de 400 nm a 1100 nm e que só pode ser levantada com a utilização de vários detectores diferentes. Assim determinamos a faixa do espectro mais interessante para a investigação do mecanismo de emissão dos nanocristais.

As medidas de espectro total foram realizadas para a amostra RT10 (implantação em temperatura ambiente, seguida por tratamento térmico de 10 min. a 1150 °C, vide Tabela 2.1) e uma amostra não-implantada (amostra com

a matriz de SiO₂ crescida sobre o substrato de Si sem nenhum tratamento). Obtemos dois espectros para baixas temperaturas (2 K – 10 K), apresentados nas figuras 3.1 e 3.2.

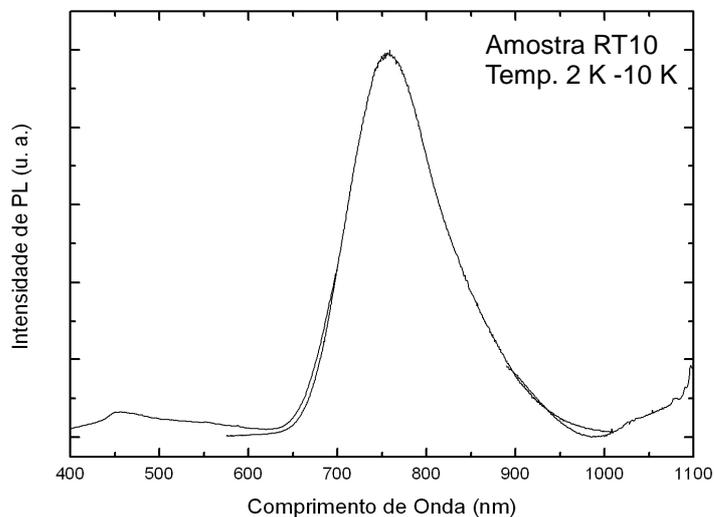


Figura 3.1: Espectro de PL na faixa de 400 nm a 1100 nm para a amostra RT10. As medidas foram feitas com energias de excitação diferentes (linhas em: 325 nm, 532 nm e 442 nm), com 3 detectores (fotomultiplicadora de GaAs, câmera CCD e fotodiodo de Ge) e a baixas temperaturas (2 K – 10 K).

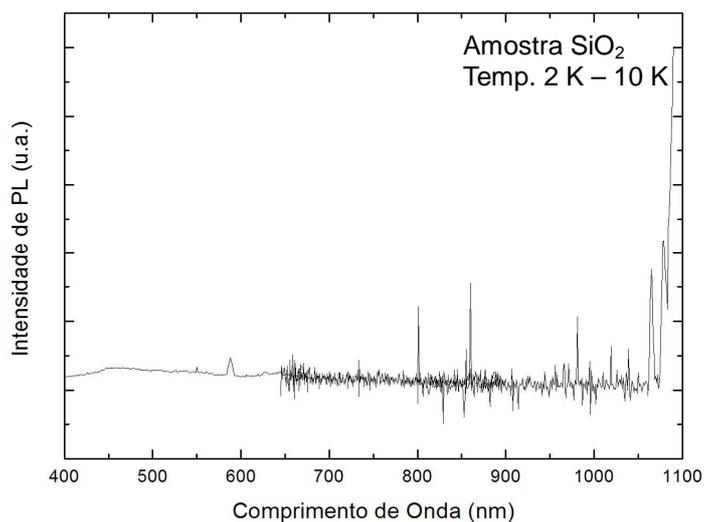


Figura 3.2: Espectro de PL na região de 400 nm a 1100 nm para a amostra não implantada. As medidas foram feitas com energias de excitação diferentes (linhas em: 325 nm, 532 nm e 442 nm), com 3 detectores (fotomultiplicadora de GaAs, câmera CCD e fotodiodo de Ge) e a baixas temperaturas (2 K – 10 K).

Comparando as emissões presentes nos espectros das figuras 3.1 e 3.2 fica evidente que a região de emissão dos nanocristais está entre 650 nm e 1100 nm, pois essa emissão só está presente na amostra implantada. Também é perceptível a existência de duas outras estruturas, uma por volta de 450 nm, e outra em 1100 nm. A intensidade em ambos os espectros é arbitrária e normalizada, o que impossibilita uma comparação de intensidade, porém ainda podemos inferir que ambas as emissões estão presentes tanto na amostra implantada como na amostra não implantada (independentemente de suas intensidades).

Com base nesta comparação, vamos apresentar a seguir algumas considerações a respeito de duas regiões espectrais de 400 nm a 600 nm e de 1100 nm a 1300 nm para justificar os limites de detecção utilizados na investigação da luminescência dos nanocristais de Si (600 nm a 1100 nm).

3.1.1 Emissão no Visível: 400 nm a 600 nm

Quando estudamos apenas a forma da emissão na região de 450 nm, (vide figura 3.3(a)) vemos que não há diferença no formato da emissão da amostra implantada com relação à amostra não-implantada. Uma vez que a amostra não-implantada também apresenta estrutura similar, podemos afirmar que a emissão nessa região não seria originada pelos nanocristais, mas por algum mecanismo ligado à matriz SiO₂. O fato da forma de PL nessa região espectral ser semelhante nas amostras implantada e não-implantada sugere que essa banda seja produzida durante o processo de formação da camada de SiO₂ com a eventual inclusão de impurezas (chamados na literatura de centros de cor) na matriz amorfa [Landolt-Börnstein 2006].

Para investigar com mais detalhes foram feitas medidas a 2 K, para todas as amostras implantadas com substrato em condições de temperatura ambiente (vide tabela 2.1), assim como a amostra não implantada. Nesses espectros, mostrados na Fig. 3.3(b), é possível observar que quanto maior o tempo de tratamento térmico, menor é a intensidade da banda em 450 nm para as amostras implantadas, exceto para a amostra passivada. Isto pode ser compreendido em termos dos mecanismos envolvidos na produção das amostras.

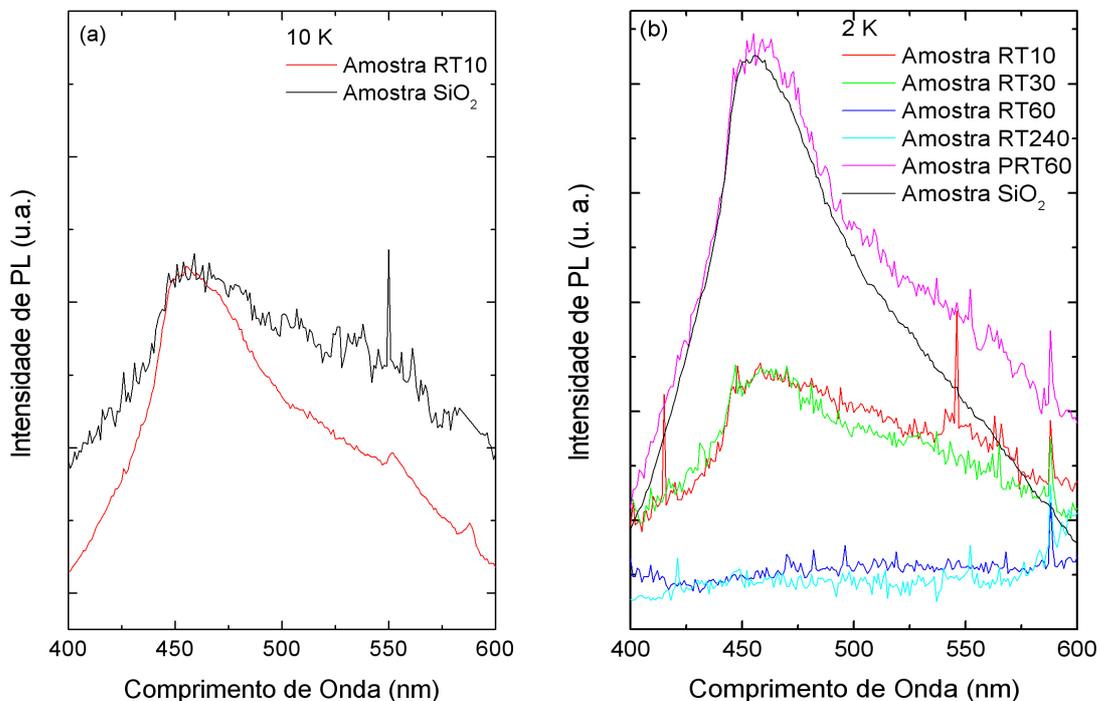


Figura 3.3: (a) Espectro de 400 nm a 600 nm para amostra RT10 (curva em vermelho) e amostra não implantada a 10 K (SiO_2 curva em preto). (b) Espectros de PL a 2 K para amostras implantadas com substrato em condições de temperatura ambiente com diferentes tempos de tratamento térmico e uma amostra posteriormente passivada; 10 min. (em vermelho), 30 min. (em verde), 60 min. (em azul), 60 min. seguida de passivação (em magenta) e 240 min. (em ciano). Também estão presente em (b) o espectro para amostra não implantada (em preto). Todas essas medidas foram realizadas sobre excitação de 15 mW com linha em 325 nm.

O tratamento térmico realizado em todas as amostras tem como principais consequências a regeneração da matriz, reorganizando as regiões de defeitos causados à matriz durante o processo de implantação e o mais importante, a nucleação do excesso de Si^+ implantado, formando assim os nanocristais (vide capítulo 2). Um tratamento térmico muito longo induz a formação de nanocristais maiores, à custa da difusão de Si dentro da matriz.

Este processo pode gerar um grande número de ligações pendentes que funcionam como sítios de armadilhamento de portadores, com posterior recombinação não-radiativa, diminuindo assim a oferta de portadores para a emissão de luz nos centros de cor no SiO_2 . Assim, é natural que à medida que o tamanho dos nanocristais cresce, aumenta o número de ligações pendentes na matriz e diminui a intensidade da banda em 450 nm.

Para comprovar esta hipótese apresentamos na figura 3.3(b) o espectro da amostra PRT60, semelhante à amostra RT60, mas que foi submetida a um processo de passivação. O processo de passivação consiste em introduzir

hidrogênio na matriz de SiO₂ através de tratamento térmico (em temperaturas mais baixas que no processo de formação das nanopartículas) e assim diminuir o número de ligações pendentes no óxido, diminuindo a quantidade de portadores presos nestes sítios de armadilhamento. Desta maneira, mais portadores podem alcançar os centros de cor no SiO₂ e o sinal de PL desta fonte aumenta novamente.

Se compararmos o espectro de emissão da amostra PRT60 (em magenta) com o da RT60 (em azul), presentes na figura. 3.3(b), verificamos que a difusão de hidrogênio para dentro da matriz durante o processo de hidrogenação faz ressurgir a estrutura existente antes da implantação e de tratamentos térmicos prolongados. Sendo assim podemos dizer que o hidrogênio neutraliza novamente as armadilhas próximas a esses centros de cor da matriz e eles voltam a ser opticamente ativos.

Concluindo, podemos dizer pelo que é mostrado nas figuras 3.3(a) e 3.3(b), que as emissões na região espectral em menores comprimento de onda existem antes mesmo da implantação, um indicativo que os nanocristais não são a origem dessas recombinações entre 400 nm e 600 nm. Tais emissões estariam relacionadas com impurezas presentes na matriz de SiO₂, e sendo assim esta região espectral está fora da região de interesse para nosso trabalho, estabelecendo 600 nm como sendo nosso limite inferior em comprimento de onda para os estudos sobre a luminescência dos nanocristais de Si.

3.1.2 - Emissão no Infravermelho: 1100 nm a 1300 nm

Avaliando agora o espectro da amostra não implantada na região de infravermelho, estipulamos nosso limite superior de comprimento de onda. Na figura 3.4 temos o espectro dessa região para a amostra mencionada a 10 K, excitada por um laser com linha em 532 nm e 40 mW de potência, obtida por um detector de Ge.

Observamos uma emissão bastante forte em 1151 nm, acompanhada de duas estruturas menores, uma em 1109 nm e outra em 1220 nm. O *gap* do Si *bulk*, conhecido como sendo indireto com energia de ~1,15 eV a baixas temperaturas (vide capítulo 1) [Varshni 1967], corresponde a uma emissão por

volta dos 1076 nm. Então este valor nos dá um limite superior em comprimento de onda para um eventual espectro de nanopartículas, pois se tendermos o tamanho do nanocristal ao infinito seu *gap* deve no máximo se aproximar do *gap* do Si *bulk*, ou seja; nanocristais menores, os quais sofrem efeito de confinamento, devem apresentar energias de recombinação necessariamente superiores à energia de recombinação no Si *bulk*.

Nanocristais grandes o suficiente para serem considerados um *cluster* de Si com propriedades quase similares ao *bulk* deveriam apresentar emissão luminosa muito pouco intensa, e efeitos de confinamento quântico desprezíveis (emitindo em energias próximas à do Si *bulk*) e não interessam ao nosso trabalho. Isto tudo indica que nesta região (1100 nm a 1300 nm) a contribuição do substrato dominaria completamente o espectro. De fato, as três estruturas presentes no espectro da amostra de óxido (Fig. 3.4) são emissões conhecidas desde a década de 70, associadas a impurezas residuais no Si [Landolt-Börnstein 2006].

