

CÉSAR CHIESORIN BAGANHA

**Fabricação e caracterização de nanopartículas de Si –
considerações sobre sua emissão luminosa**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor, pelo Programa de Pós-Graduação em Física, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná com a orientação do professor Dr. Kleber D. Machado.

CURITIBA

2014

B144f

Baganha, César Chiesorin

Fabricação e caracterização de nanopartículas de Si : considerações sobre sua emissão luminosa / César Chiesorin Baganha. – Curitiba, 2014. 76f. : il. color. ; 30 cm.

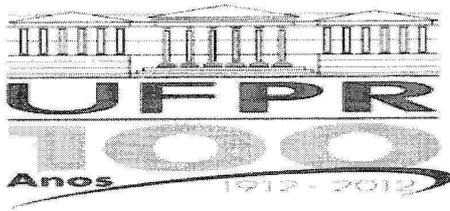
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2014.

Orientador: Kleber D. Machado.

Bibliografia: p. 71-76.

1. Luminescência. 2. Cristais de silício. 3. Raman, Espectroscopia de. I. Universidade Federal do Paraná. II. Machado, Kleber D. III. Título.

CDD: 535.35



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Tese de Doutorado do aluno CÉSAR CHIESORIN BAGANHA, consideram aprovada a redação final da tese, cujo título é: FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE Si: CONSIDERAÇÕES SOBRE SUA EMISSÃO LUMINOSA.

Curitiba, 27 de fevereiro de 2014.

Banca Examinadora

Assinatura

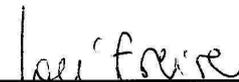
Prof. Dr. Kleber Daum Machado
(UFPR)



Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman
(UFPR)



Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire
(UFPR)

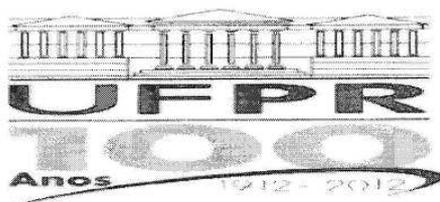


Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza
(UFAM)



Prof. Dr. Fernando Iikawa
(UNICAMP)





MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE Si: CONSIDERAÇÕES SOBRE SUA EMISSÃO LUMINOSA.

ALUNO

CÉSAR CHIESORIN BAGANHA

Em sessão pública iniciada às treze horas do dia 27 de fevereiro de 2014, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu aprovou o candidato com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Kleber Daum Machado (UFPR)		<u>A</u>
Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza (UFAM)		<u>A</u>
Prof. Dr. Fernando Iikawa (UNICAMP)		<u>A</u>

Dedico este trabalho à minha mãe

Agradecimentos

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

Aos Prof. Dr. Arandi Bezzera (UTFPR), Prof. Dr. Wido Scheiner, Prof. Dr. Ismael Graff, Prof. Dr. Paulo Fichtner (UFRGS) e Prof. Dr. Moni Behar (UFRGS) pela colaboração e discussões na produção das amostras utilizadas no presente trabalho.

Aos Prof. Dr. Fernando Iikawa e Prof.^a Dr.^a Maria José dos Santos Pompeu Brasil, (UFRGS), Prof. Dr. Ney Matoso, Prof. Dr. José Manuel dos Reis Neto, Dr. Carlos Inoki (LNNano), Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul (LITS) e Prof.^a Dr.^a Lucimara Stoltz Roman pela disponibilização dos laboratórios, materiais e equipamentos, bem como pelas orientações, discussões, ensinamentos e apoio durante a realização deste trabalho.

Aos Prof. Dr. Sergio Michielon de Souza (UNFAM), Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire, Prof. Dr. Guinther Kellermann, Prof. Dr. Miguel Abbate e Prof. Celso de Araujo Duarte, os quais avaliaram este trabalho nas bancas de defesa de tese e pré-defesa de tese.

Aos doutorandos Zacarias Eduardo Fabrim e Felipe Lipp Bregolin, ao então mestrando Vinicius Silva de Oliveira e aos mestrandos Gabriela Luchtenberg Plautz, Lucas Ferreira Lima (PPG-Fis) e Rafaela Moors (PIPE), pelo apoio na realização em diferentes etapas deste trabalho.

Aos professores, técnicos e alunos, membros dos diversos laboratórios que frequentei, pelas discussões, amizade e apoio.

A minha família pelo apoio e carinho durante toda a escrita desta tese e também aos meus amigos e colegas pelo apoio, discussões e descontrações necessárias para o bom andamento do meu doutorado.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho, apresentamos um estudo sobre a luminescência de nanopartículas de Si na região espectral do