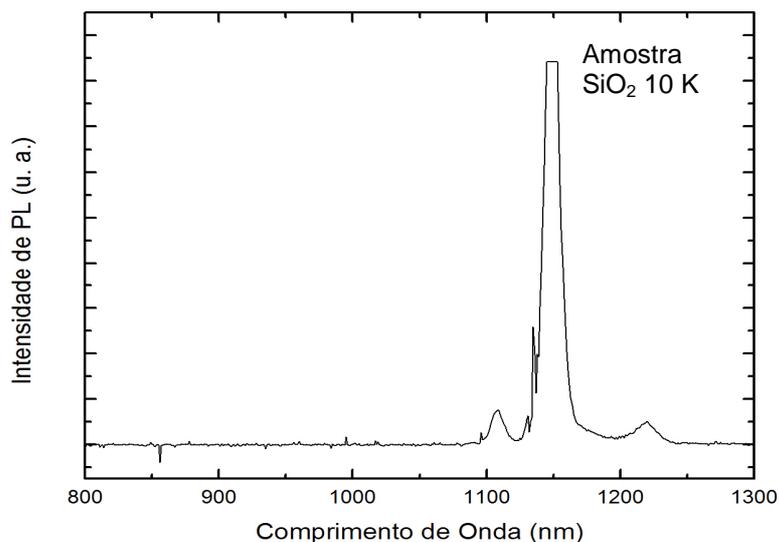


Figura 3.4: Espectro da amostra não-implantada a 10 K, obtido com um detector de Ge. Podemos distinguir três emissões na região do infravermelho, associadas a impurezas residuais do Si *bulk*.

Então deixaremos de lado a região espectral acima de 1100 nm porque as emissões desta faixa do espectro não estão diretamente relacionadas à emissão luminosa dos nanocristais de Si. A faixa de interesse para este trabalho, portanto, restringe-se de 600 nm a 1100 nm, e será explorada a partir da próxima seção.

3.2 - Potência de excitação e tamanho de nanocristais

Agora discutiremos a evolução da PL com a potência de excitação utilizada nas medidas e, em seguida, com o tamanho dos nanocristais (de maneira qualitativa). Como já mencionamos, essa análise já foi feita para nosso conjunto de amostras por colaboradores do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul [Sias 2004, Sias 2006], porém optamos por refazer esse estudo por dois motivos: (i) avaliar a dependência da emissão luminosa com a potência, para garantir o melhor parâmetro de potência de excitação para nosso sistema de medidas a baixas temperaturas; (ii) focar a nossa investigação sobre os mecanismos de emissão das nanopartículas.

Como é conhecido na área de propriedades ópticas, a potência de excitação usada em medidas de PL pode saturar alguns canais de recombinação (ou mesmo saturar mecanismos de emissão) e favorecer emissões com uma densidade de estados maior (que abrigam uma maior população de portadores sem saturar). Isso pode deformar o espectro de PL dando uma intensidade relativa maior às emissões não saturadas em relação às emissões já saturadas, deformando assim a informação de intensidade relativa entre as diferentes emissões do espectro [Sias 2005, Sias 2006].

Entendendo que é fundamental um espectro não deformado para um estudo detalhado a respeito das emissões dos nanocristais, nessa subseção investigaremos o comportamento da PL com a potência de excitação a fim de determinar a melhor potência de excitação que evite a saturação da PL e ao mesmo tempo apresentar boa relação sinal/ruído nos dados experimentais.

Em seguida apresentamos uma breve análise qualitativa sobre o comportamento da PL em função do tempo de tratamento térmico e temperatura de implantação. Basicamente esses dois parâmetros de crescimento alteram a distribuição de tamanhos dos nanocristais presentes nas amostras [Sias 2004, Sias 2006] e isto se reflete diretamente no espectro de PL. Compreender esta característica da emissão das nanopartículas também é vital para os estudos de PL em função da temperatura, que é a parte central de nosso trabalho.

3.2.1 Potência de excitação

As medidas variando a potência foram realizadas no Laboratório de Propriedades Ópticas do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, trazendo informação ainda não explorada a respeito desse comportamento em baixas temperaturas e verificando a(s) melhor(es) potência(s) de excitação para nosso sistema de medidas.

Como já mencionamos, neste trabalho consideramos a hipótese de dois mecanismos envolvidos na luminescência das nanoestruturas de Si: confinamento quântico ou estados de superfície (vide capítulo 1). Imaginando que esses mecanismos possuem diferentes densidades de estados, esperaríamos um menor número de estados disponíveis para recombinações via estados de superfície, uma vez que a densidade desses estados é limitada pelo número de ligação da mesma espécie emissora presente na interface Si/SiO₂. Sendo assim espectros com altas potências de excitação poderiam saturar o mecanismo com menor número de estados disponíveis (densidade de estados baixa) antes do mecanismo com maior disponibilidade para os portadores (densidade de estado alta), deformando o espectro de PL.

Para a investigação futura de PL com a temperatura, procuramos evitar potências de excitação que entrem na região de não-linearidade da PL (potências as quais a PL já não responde de forma linear, por motivo de saturação) e identificar uma potência segura a fim de analisar o comportamento de todas as emissões com a evolução da temperatura sem deformar nenhuma contribuição.

Para identificar potências suficientemente baixas, com resposta linear para todas as emissões envolvidas, foram realizadas medidas com 5 potências, a 15 temperaturas, para 8 amostras do nosso conjunto (RT10, RT30, RT60, RT240, HI10, HI30, HI60 e HI240, vide tabela 2.1). De todos estes dados, apresentaremos apenas os espectros obtidos a 10 K e 290 K, com 5 potências diferentes, para duas amostras com temperaturas de implantação diferentes, porém submetidas ao mesmo tratamento térmico (amostras RT60 e HI60, figura 3.5). Verificamos que as outras amostras se comportam de maneira semelhante e não apresentaremos todos os dados para evitar duplicação.

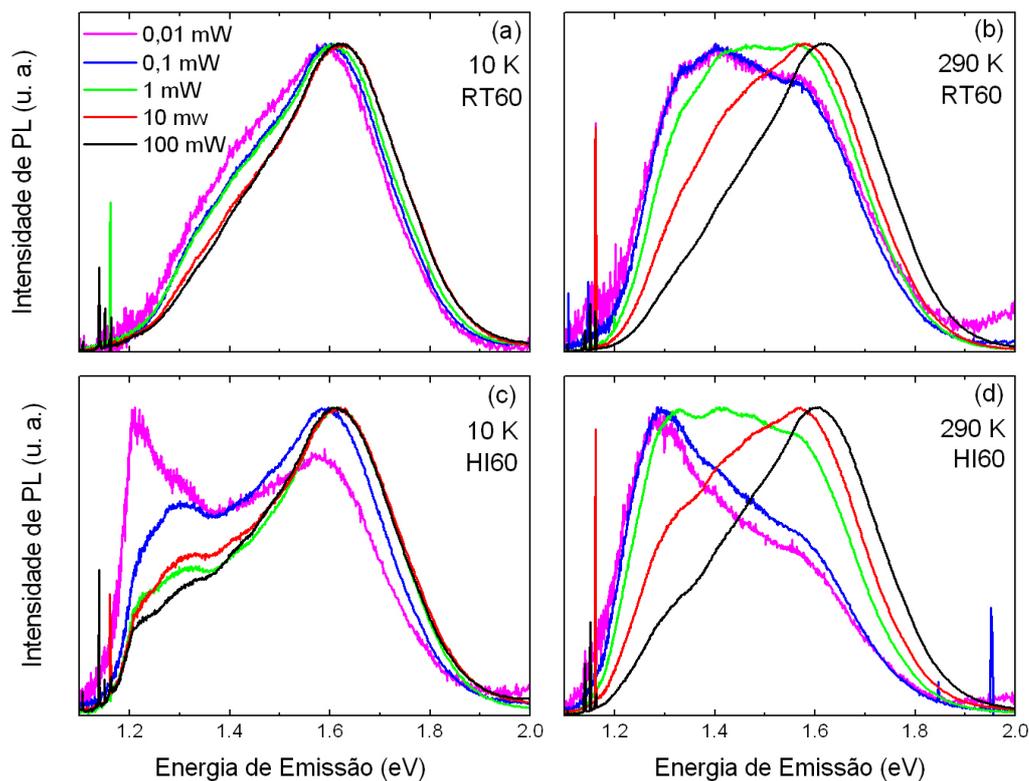


Figura 3.5: Medidas de PL realizadas a 10 K e 290 K, para as amostras RT60 e HI60. Em (a) e (b) vemos os espectros de PL da amostra RT60 excitadas por um laser com linha em 532 nm a 10 K e 290 K respectivamente, para 5 potências de excitação diferentes; 100 mW (em preto), 10 mW (em vermelho), 1 mW (em verde), 0,1 mW (em azul) e 0,01 mW (em magenta). Em (c) e (d) temos as mesmas condições de medidas para a amostra HI60. Todas as curvas foram normalizadas pela emissão predominante para evidenciar os efeitos de forma de linha.

Estudando os espectros da amostra RT podemos dizer que a 10 K (figura 3.5(a)) o efeito da saturação da PL afeta pouco o formato da curva, enquanto que para medidas feitas a 290 K (figura 3.5 (b)) fica claro que altas potências de excitação prejudicam a observação da emissão em energias menores (onde se localizariam os pico 2 e 3 da figura 2.5(a), esse picos foram obtidos com o ajuste de 3 gaussianas, como descrito no capítulo 2, e suas posições centrais a 290 K ficam em torno de 1,3 eV e 1,4 eV respectivamente).

Olhando agora para os espectros da amostra HI60 (figuras 3.5(c) e 3.5(d)) percebemos que, além da saturação semelhante à observada na amostra RT60 a 290 K, a PL também sofre uma saturação a 10 K, porém as emissões que saturam nesse caso não são relacionadas ao pico 2 e 3, mas

sim a uma estrutura adicional em menores energias (vide figura 2.5(b), pico 4 com centro em $\sim 1,20$ eV). Altas potências deformam bastante o espectro dessas amostras, tanto a 10 K como a 290 K, diferentemente das amostras implantadas em temperatura ambiente, as quais a 10 K têm pouca variação na forma da PL com a potência.

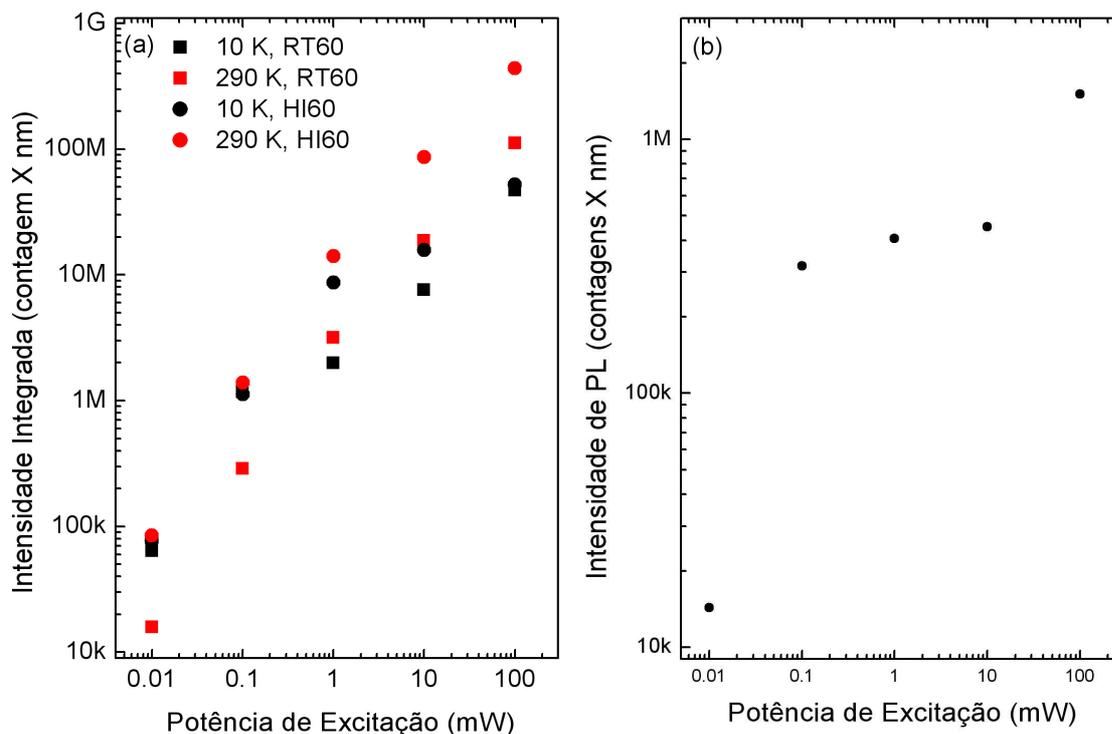


Figura 3.6: Intensidades integradas das emissões (a) em maior energia e (b) emissões em menores energias, pico 1 e pico 4 respectivamente obtidos por ajustes gaussianos dos espectros de PL (vide capítulo 2), em função da potência de excitação para as amostras RT60 e HI60. A detecção foi feita com por uma câmera CCD e as temperaturas de medidas foram de 10 K e 290 K, sendo que o pico 4 só tem alguma importância para os espectros a baixa temperatura e nas amostras implantadas a 600 °C.

Sobre a intensidade das bandas de emissões (área da gaussiana que representa cada uma das estruturas espectrais nos ajustes, picos 1, 2, 3 e 4) podemos dizer que de forma geral as emissões saturam tanto a 10 K quanto a 290 K para potências maiores que 1 mW, no entanto para medidas a 290 K a banda em maiores energias não atinge o estado de saturação como as demais (vide figura 3.6(a) símbolos em vermelho), gerando a deformação presente nas figuras 3.5(b) e (d). A 10 K até mesmo a banda em maiores energias satura

acima de 0,1 mW, o que explica porque não há grandes deformações nos espectros da figura 3.5(a) para a amostra implantada a temperatura ambiente (figura 3.6 (a) símbolos em preto). No entanto para a amostra implantada a 600 °C a saturação da PL a 10 K já é atingida para potências superiores a 0,01 mW (vide figura 3.5(c)), o que pode ser explicado pela saturação rápida da estrutura adicional em menores energias presentes nas amostras implantadas a 600 °C (figura 3.6(b)).

A saturação mais rápida das bandas em menores energias indica que o número de estados disponíveis com essa energia de emissão é menor que o número de estados com emissão na banda mais energética (pico1 da figura 2.5(a) e (b), com centro localizado em $\sim 1,6\text{eV}$). Isso pode ser um indicativo claro de que as recombinações nessa faixa do espectro ocorrem através de estados confinados, já que (como mencionado anteriormente) é esperada uma maior densidade de estados para as bandas confinadas do Si.

Desta maneira, também podemos indicar que a única potência fora do regime de saturação para todas as emissões, tanto a 290 K quanto a 10 K, para amostras implantadas a temperatura ambiente e a 600 °C, foi a potência de 0,01 mW, a única que será utilizada daqui para diante nesta seção.

3.2.2 Tamanho de Nanocristais

Agora iremos fazer uma breve análise qualitativa da evolução da PL com tempo de tratamento térmico e com a temperatura de implantação. Já é de conhecimento da comunidade científica que ambos os parâmetros facilitam a obtenção de tamanhos de nanocristais maiores, ou seja, quanto maior a temperatura de implantação e maior o tempo de tratamento térmico, maior o nanocristal formado [Sias 2004, Sias 2006].

Pensando em mecanismo de emissão pela hipótese de confinamento, quando aumentamos o tamanho médio da distribuição de nanocristais presentes nas amostras é esperado um deslocamento do centro das emissões para energias menores, uma vez que para nanocristais maiores o valor do *gap* confinado é menor. Além disso, o aumento de tamanho também faz a estrutura de bandas dos nanocristais se tornar cada vez mais parecida com estrutura responsável pela recombinação indireta no Si *bulk*, o que faria a luminescência

perder intensidade rapidamente devido à baixa taxa de recombinação.

Pela hipótese de estados de superfície também é esperada uma queda na luminescência quando crescemos os nanocristais por tratamento térmico, ou por temperatura de implantação, porque a razão superfície/volume cai para nanocristais maiores e a densidade de estados de superfície se torna muito pequena em comparação com a densidade de estados confinados dos nanocristais de Si. Porém não é esperada uma variação de energia de recombinação desses estados, já que sua energia de recombinação é independente do tamanho do nanocristal (vide capítulo 1).

Para efetuar uma análise qualitativa do efeito do crescimento dos nanocristais iremos apresentar espectros de PL obtidos a 10 K com potência de excitação de 0,01 mW com linha em 532 nm, para amostras implantadas a duas temperaturas (ambiente e 600 °C) e submetidas a tratamentos térmicos de 10, 30, 60 e 240 minutos.

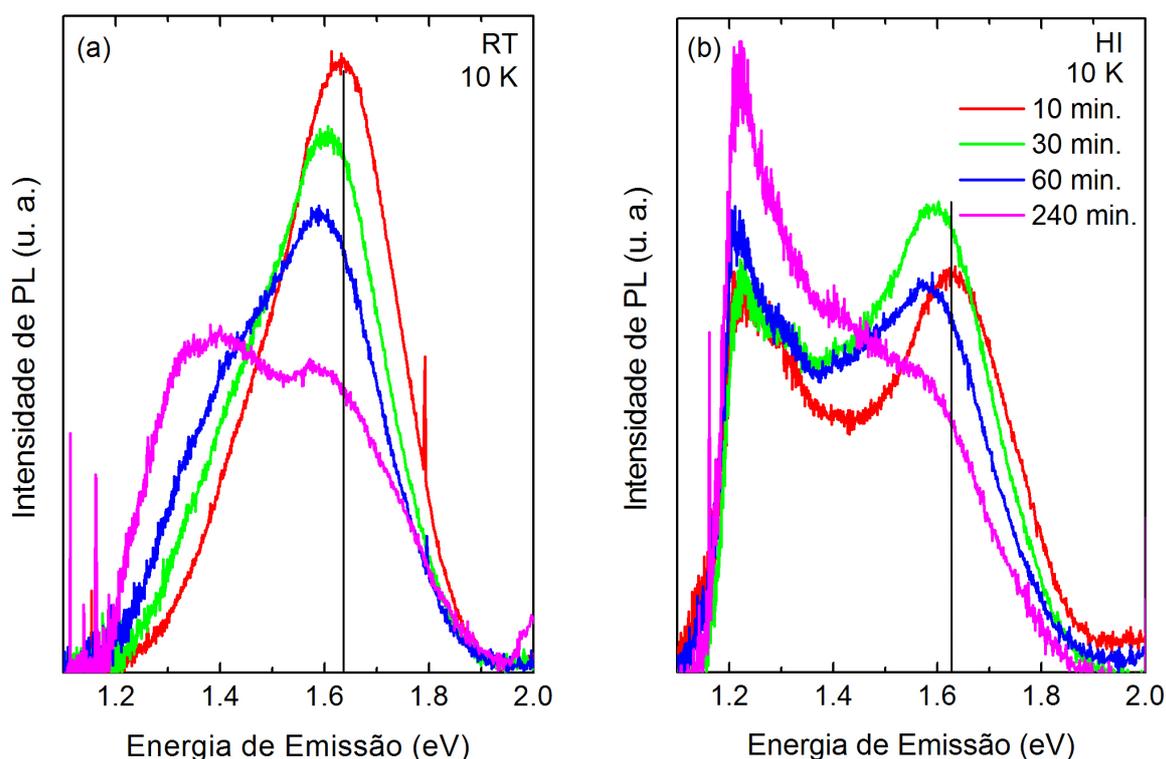


Figura 3.7: Espectros normalizados obtidos a 10 K, com potência de excitação de 0.01 mW com excitação em 532 nm, para as amostras (a) implantadas à temperatura ambiente, e (b) implantadas a 600 °C. Observa-se um *redshift* para o pico em maiores energias (pico 1, seguindo a nomenclatura proposta no capítulo 2), o qual é bem definido no espectro de PL.

Conforme os espectros de PL das figuras 3.7(a) e (b) ilustram, as amostras implantadas a quente (figura 3.7(a)) apresentam estruturas de emissão em baixa energia (pico 2 e 3) com intensidade relativa ao pico 1 mais intensa que nas amostras implantadas à temperatura ambiente (figura 3.7(b)), o que pode ser atribuída à formação de nanocristais maiores, os quais emitiriam em baixas energias, ou um enfraquecimento da emissão via confinamento (pelo motivo mencionado anteriormente a respeito do caráter desses nanocristais maiores se tornar mais parecido com o material *bulk*) que pode favorecer emissões relacionadas a estados de superfície.

Analisando a evolução com o tempo de tratamento térmico (figuras 3.7(a) e (b)) fica claro o deslocamento sofrido pelo pico 1 para menores energias (*redshift*). Esse efeito, que já era esperado para bandas relacionadas a estados confinados quando aumentamos o tamanho dos nanocristais, reforça a influência de recombinações banda-a-banda para o pico 1.

Quanto às demais emissões (pico 2 e pico 3) podemos dizer que o tempo de tratamento parece melhorar a emissão do pico 2, o que poderia ser explicado pelo deslocamento sofrido pelo *gap* confinado para essa região com o crescimento de nanocristais. Estas bandas (pico 2 e 3) parecem também sofrer um *redshift* na figura 3.7(a), porém na figura 3.7(b) a estrutura adicional (pico 4, emissão com forma não gaussiana presente apenas nas amostras implantadas a 600 °C) dificulta avaliação dessa tendência e a proximidade desses picos em ambas as figuras 3.7(a) e 3.7(b) dificultam qualquer predição utilizando os ajustes gaussianos. Sendo assim pouco podemos dizer a respeito das emissões de menor energia.

Novamente o pico 1 apresenta o comportamento esperado para uma emissão de origem em recombinações de banda-a-banda em função do tempo de tratamento térmico (tamanho de médio de nanocristal) e os demais (picos 2, 3 e 4) não revelam grandes informações a respeito de suas emissões.

Essa é sem dúvida uma prova de que a recombinação entre estados confinados está presente nas emissões da banda em maiores energias (pico 1) do nosso sistema. Porém isso não exclui a possibilidade de estados superficiais estarem emitindo na mesma região do espectro de um estado confinado e nem nos dá, ainda, a exata proporção de um mecanismo em relação ao outro.

3.3 Evolução de PL com a Temperatura

As análises de PL até o momento permitiram concluir que: (i) o pico 1 apresenta um deslocamento para energias menores quando os nanocristais são crescidos por um tempo maior de tratamento térmico, deixando clara a influência de recombinações banda-a-banda para esse pico e (ii) os picos 2, 3 e eventualmente 4 entram em saturação mais rápido que o pico 1, possivelmente por possuírem um número limitado de estados disponíveis para a recombinação, indicando assim uma possível origem em estados superficiais.

No entanto ainda essas conclusões não descartam a presença de estados superficiais nas emissões em maiores energias (pico 1) e nem garantem quem as demais bandas não possuam a influência de emissões via estados confinados de nanocristais maiores.

Contudo, o ajuste gaussiano adotado até o momento pode não ser a melhor forma de ajuste dos dados experimentais para o pico 2, 3 e 4. Por isso e por razões de limitações experimentais não iremos, a partir de agora, investigar com tanta ênfase as emissões de menores energias (pico 2, 3 e 4), focando mais nosso estudo com a temperatura e demais técnicas futuras na emissão mais energética dos nanocristais, pico 1.

Retomando nossa investigação, avaliamos a PL em função da temperatura, pois essa técnica permitiria a determinação do mecanismo de emissão das bandas através do comportamento dessas emissões com a temperatura. Na literatura é esperado que emissões oriundas de estados localizados na superfície do nanocristal (Si/SiO₂) não sejam afetadas pela temperatura [Wang 2005] (ou variem muito pouco), enquanto o conhecimento estabelecido em estrutura eletrônica diz que a PL de estados confinados deve variar de maneira similar à energia de *gap* do material *bulk* [Varshni 1967].

Para verificar essa diferença de comportamento com a evolução da temperatura foram realizadas primeiras medidas exploratórias de PL em 8 amostras do conjunto apresentado no capítulo anterior (ver tabela 2.1, amostras: RT10, RT30, RT60, RT240, HI10, HI30, HI60 e HI240) a 15 temperaturas (de 10 K a 290 K, em intervalos de 20 K) com a menor potência de excitação, 0,01 mW.

Esperando ver a mudança na posição do pico da emissão de maior energia, construímos as figuras 3.8(a) e (b), onde temos as posições do pico 1 em função da temperatura. Como se pode observar, todas as amostras apresentam o deslocamento deste pico para menores energias conforme evoluímos a temperatura, um comportamento típico das recombinações banda-banda em semicondutores *bulk* [Varshni 1967 e Yu 1995].

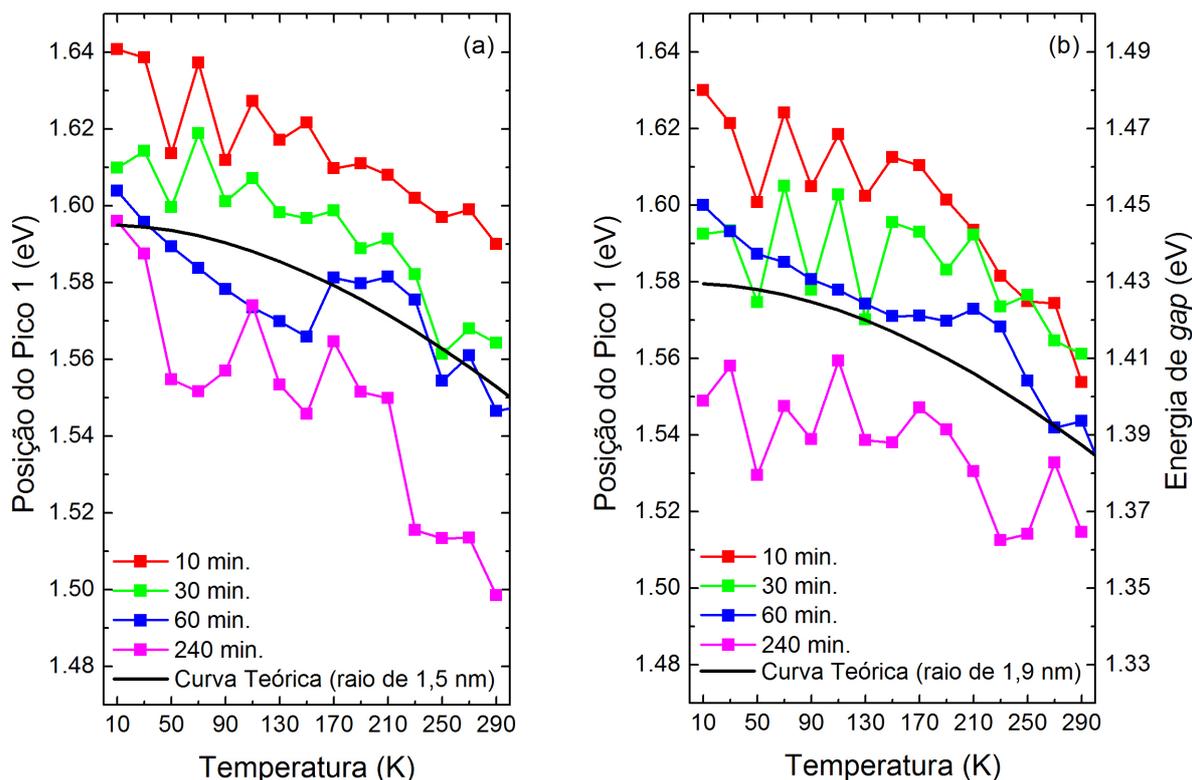


Figura 3.8: Evolução da posição do pico da banda de emissão de maior energia em função da temperatura: (a) amostras implantadas a temperatura ambiente, (b) amostras implantadas a 600 °C. Essas medidas foram obtidas por uma câmera CCD, como detector, através da excitação por um laser com linha em 532 nm e potência ajustada em 0,01 mW. Apresenta-se nos gráficos as curvas teóricas obtidas pelo modelo descrito no capítulo 1 para nanocristais com raio de: 1,50 nm em (a) e 1,90 nm com escala à direita do gráfico em (b) .

Além das curvas experimentais, apresentamos nas figuras 3.8(a) e (b) as curvas de variação do *gap* dos nanocristais com a temperatura, a qual foi calculada utilizando o modelo de confinamento mais a variação de *gap* para o Si *bulk* (vide capítulo 1), para fins de comparação. Essas curvas foram calculadas para nanocristais com raio de 1,50 nm em (a) e 1,90 em (b) por serem os raios médios obtidos por TEM para estas amostras (RT60 e HI60).

A curva teórica da figura 3.8(a) (cálculo de *gap* em função da temperatura para nanocristais com 1,50 nm de raio) concorda bastante com a evolução do pico 1 para a amostra RT60 (o que é natural, já que utilizamos o diâmetro médio de nanocristal de 3,0 nm dessa amostra como base para a simulação teórica) corroborando com as nossas conclusões de que o pico 1 possui forte caráter de emissão de confinamento para essas amostras.

Na figura 3.8(b) a situação é um pouco diferente, pois a curva teórica prevista neste caso para a variação de *gap* com a temperatura está cerca de 10% abaixo do valor de *gap* obtido experimentalmente. Mesmo assim a tendência de deslocamento para menores energias do pico 1 é similar para todas as amostras. Para entender a discrepância entre a energia prevista pelo nosso modelo e o valor obtido experimentalmente, recorreremos à figura 2.2(c), onde temos o histograma da amostra HI60, e relembramos que nanocristais menores possuem eficiência de recombinação maior que nanocristais grandes (já que nanocristais grandes começam a lembrar a característica do *gap* indireto do Si *bulk*, capítulo 1).

Como podemos ver na figura 2.2(c), apesar do tamanho médio de nanocristal ser de 3,8 nm, temos uma população razoável de nanocristais menores, os quais possuem uma eficiência quântica melhor. Com isso, mesmo possuindo tamanhos médios maiores as amostras implantadas a temperatura de 600 °C ainda possuem um pico 1, com origem nos estados confinados destes nanocristais menores, com a mesma energia do pico 1 das amostras implantadas a temperatura ambiente. Logo, olhando para evolução com a temperatura do pico 1 para estas amostras, também podemos considerar a hipótese de confinamento.

Prosseguindo nosso estudo, a fim de evidenciar ainda mais o comportamento de confinamento quântico para as emissões do pico 1, escolhemos medir em temperaturas bem mais altas que o usual na área de semicondutores, verificando a continuidade do deslocamento dessa emissão em energia mostrado nas figuras 3.8(a) e (b). Para isso tomamos os espectros das amostras RT60 e HI60 utilizando a potência mais baixa (0.01 mW) com linha em 532 nm, para temperaturas entre 10 K e 510 K (em intervalos de 20K). Escolhemos essas amostras porque elas possuem todas as bandas de emissões observadas nas demais amostras implantadas à mesma temperatura

e com sinal intenso. Como resultado destas medidas, obtemos os espectros mostrados nas figuras 3.9(a) e (b).

Como podemos ver nas figuras 3.9(a) e (b) as bandas de emissões menos energéticas ganham importância à medida que se aumenta a temperatura, ficando nítida a presença de três bandas a altas temperaturas para as duas amostras.

Na figura 3.9(a) a evolução do pico 1 segue o esperado para estados confinados (curva teórica em vermelho) se deslocando para baixas energias (*redshift*) a baixas temperaturas (de 10 K a 290 K), no entanto quando atinge temperaturas altas parece não se deslocar mais e se distancia do modelo de variação energia para recombinações de estados confinados. Os demais picos não sofrem grandes variações de energia com a temperatura, mas conseguem aumentar suas intensidades relativas ao pico 1.

Para a amostra implantada a quente temos a figura 3.9(b) com duas curvas teóricas, uma para nanocristais grandes (em verde, para o tamanho médio da distribuição desta amostras) e outra para nanocristais menores que são mais eficientes (em vermelho, para tamanhos de 3 nm, tamanho esse escolhido por concordar bem com os valores do pico 1). A evolução deste pico 1 segue o mesmo comportamento da amostra implanta à temperatura ambiente com um *redshift* a baixas temperaturas (até 330 K), porém o pico 2 nessa amostra parece deslocar-se em energia juntamente com linha teórica de nanocristais maiores (linha verde) também a baixas temperaturas (até 290 K – 310 K).

Olhando com mais detalhe para o comportamento de variação dos picos 1 (das amostras RT60 e HI60), mostrados na figura 3.10, confirmamos o *redshift* a baixas temperaturas para ambas as amostras, até a temperatura de 150 K. Em 170 K o pico 1 volta para uma posição de maior energia na amostra implantada a temperatura ambiente e para de se deslocar até 250 K, onde retoma o processo de *redshift* inicial. Em 290 K (330 K para amostra HI60) a banda cessa novamente o deslocamento em energia e não varia mais sua posição com a temperatura.

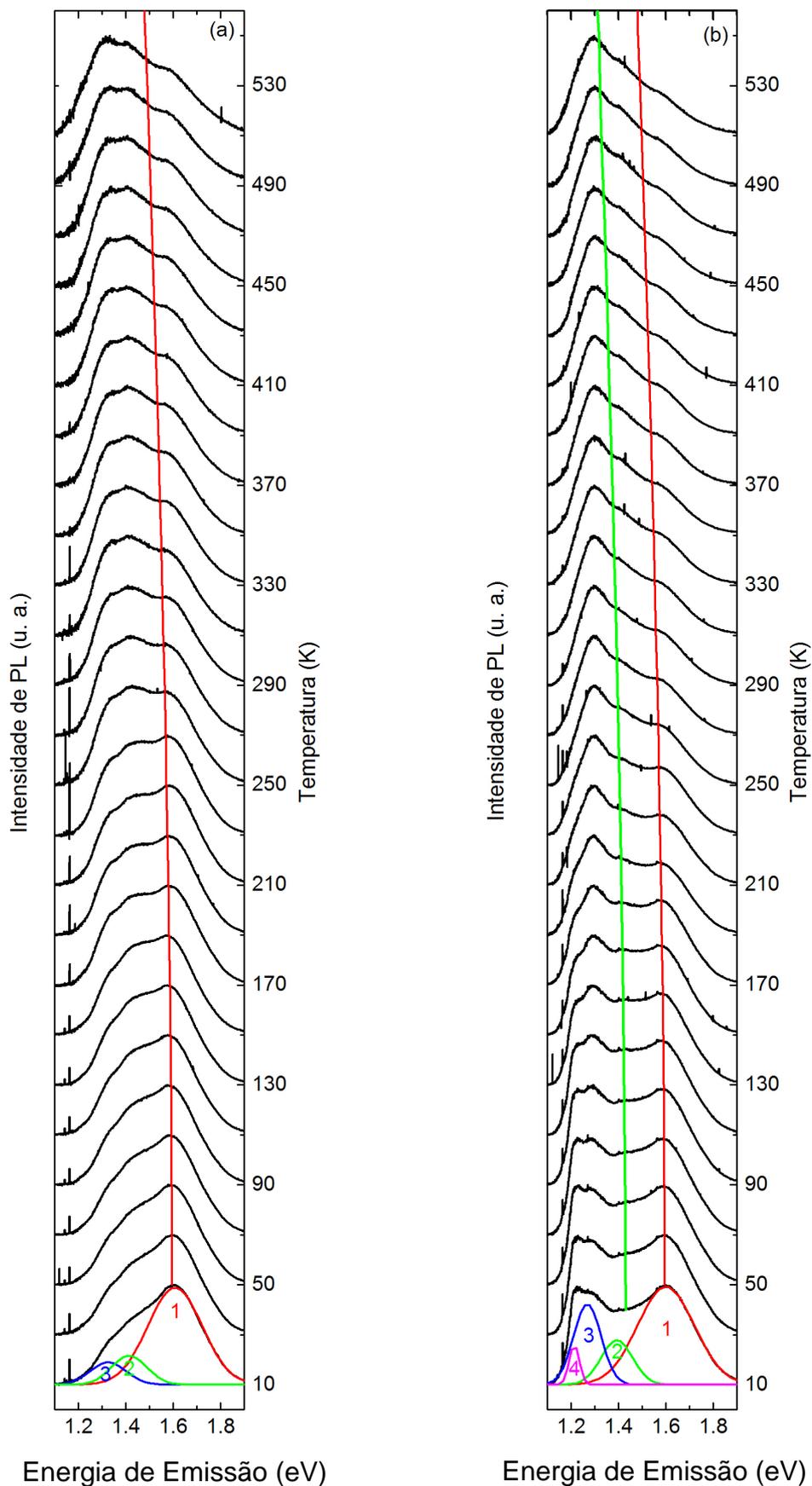


Figura 3.9: Espectros das amostras tratadas termicamente por uma hora a 1150 °C após implantação (a) à temperatura ambiente e (b) a 600 °C, em função da temperatura de medida. As linhas representam as curvas teóricas para a evolução do *gap* de nanocristais com 3,0 nm em vermelho, e com 3,8 nm em verde. A linha de excitação utilizada o foi de 532 nm com potência de 0,01 mW e a detecção feita por uma câmera CCD.

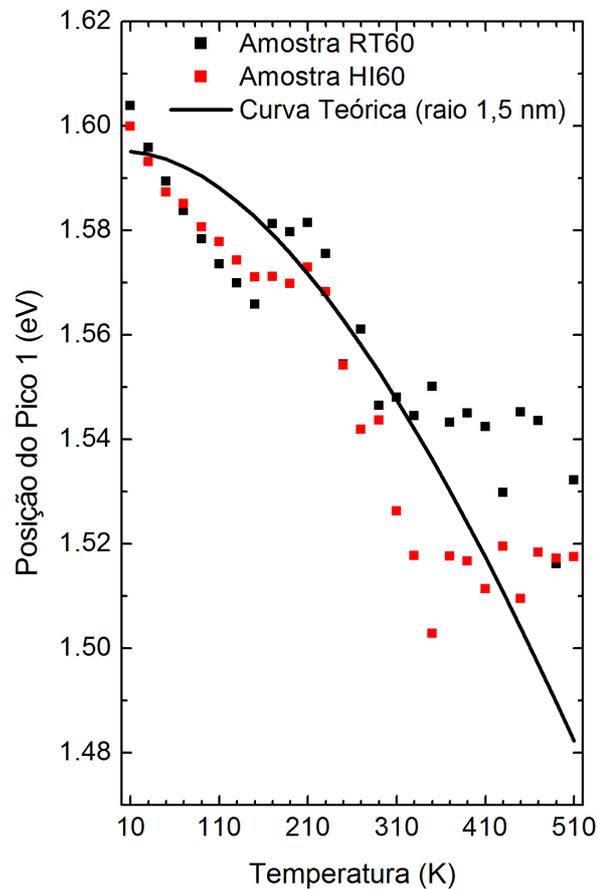


Figura 3.10: Energia de recombinação do máximo da banda em maior energia (posição do pico 1) em função da temperatura de medida obtida através de ajustes gaussianos nos espectros mostrados nas figuras 3.9(a) e (b). Junto com a posição do pico 1 da amostra RT60 (em símbolos pretos) e HI60 (em símbolos vermelhos) temos a curva teórica para a variação de *gap* de nanocristais com raio de 1,5 nm de diâmetro (curva preta).

O fim do processo de *redshift* do pico a altas temperaturas revela que essa banda possui a influência de um estado de superfície, o qual estaria localizado em ~1,54 eV para a amostra RT60 e em ~1,52 eV para a amostra HI60, consistente com a energia de ~1,5 eV prevista na literatura por modelos teóricos para a ligação Si – O – Si (vide capítulo 1).

A evolução da PL como um todo demonstra que provavelmente estados confinados deixem de atuar como principais emissores a altas temperaturas, perdendo portadores para estados superficiais, e/ou simplesmente perdendo eficiência de emissão e sofrendo *redshift*, evidenciando as recombinações via estados superficiais presentes nas bandas e reforçando as emissões em menores energias. Com a queda de eficiência dos processos de recombinação dos estados confinados observamos a queda de intensidade geral da PL, como mostrado na figura 3.11.

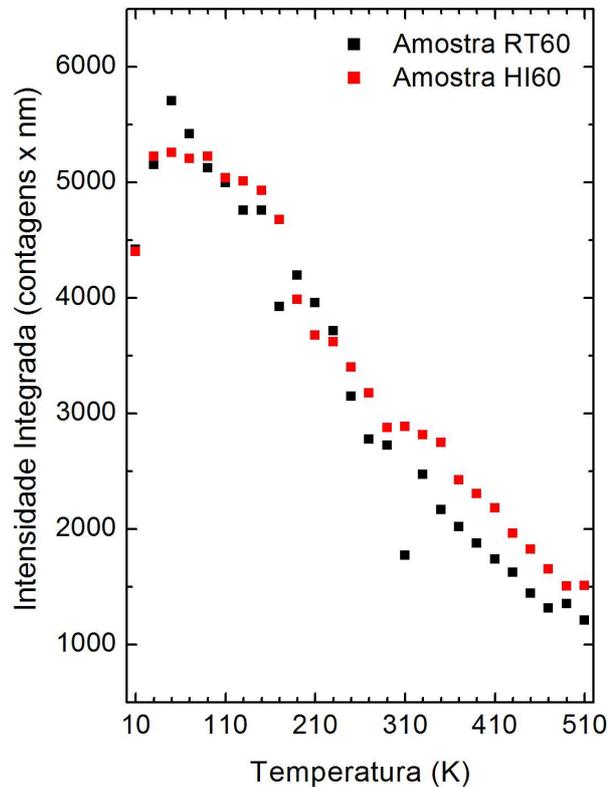


Figura 3.11: Intensidade integrada total dos espectros de PL em função da temperatura. Esses valores de intensidade integrada foram obtidos pela integração direta da área dos espectros das figuras 3.9(a) e (b), para a amostra RT60 (em símbolos pretos) e HI60 (em símbolos vermelhos) respectivamente.

Na figura 3.11 apresentamos a intensidade integrada dos espectros de PL das duas amostras em função da temperatura. Observa-se um decaimento monotônico da intensidade integrada a partir de 90 K, aproximadamente. Observando nas figuras 3.9(a) e (b) que as larguras de linha do espectro total das amostras não variam muito, podemos atribuir a diminuição na intensidade integrada a uma queda na intensidade da luminescência com o aumento da temperatura. Tal diminuição está diretamente relacionada com o aumento dos processos não radiativos ativados termicamente, levando a uma queda por um fator 2 (de 10 K a 290 K) e por um fator 5 (de 10 K a 510 K) na intensidade integrada, respectivamente.

Em geral para outros sistemas de semicondutores das famílias III-V e II-VI essa queda de intensidade é bem mais drástica que a observada na figura 3.11; tal diferença provavelmente se deve às recombinações via estados de superfície (presentes nos nanocristais de Si), que mantêm sua eficiência a altas temperaturas.

Com as figuras 3.9(a), (b) e 3.10 podemos reforçar a hipótese de estados confinados para a emissão do pico 1 em temperaturas entre 10 K e 290 K (330 K para a amostra HI60) observando que nestas temperaturas o pico 1 segue aproximadamente a variação do *gap* conhecida na literatura. Mas partir de 290 K (330 K) o comportamento do pico 1 parece mudar e sua posição não varia mais com a temperatura, possivelmente indicando o fim do domínio da contribuição do confinamento para a emissão luminosa dessa banda.

O comportamento da energia do pico 1 na figura 3.10 confirma as tendências observadas diretamente dos espectros de PL e revela a altas temperaturas a existência de emissões do estado de superfície gerado pela ligação Si – O – Si, com energias de emissões em $\sim 1,54$ eV na amostra RT60 e em $\sim 1,52$ eV na amostra HI60.

Sendo assim surge uma nova hipótese para as emissões envolvidas na banda de maior energia (o pico 1), a qual atribui a essa banda uma mistura de emissões com origem em estados confinados (de nanocristais com 3,0 nm de diâmetro que concordam bem com os histogramas das figuras 2.2(b) e (c)) e em estados superficiais (que concordariam com a energia do estado superficial criado pela ligação Si – O – Si e com $\sim 1,5$ eV de energia de recombinação, dada no capítulo 1). Por essa hipótese temos como explicar as variações da posição do pico 1 com a temperatura, observadas na figura 3.10.

Começando na região de baixas temperaturas, entre 10 K a 290 K, (330 K no caso da amostra HI60) temos ambos os mecanismos emitindo na mesma região, com uma eficiência maior para estados confinados, por possuírem um número grande de estados disponíveis. Logo, o comportamento do pico 1 neste intervalo de temperatura segue uma tendência de deslocamento parecida com a prevista para estados confinados (*redshift*) de 10 K a 170 K, porém praticamente não se desloca de 170 K a 250 K (provavelmente estimulada pela perda de eficiência do confinamento quântico com a temperatura e a presença do estado de superfície em $\sim 1,54$ eV para a amostra RT60 e em $\sim 1,52$ eV para a amostra HI60) e a partir de 250 K retoma o comportamento de confinamento até 290 K (330 K para a amostra HI60) (figura 3.10).

A partir 290 K (330 K para amostra HI60) o pico 1 cessa definitivamente seu *redshift*, passando a se comportar como uma banda de estados de superfície perdendo intensidade perante as demais bandas da PL (efeito

esperado para um número mais limitado de estados) e não variando mais sua energia com a temperatura, que de acordo com a figura 3.10 se mantém constante em $\sim 1,54$ eV para a amostra RT60 e em $\sim 1,52$ eV para a amostra HI60.

Para as demais bandas (picos 2, 3 e 4) não podemos concluir muitas coisas, pois é difícil distinguir algum comportamento para esses picos, já que eles possuem energias de recombinação bastante próximas. Em geral essas bandas em menores energias possuem um caráter mais de estados superficiais, pois não apresentam grandes variações com a temperatura.

No entanto para a amostra implantada a 600 °C conseguimos observar na figura 3.9(b) uma variação para a energia do pico 2 a baixas temperaturas com o auxílio da curva teórica para nanocristais maiores, o que indica a contribuição de estados confinados para esse pico 2 quando há formação na amostra de nanocristais de tamanhos maiores.

Também, é evidente nas figuras 3.9(a) e (b) um ganho de intensidade relativa a altas temperaturas. Este ganho de intensidade relativa pode ser entendido como consequência de dois fatores: (i) a queda de eficiência da recombinação banda-a-banda que evidencia os estados de superfícies que porventura existam nessa região de menor energia, e (ii) o deslocamento das energias dos estados confinados que uma vez deslocadas não estariam mais emitindo próxima a banda em maior energia (pico 1), mas sim colaborando com outras bandas (picos 2, 3 e 4).

3.4 Fotoluminescência Resolvida no Tempo

Após a investigação da PL, sugerimos que a emissão em maiores energias (pico 1) seria uma emissão com origem em dois mecanismos, estados confinados e estados de superfície. Para tentar obter subsídios para comprovar essa hipótese realizamos medidas de TRPL, com a perspectiva de encontrar os tempos de recombinação das duas supostas emissões.

Na literatura o tempo de decaimento típico relatado para armadilhas de portadores (radiativas, ou não), provocadas por defeitos e impurezas em compostos semicondutores, é da ordem de microsegundos [Delerue 1995,

Lannoo 1996]. Esses tempos geralmente são mais longos que o tempo da recombinação via estados banda-a-banda dos materiais semicondutores nanoestruturados, os quais apresentam tempo de vida característico na ordem de nanossegundos.

Para o Si *bulk* o tempo de vida do par elétron – buraco é da ordem de milissegundos, por causa do *gap* indireto (vide capítulo 1). Com a quebra de conservação do momento, provocada pelo confinamento do nanocristal, o processo de recombinação se torna mais rápido (sem a necessidade de fônons) e cai para valores na ordem de microssegundos. Entretanto o tempo se torna novamente da ordem de milissegundo quando estamos considerando nanocristais maiores (os quais emitem em energias menores) que começam a relembrar o *gap* indireto do Si.

Considerando essas informações, esperávamos encontrar pela técnica de TRPL dois tempos de decaimento para as emissões dos nanocristais de Si, um da ordem de microssegundos atribuído a armadilhas (que no nosso caso são os estados de superfície) e outro da ordem de milissegundos atribuído a nanocristais, que nosso caso possuem tipicamente diâmetros maiores que 2 nm (vide figuras 2.2(b) e (c)). No entanto como veremos a seguir, acreditamos ter encontrado o tempo de vida da recombinação na ordem de microssegundos para estados confinados e de milissegundos para os estados de interface.

As medidas de TRPL foram realizadas no Instituto de Física “Gleb Wataghin” da forma descrita no capítulo 2. Os resultados que apresentaremos nesta seção serão apenas das amostras implantadas à temperatura ambiente (RT10, RT30, RT60 e RT240), uma vez que por limitações do equipamento (os limites de detecção do fotomultiplicador R943-02 de GaAs utilizado no experimento é de 250 nm a 900 nm, vide capítulo 2) não houve como analisar emissões em menores energias, onde estariam os picos que mais diferem as amostras implantadas a quente (picos 3 e 4, figuras 2.5(a) e (b)).

Encontramos três bandas de emissões dentro das nossas limitações de detecção, uma banda com tempo muito rápido na região do espectro de alta energia por volta de 2,75 eV (450 nm) e outras duas bandas (figura 2.8) com tempos de decaimento maiores na região de 1.60 eV (760 nm) e 1.45 eV (820 nm) (as duas últimas chamadas de picos 1 e 2, como nas seções de PL).

Os espectros e transientes da banda em 2,5 eV, a qual possui um

tempo de decaimento da ordem de poucos nanossegundos, não serão mostrados aqui e nem estudaremos esta banda neste trabalho, uma vez que já sabemos não se tratar de emissões nanocristais de Si (vide seção 3.1). As demais bandas são apresentadas nesta seção em detalhe, pois é nelas que esperamos observar a possível diferença de tempos de recombinação entre os estados confinados e os estados de interface. Com isso em mente faremos uma investigação da evolução do tempo de decaimento do pico 1 e do pico 2 com o tempo de tratamento térmico e com a temperatura de medida.

Com a finalidade de estudar a influência do tempo de tratamento térmico nos tempos de decaimento, começaremos apresentando os transientes obtidos para diferentes amostras (RT10, RT30, RT60 e RT240) a 10 K, figuras 3.12(a) e (c), e 290 K figuras 3.12 (b) e (d), para os picos 1 e 2. Nos transientes podemos ver a importância dos dois tempos de decaimento utilizando duas retas (vide figura 2.9 do capítulo 2), as quais podem ser traçadas nos transientes apresentados e indicar a contribuição de cada mecanismo (na hipótese de dois mecanismos diferentes, um para cada tempo) para a intensidade das bandas analisadas (picos 1 e 2).

Nas figuras 3.12(a) nota-se que temos dois tempos diferentes, um mais rápido (no início dos transientes, τ_1) e outro mais lento (que domina o transiente para tempos mais longos, τ_2). A 10 K (figuras 3.12 (a) e (c)) obtemos tempos de centenas de microsegundos para o tempo mais curto (τ_1) e da ordem de milissegundos para o tempo mais longo (τ_2). O tempo de tratamento parece diminuir a emissão com τ_1 para o pico 1, fazendo o tempo mais longo dominar o transiente para a amostra tratada termicamente por 240 minutos. Para o pico 2 a 10 K o efeito do tratamento não é tão significativo, já que a amostra tratada por 240 min. ainda possui uma contribuição razoável do tempo mais curto (figura 3.12(c)).

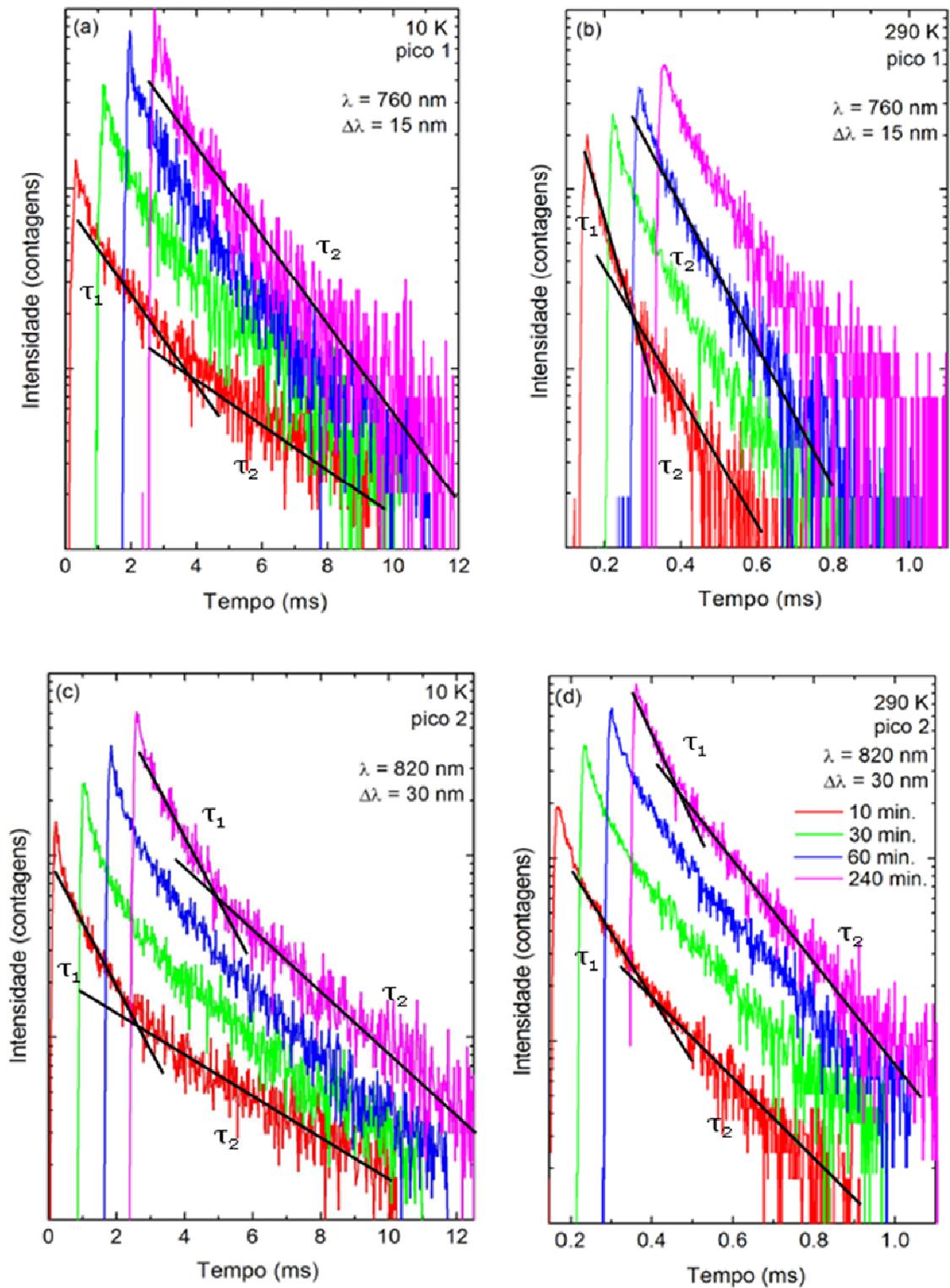


Figura 3.12: Transientes do pico 1 (a) e (b) e do pico 2 (c) e (d) obtida por TRPL para as amostras RT10, RT30, RT60 e RT240 a 10 K (a) e (c) e a 290 K (b) e (d), com um pulso de excitação em 532 nm, para uma janela temporal de 10 ms e detecção centrada em 800 nm.

A tendência com o aumento do tempo de tratamento observada a 10 K para o pico 1 se confirma a 290 K (figura 3.12 (b)), no entanto nesta temperatura a amostra RT60 já apresenta o transiente dominado pelo tempo longo. O evidente domínio do transiente pelo tempo mais longo para maiores tempos de tratamento térmico na figura 3.12(a) pode indicar, para hipótese de mecanismos diferentes, que com a evolução do tempo de tratamento térmico, o mecanismo mais rápido se torna pouco evidente no pico 1. Para o pico 2 essa tendência não é totalmente confirmada, o que sugere que para tal pico a contribuição do tempo mais rápido está presente tanto a 10 K quanto a 290 K .

Podemos entender essas duas tendências com a seguinte hipótese: com o aumento do tempo de tratamento térmico temos um aumento médio no tamanho das nanopartículas, e suas energias de emissão se deslocam da posição do pico 1 para energias mais próximas da do pico 2, como visto na figura 3.7(a). O efeito deste deslocamento é tornar relativamente mais intensa a banda do pico 2 (vide figura 3.7 (a)) e menos intensa a banda do pico 1, restando nessa banda apenas a contribuição de estados de superfície acima de 290 K (vide seção anterior, 3.3). O aumento da contribuição da componente mais lenta do pico 1 pode indicar a associação desse tempo com a recombinação via estados de superfície (figura 3.12(a)), e logo atribuiríamos o tempo mais curto às recombinações banda-a-banda sob o efeito do confinamento quântico.

Nas figuras 3.13(a) e (b) apresentamos os gráficos dos dois tempos de decaimento em função do tratamento térmico (proporcional ao tamanho médio dos nanocristais em cada amostra), para os dois picos de PL possíveis de se medir com a técnica de TRPL (picos 1 e 2) a 10 K e 290 K respectivamente.

Para 10 K verificamos, dentro das incertezas experimentais, que os dois tempos de cada emissão são praticamente iguais para os dois picos, tanto τ_1 quanto τ_2 (figura 3.13(a)). A 290 K (figura 3.13(b)) ainda temos dois tempos para cada emissão, no entanto a diferença entre eles é menor, com ambos na ordem de microsegundos e há uma pequena diferença entre os tempos τ_2 dos picos 1 e 2.

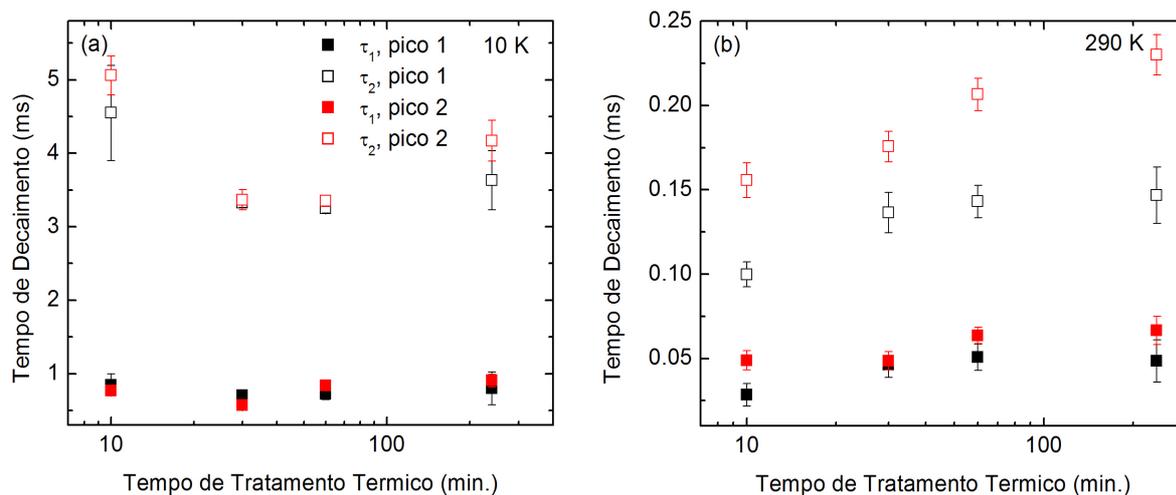


Figura 3.13: Tempos de decaimento dos dois picos de PL obtidos a (a) 10 K e (b) 290 K para quatro amostras: RT10, RT30, RT60 e RT240. Os tempos foram obtidos dos transientes das figuras 3.12(a), (b), (c) e (d). Cada uma das bandas de emissão (picos 1 e 2) analisadas apresenta dois tempos de decaimento (τ_1 e τ_2).

Como podemos ver nas figuras 3.13(a) e (b) a influência do tempo de tratamento é praticamente nula para τ_1 em ambas as temperaturas. Seu valor varia muito pouco com distribuição de tamanho dos nanocristais. Porém olhando para o tempo de recombinação mais longo (τ_2), o tempo de tratamento térmico parece torná-lo maior à medida que os defeitos na matriz são regenerados, dificultando assim recombinações de armadilhas (estados de superfície). Porém isto ainda precisa ser investigado em mais detalhes.

Como observamos, os dois tempos de recombinação caem quando mudamos de 10 K para 290 K (vide figuras 3.13 (a) e (b)); assumindo que os tempos τ_1 e τ_2 são os tempos de vida para recombinações de estados confinados e estados de superfície respectivamente, é interessante prosseguirmos nossa investigação realizando medidas de TRPL para o pico 1 em diferentes temperaturas a fim de entender e comparar a evolução do tempo de vida e as mudanças relatadas para a PL (vide seção 3.3) com a temperatura.

Este estudo foi realizado para as mesmas amostras analisadas anteriormente, porém aqui só apresentaremos os dados obtidos das medidas de TRPL para a amostra RT60, sob temperaturas de 10 K até 290 K, variando de 40 K em 40 K, e excitação pulsada em 532 nm. Os transientes das medidas para o pico 1 são apresentados na figura 3.14.

Observamos de maneira geral que o decaimento temporal da PL do pico 1 da amostra RT60 apresenta comportamento de queda aparentemente monotônico em função da temperatura de medida. Como já era esperado após os resultados da figura 3.12(a), temos um τ_2 dominando o transiente de decaimento a 10 K, porém à medida que aumentamos a temperatura esse tempo se torna menor e se mistura com o tempo originalmente mais curto τ_1 , fazendo os transientes das medidas acima de 210 K se tornarem praticamente monoexponenciais (figura 3.14).

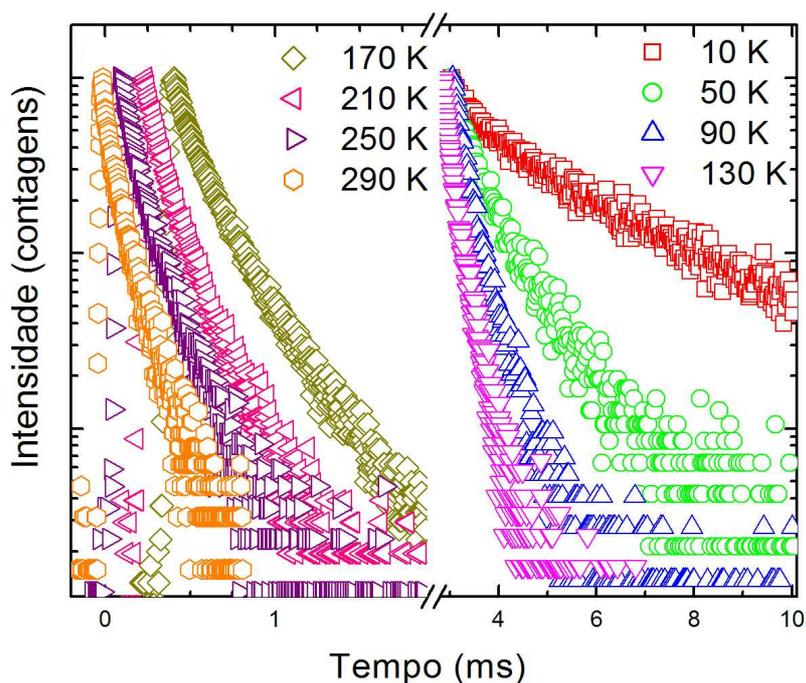


Figura 3.14: PLRT em função da temperatura para a emissão em maior energia dos nanocristais da amostra RT60. As janelas de aquisição dos transientes foram centradas nas posições do pico 1 obtidas por PL (vide figura 3.10) com larguras de 15 nm. Os tempos iniciais foram ajustados para melhor visualização, a direita temos os decaimentos mais longos obtidos a baixas temperaturas e a esquerda temos os mais curtos para temperaturas maiores. A intensidade das curvas foi normalizada.

Tal comportamento é um indicativo de que a energia de *gap* dos estados confinados diminui com a temperatura e deixa de contribuir para as emissões em maior energia (pico 1) e passa a reforçar as emissões em menores energias (pico 2). Consistente com o observado na seção anterior a partir de 250 K o decaimento se torna quase monoexponencial, possivelmente um efeito do fim do regime de domínio do tempo mais curto (estados confinados) e começo da emissão preferencial via estados de interface que passam a possuir melhor eficiência com um tempo τ_2 mais curto a altas temperaturas.

Considerando dois tempos relacionados a dois mecanismos diferentes, podemos concluir pelas figuras 3.12 a 3.14 que quanto maior o tempo de tratamento térmico menor a intensidade de emissão em maiores energias a 10 K proveniente do mecanismo rápido, provavelmente resultado do crescimento dos nanocristais que desloca o *gap* de confinamento para menores energias, deixando relativamente mais aparente a emissão dos estados de superfície nesta banda de maior energia (estados responsáveis pelo tempo longo). A 290 K esse processo já ocorre para amostras com poucos nanocristais grandes como a amostra RT60.

3.5 Excitação de Fotoluminescência

Continuando nossa análise da emissão luminosa de nanocristais de Si, a próxima técnica utilizada foi a excitação de fotoluminescência, PLE. Essa técnica nos permite acessar estados excitados dos nanocristais e fornece um espectro similar ao de absorção para uma determinada energia de emissão do material. Também é possível identificar se existem nanocristais de tamanhos diferentes emitindo em uma mesma energia, comportamento esperado caso estados de superfície estejam presentes, uma vez que a energia dessas armadilhas de superfície independeria do tamanho do nanocristal [Wolkin1999, Wang 2005].

Então nessa seção faremos um estudo detalhado do espectro de absorção das diferentes emissões da banda de maior energia dos espectros de PL dos nanocristais, e por fim um estudo detalhado da emissão em 1,53 eV para verificar os estados absorvedores dessas emissões e comparar com os estados excitados esperados pelo modelo de confinamento esférico apresentado no capítulo 1.

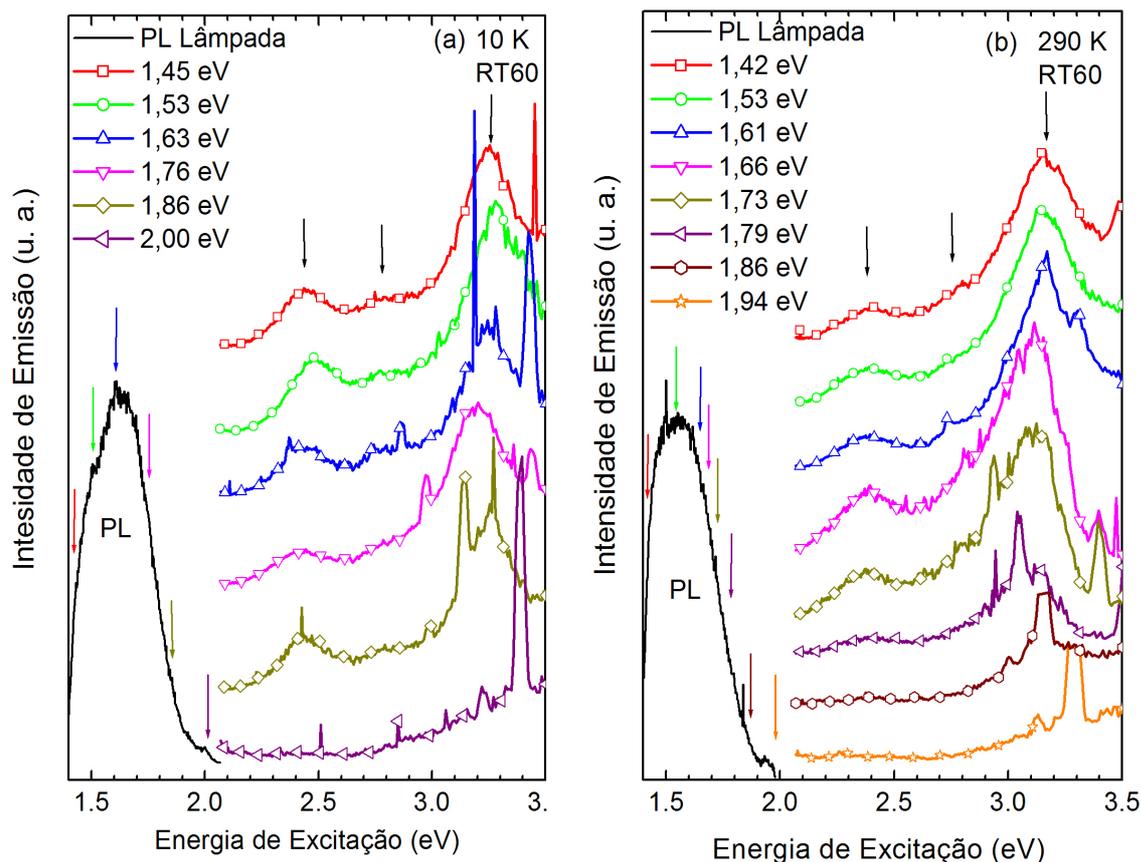


Figura 3.15: Espectros de PLE da amostra RT60, tomados a 10 K (a) e a 290 K (b) para diferentes emissões (símbolos abertos). Os espectros de PLE foram obtidos por um detector de GaAs acoplada a um espectrômetro duplo, o qual realizou as detecções para as emissões de energias indicadas pelas legendas e pelas setas de cor correspondente na curva de PL. As medidas de PLE e PL foram realizadas com uma lâmpada de Xe como fonte excitação, com energia de excitação selecionada por um monocromador. O espectro de PL foi obtido com a lâmpada como fonte de excitação em 2.8 eV de energia (curva contínua). As setas pretas indicam as três possíveis estruturas de absorção localizadas por volta de: 2,45 eV, 2,75 eV e 3,25 eV em (a); e 2,40 eV, 2,80 eV e 3,15 eV em (b) .

Primeiro realizamos medidas para identificar o espectro de absorção de várias emissões para uma mesma amostra (amostra RT60), procurando estudar as emissões formadoras da banda de maior energia (pico 1).

Nas figuras 3.15(a) e (b) temos as energias de emissão estudadas indicadas com setas de cor correspondente à curva de absorção no mesmo gráfico. Vemos que todas as medidas com detecção em energias diferentes apresentaram espectros de PLE similares, exceto a região de mais alta energia, praticamente fora do pico 1, que não apresenta estrutura de absorção muito intensa.

Essa pouca diferença da PLE para emissões diferentes revela que essas emissões possuem estados absorvedores iguais, o que seria impossível para emissões originadas apenas em estados confinados com a contribuição de apenas um tamanho de ponto quântico. Então é possível que haja emissão de estados excitados de nanocristais maiores na mesma energia de do *gap* confinado de nanocristais menores. Sendo assim nanocristais maiores poderiam estar contribuindo com o pico 1 com a emissão pouco eficiente de seu estados excitados. No entanto estados de superfície poderiam ter esse efeito também, diferentes nanocristais absorveriam e reemitiriam na emissão característica do estado de superfície, mas nesse caso não teríamos picos, apenas degraus ou uma curva ascendente contínua.

Olhando agora para os estados excitados, tanto a 10 K (a) como a 290 K (b) temos a presença de três estados absorvedores localizados em: 2,45 eV, 2,75 eV (estado com intensidade relativa baixa) e 3,25 eV a 10 K; e em 2,40 eV, 2,80 eV e 3,15 eV a 290 K. Como vemos esses estados diferem muito pouco de uma emissão a outra, porém dois deles sofrem um pequeno *redshift* quando aumentamos a temperatura de medida, característica de estados confinados. Logo podemos afirmar que estes estados seriam os estados excitados previstos como efeito do confinamento quântico.

Com isso então procuramos identificar dentro do nosso modelo simples de confinamento esférico estes estados excitados. Para isso primeiro fizemos medidas de PLE mais detalhadas da amostra RT60 (a qual obtivemos boa concordância entre o valor de *gap* medido por PL e valor esperado pelo modelo, vide seção 3.3), nas temperaturas de 10 K e 290 K, com detecção de emissão em 1,53 eV (possível estado de superfície) e com uma varredura de

excitação começando em 4,1 eV indo até 1,54 eV (bastante próximo da emissão estudada), obtendo assim os espectros da figura 3.16.

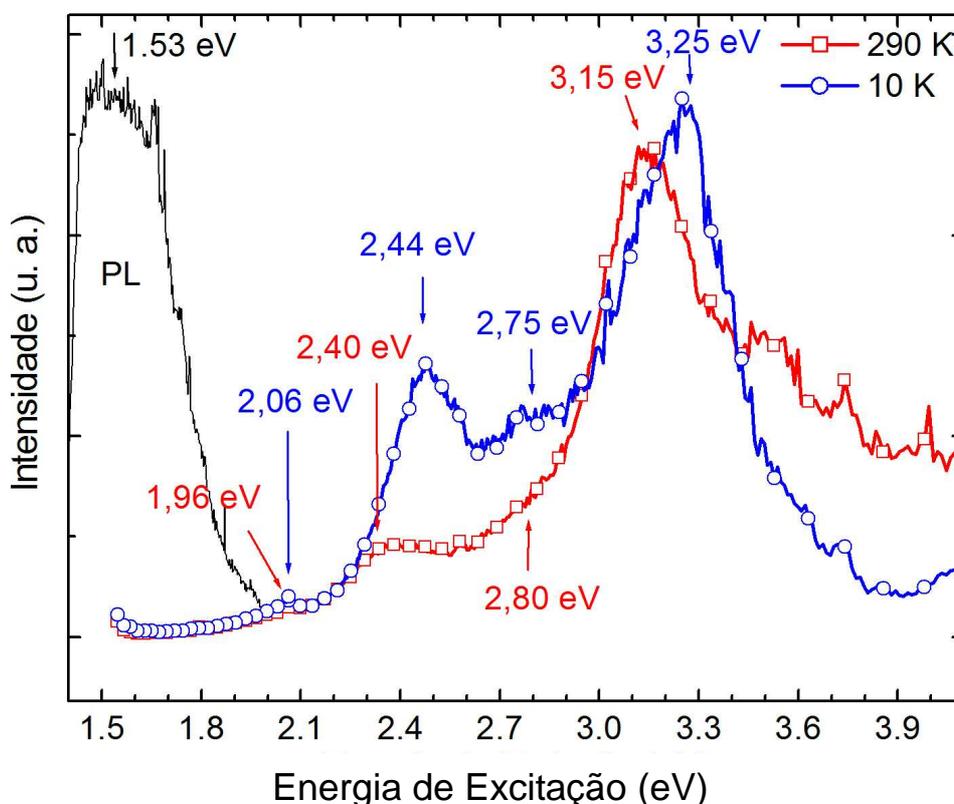


Figura 3.16: PLE centrada em 1,53 eV, tomada a duas temperaturas diferentes, 10 K (círculos azuis) e 290 K (quadrados vermelhos). O espectro de PL (curva preta) mostra a energia de emissão detectada para a amostra implantada à temperatura ambiente e tratada termicamente por 1 hora (RT60).

Na figura 3.16 mostramos os dois espectros de PLE obtidos para a emissão de 1,53 eV da amostra RT60 e a PL da mesma amostra sob a excitação da lâmpada centrada e fixa na energia de 2,8 eV. Nesta figura observamos quatro estados absorvedores; além dos três já mencionados encontramos um primeiro estado por volta de 2,06 eV a 10 K e 1,96 eV a 290 K. Quando comparamos os picos de absorção das duas temperaturas de medida, notamos um *redshift* para dois dos níveis (2,45 eV e 3,25 eV, que deslocam para 2,40 eV e 3,15 eV) e o quase desaparecimento do nível em 2,75 eV. O deslocamento desses picos para baixas energias em função do aumento da temperatura está de acordo com o que seria esperado para um material semiconductor, indicando que estes estados provavelmente podem ser

identificados como estados excitados dos nanocristais de Si da amostra. Já o desaparecimento do estado em 2,72 eV com o aumento da temperatura pode ser explicado pelo queda na absorção com a temperatura. De maneira geral, a 290 K o sinal de PLE para essa recombinação se torna mais fraco (uma vez que a recombinação radiativa é afetada pela temperatura, como vimos anteriormente) e esse estado que já possuía uma absorção relativamente fraca a 10 K passa a ser de difícil detecção.

Comparando agora os valores obtidos com a PLE para os estados excitados e os valores obtidos pelo modelo teórico para uma partícula esférica construímos a figura 3.17, onde temos retas verticais indicando a posição em energia dos estados excitados de nanocristais de 3,0 nm: em azul para 10 K e em vermelho para 290 K. Os estados excitados deste nanocristal único não explicam todos os picos de absorção, assim representamos com setas na figura 3.17 os tamanhos e nanocristais cujos estados excitados corresponderiam aos observados na PLE.

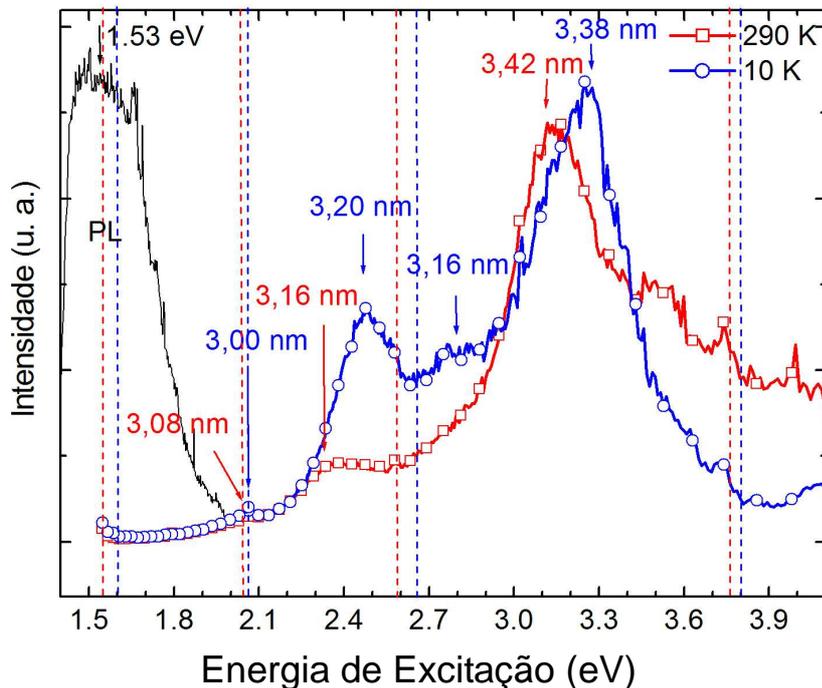


Figura 3.17: PLE centrada em 1.53 eV, tomada a duas temperaturas diferentes, 10 K (círculos azuis) e 290 K (quadrados vermelhos). O espectro de PL (curva preta) mostra a energia de emissão da detecção. As linhas verticais representam os valores teóricos para os estados excitados de um nanocristal de 3,0 nm de diâmetro e as setas indicam as absorções para outros tamanhos de nanocristais, tanto a 10 K (em azul) como a 290 K (em vermelho).

Observando a figura 3.17 percebemos que os valores obtidos para os estados excitados por este modelo e pelos espectros de PLE da Fig. 3.16 apresentam boa concordância entre o tamanho médio do nanocrystal e o primeiro estado excitado, porém a emissão para um ponto quântico esférico de 3 nm de diâmetro não ocorre na energia de detecção destas medidas. Mesmo se considerarmos o tamanho com energia de gap apropriado para essa emissão, estes nanocrystals também não possuem todos os estados excitados observados na PLE. Com isso temos duas hipóteses: ou o modelo não é adequado para calcular estados excitados, já que se trata de um modelo simples para partículas perfeitamente esféricas (pode não ser o nosso caso) ou esta emissão ocorreria via estados de superfície, presente em todos os nanocrystals independentemente do tamanho.

Com os valores dos estados de absorção verificamos quais nanocrystals poderiam estar contribuindo para a emissão e como vemos na figura 3.17 encontramos nanocrystals de 3,0 nm a 3,42 nm de diâmetro. Esse nanocrystals são exatamente os dominantes nesta amostra (vide figura 2.2(b)). Logo nosso modelo parece razoável e é consistente com a hipótese levantada na PL de que a emissão em 1,53 eV é um estado de superfície dos nanocrystals de Si, já que ela seria capaz de seguir a distribuição de tamanhos na absorção de PLE.

Sumarizando os resultados principais deste Capítulo, podemos dizer que o conjunto de experimentos realizados nas amostras de nanocrystals de Si em matriz de SiO₂ indicam fortemente que a estrutura de mais alta energia no espectro de emissão de luz destes nanocrystals (pico 1) possui forte contribuição de recombinação de estados confinados. Nota-se na figura. 3.10 que parece haver contribuição em paralelo de estados localizados, cuja intensidade se torna relevante à medida que a temperatura aumenta (por diminuição da eficiência da contribuição de confinamento).

Ainda para o pico 1 obtemos dois tempos bastante diferentes com a técnica de TRPL, o que sugere a presença de um estado localizado com tempo de recombinação mais longo, o qual diminui com a evolução da temperatura e a altas temperaturas consegue dominar o transiente de recombinação (figuras 3.12 (b), (d) e 3.14) . Já o tempo mais rápido a baixas temperaturas, poderia ser relacionado com a recombinação de estados confinados nas nanopartículas, já que apresenta grande contribuição no transiente de

decaimento a 10 K, e assim como na PL, parece ter sua contribuição diminuída à medida que aumentamos tanto a temperatura (figura 3.14) como o tamanho das partículas (figuras 3.12(a) e (b)). A PLE volta a ressaltar a presença marcante de estados confinados como os estados absorvedores, e aponta para uma possível recombinação via estados localizados. Utilizando um modelo simples de nanopartículas esféricas, com as constantes básicas do Si, foi possível descrever os níveis observados na PLE em boa aproximação, e o valor do nível fundamental desses cálculos também concordou com os resultados de PL, inclusive em função da temperatura. A hipótese formulada na seção 3.3, a saber, coexistência de recombinação luminosa proveniente de estados localizados e de estados confinados (com o domínio deste último em baixas temperaturas) parece ser o modelo mais consistente para explicar todos os resultados apresentados na totalidade deste Capítulo.

4. Conclusões e Trabalhos Futuros

Com base no que foi apresentado até o momento chegamos às seguintes conclusões:

- A faixa de emissão luminosa das nanopartículas de Si em matriz de SiO₂ de nosso estudo está localizada entre 600 nm e 1100 nm; emissões fora desta faixa foram associadas a impurezas do SiO₂ (altas energias) e a impurezas do substrato de Si (baixas energias);
- A fotoluminescência de nanocristais de Si em função da temperatura apresenta deslocamentos das bandas de emissão em função da temperatura que são consistentes com o deslocamento para menores energias com o aumento da temperatura (*redshift*), comportamento similar ao de outras nanoestruturas semicondutoras, evidenciando que a recombinação via estados confinados está claramente presente na luminescência das nanopartículas de Si. Particularmente, na região de maior energia (pico 1) recombinações entre estados confinados parece ser o mecanismo mais intenso a baixas temperaturas.
- O comportamento da PL das amostras em temperaturas próximas e superiores a 310 K sugere que a estas altas temperaturas observamos uma forte influência da emissão via estados de superfície, cuja energia de recombinação não se altera significativamente com a variação da temperatura;
- O decaimento de PL possui forma tal que requer o uso de duas exponenciais para um bom ajuste dos dados experimentais, indicando a presença de dois mecanismos com tempos de decaimento diferentes. A dependência desses tempos de decaimento em função da temperatura nos permitiria afirmar que estamos presenciando dois mecanismos diferentes associados à origem da PL das amostras de nanopartículas de Si;
- A PLE volta a ressaltar a presença marcante de estados confinados como os estados absorvedores, e confirma a contribuição dos estados localizados para emissão do pico 1 a altas temperaturas;

- Utilizando um modelo simples de nanopartículas esféricas, com as constantes básicas do Si, foi possível descrever os níveis observados na PLE em ótima aproximação, e o valor do nível fundamental desses cálculos também concordou com os resultados de PL, inclusive em função da temperatura; os valores de tamanho médio de nanocristal que saem como resultado do ajuste dos níveis excitados concordam bem com os valores reais para os diâmetros das nanopartículas, obtidos por TEM;
- A hipótese formulada na seção 3.3, a saber, coexistência de recombinação luminosa proveniente de estados localizados e de estados confinados (com o domínio deste último em baixas temperaturas) parece ser o modelo mais consistente para explicar todos os resultados apresentados neste trabalho;
- Esta coexistência apresenta domínio da recombinação associada a estados confinados para temperaturas baixas, até 290 K, enquanto que a PL parece estar dominada por emissão relacionada a estados localizados a partir de 330 K.

Pelo que foi relatado também no Capítulo 3, há ainda muitas perguntas que estão em aberto, principalmente quanto às emissões de mais baixa energia. Resta, em primeiro lugar, identificar essas recombinações e checar se elas também apresentariam a coexistência de dois mecanismos, ou se seriam majoritariamente associados a apenas um deles. Com base nestas informações, e no intuito de melhor aprofundar o conhecimento sobre esse sistema de nanopartículas, pode-se sugerir uma continuação dos estudos por técnicas ópticas da seguinte maneira:

- Investimento em técnicas de *Boxcar* de maneira a poder utilizar outros detectores para obter medidas de PLRT na região dos picos 2, 3 e 4 das nossas amostras;
- Experimentos de PL com campos magnéticos, de forma a induzir deslocamentos dielétricos e/ou separação de spins (emissão circularmente polarizada) que possam ser associados inequivocamente a um dos mecanismos mais prováveis, ou mesmo que reforce a

conclusão de coexistência de mecanismos, com sintonização em função da temperatura;

- Estudo de formação de nanopartículas em matriz de SiO_2 sem a presença do Si como substrato, de maneira a realizar experimentos de absorção;
- Extensão desta investigação para outras espécies de nanopartículas que ainda não estejam completamente caracterizadas (Ge por exemplo).

5. Referências

- [Allan 2000] G. Allan, Y. M. Niquet, and C. Delerue, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 639 (2000).
- [Babic 1997] D. Babic and R. Tsu, *Superlatt. Microstruct.* **22**, 581 (1997).
- [Barreto 2008] J. Barreto, J. A. Rodríguez, M. Perálvarez, A. Morales, B. Garrido, and C. Domínguez, *Superlatt. Microstruc.* **43**, 588 (2008).
- [Bolduc 2009] M. Bolduc, G. Genard, M. Yedji, D. Barba, F. Martin, G. Terwagne, and G. G. Ross, *J. Appl. Phys.* **105**, 013108 (2009).
- [Brongersma 1998] M. L. Brongersma, A. Polma, K. S. Min, E. Boer, T. Tambo, and H. A Atwater, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2577-2579 (1998).
- [Canham 1990] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046-1048 (1990).
- [Chamberlain 1995] M. P. Chamberlain, C. T.-Giner, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **51**, 1680-1693 (1995).
- [Cheylan 1999] S. Cheylan and R. G. Elliman, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **148**, 986 (1999).
- [Chien 2008] T.-Y. Chien, C.-T. Chia, T.-C. Lin and S.-C. Lee, *Chin. J. Phys.* **46**, 91 (2008).
- [Coscia 2008] U. Coscia, G. Ambrosone, and D. K. Basa, *J. Appl. Phys.* **103**, 063507 (2008).
- [Cullis 1997] A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909-965 (1997)
- [Das 2008] G. Das, L. Ferraioli, P. Bettotti, F. de Angelis, G. Mariotto, L. Pavesi, E. di Fabricio, and G. D. Soraru, *Thin Solid Films* **516**, 6804 (2008).
- [Degoli 2009] E. Degoli, R. Guerra, F. Ioti, R. Magri, I. Marri, O. Pulci, O. Bisi, and S. Ossicini, *C. R. Physique* **10**, 575-586 (2009).
- [Delerue 1995] C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan, and E. Martin, *Thin Solid Films* **255**, 27 (1995).
- [Delerue 2006] C. Delerue, G. Allan, C. Reynaud, O. Guillois, G. Ledoux, and F. Huisken, *Phys. Rev. B* **73**, 235318 (2006)
- [Derr 2009] J. Derr, K. Dunn, D. Riabinina, F. Martin, M. Chaker, F. Rosei, *Physica E* **41**, 668-670 (2009).

- [Dhara 2008] S. Dhara, C.- Y. Lu, K. G. M. Nair, K.- H. Chen, C.- P. Chen, Y.- F. Huang, C. David, L.- C. Chen, and B. Raj, *Nanotechnol.* **19**, 395401 (2008).
- [Efros 1982] Al. L. Efros, and A. L. Efros, *Sob. Phys. Semicond.* **16**, 772 (1982)
- [Empedocles 1999] S. Empedocles and M. Bawendi, *Acc. Chem. Res.* **32**, 389 (1999).
- [Fernandez 2002] B. G. Fernandez, M. López, C. García, A. Pérez-Rodriguez, J.- R- Morante, C. Bonazos, M. Carrada, and A. Claverie, *J. Appl. Phys.* **91**, 798 (2002).
- [Godefroo 2008] S. Godefroo, M. Hayne, M. Jivanescu, A. Stesmans, M. Zacharias, O. I. Lebedev, G. van Tendeloo, and V. V. Moshchalkov, *Nature Nanotechnol.* **3**, 174 (2008).
- [Hamamatsu 2009] Hamamatsu Interactive Java Tutorial on Streak Cameras,
- [Hao 2008] H. L. Hao, and W. Z. Shen, *Nanotechnology* **19**, 455704 (2008)
- [Heitemann 2004] J. Heitmann, F. Müller, L. Yi, M. Zacharias, D. Kovalev, and F. Eichhorn, *Phys. Rev. B*, **69**, 195309 (2004)
- [Iacona 2000] F. Iacona, G. Franzò, and C. Spinella, *J. Appl. Phys.* **87**, 1295 (2000).
- [Iwayama 1998] T. S.- Iwayama, N. Kurumdo, D. E. Hole, and P. D. Townsend, *J. Appl. Phys.* **83**, 6018 (1998).
- [Kapaklis 2008] V. Kapaklis, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 612 (2008).
- [Klimov 2007] V. I. Klimov, S. Ivanov, J. Nanda, M. Achermann, I. Bezel, J. A. McGuire, and A. Piryatinski, *Nature* **447**, 441 (2007).
- [König 2008] D. König, J. Rudd, M. A. Green, and G. Conibeer, *Phys. Rev. B* **78**, 035339 (2008).
- [Kovalev 1994] D. I. Kovalev, I. D. Yaroshetzki, T. Muschik, V. Petrova-Koch, and F. Koch, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 214 (1994).
- [Landolt-Börnstein 2006] *The Landolt-Börnstein* database. Springer, 2006, available at Springer Materials website.
- [Lannoo 1996] M. Lannoo, C. Delerue, and G. Allan, *J. Lumin.* **70**, 170 (1996).
- [Lin 2008] G.- R. Lin, Y.- H. Pai, and C. T. Lin, *J. Lightwae Technol.* **26**, 1486 (2008).
- [Lin 2009] C.-H. Lin, W.-Y. Uen, S.-M. Lan, Y.-C. Huang, S.-M. Liao, Z.-Y. Li, T.- N. Yang, C.-T. Ku, M.-C. Chen, and Y.-H. Huang, *J. Appl. Phys.* **105**, 053107 (2009).

[Linnros 1999] J. Linnros, N. Lalic, A. Galeckas, and V. Grivickas, *J. Appl. Phys.* **86**, 6129-6135 (1999)

[López 2002] M. López, B. Garrido, C. Garcia, P. Pellegrino, A. P.-Rodríguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1637-1639 (2002).

[Min 1996] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma, and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 6951-6953 (1996)

[Niquet 2000] Y. M. Niquet, G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1182 (2000).

[Pacifici 2002] D. Pacifici, E. C. Moreira, G. Franzò, V. Martorino, F. Priolo, and F. Iacona, *Phys. Rev. B*, **65**, 144109 (2002).

[Pacifici 2003] D. Pacifici, *Erbium doped silicon nanoclusters for Microphotonics*, Tese de Pós doutorado, Universidade de Catania

[Pavesi 1993] L. Pavesi and M. Ceschini, *Phys. Rev. B* **48**, 17625 (1993).

[Pavesi 2000] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, and F. Priolo, *Nature* **408**, 440 (2000).

[Pi 2008] X. D. Pi, R. W. Liptak, J. D. Nowak, N. P. Wells, C. B. Carter, S. A. Campbell, and U. Kortshagen, *Nanotechnol.* **19**, 245603 (2008).

[Proot 1992] J. P. Proot, C. Delerue, and G. Allan, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1948-4950 (1992)

[Qin 2003] G. G. Qin and Y. J. Li, *Phys. Rev. B* **68**, 085309 (2003).

[Ribeiro 2003] E. Ribeiro, *Propriedades Ópticas de Nanoestruturas*, Apostila Escola de Inverno 2003.

[Rolo 2007] A. G. Rolo, and M. I. Vasilevskiy, *J. Raman Spectrosc.* **38**, 618-633 (2007).

[Rosetti 1984] R. R. Hull, J. L. Ellison, and L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4464 (1984).

[Scher 1991] H. Scher, M. F. Shlesinger, and J. T. Bendler, *Physics Today*, 26-34 (1991).

[Sias 2004] U. S. Sias, E. C. Moreira, E. Ribeiro, H. Boudinov, L. Amaral, and M. Behar, *J. Appl. Phys.* **95**, 5053 (2004).

[Sias 2005] U. S. Sias, L. Amaral, M. Behar, H. Boudinov, E. C. Moreira, and E. Ribeiro, *J. Appl. Phys.* **98**, 034312 (2005).

- [Sias 2006] U. S. Sias, *Estudo da Influência da Temperatura de Implantação na Fotoluminescência de Nanocristais de Silício*, Tese de doutorado, Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2006).
- [Stenger 2008] I. Stenger, B. Gallas, L. Siozade, C. -C. Kao, S. Chenot, S. Fisson, G. Vuye, and J. Rivory, *J. Appl. Phys.* **103**, 114303 (2008).
- [Sykora 2008] M. Sykora, L. Mangolini, R. D. Schaller, W. Kortshagen, D. Jurbergs, and V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 067401 (2008).
- [Tsybeskov 1994] L. Tsybeskov and P. M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1983 (1994).
- [Varshni 1967] Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149-154 (1967).
- [Wang 2005] X. X. Wang, J. G. Zhang, L. Ding, B. W. Cheng, W. K. Ge, J. Z. Yu, and Q. M. Wang, *Phys. Rev. B* **72**, 195313 (2005).
- [Wen 2007a] X. Wen, L. V. Dao, and P. Hannaford, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 3573 (2007).
- [Wen 2007b] X. Wen, L. V. Dao, P. Hannaford, E.- C. Cho, Y. H. Cho, and M. A. Green, *New J. Phys.* **9**, 337 (2007).
- [Wilkinson 2004] A. R. Wilkinson and R. G. Elliman, *J. Appl. Phys.* **96**, 4018 (2004).
- [Woggon 1997] U. Woggon, *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots, Springer Tracts on Modern Physics 136* (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1997).
- [Wolkin 1999] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 197 (1999).
- [Yu 1995] P. Y. Yu, and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer -Verlag, Berlin (1995)
- [Zhang 2009] R.-J. Zhang, Y.-M.Chen, W.-J. Lu, Q.-Y. Cai, Y.-X. Zheng, and L.-Y. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 161109 (2009).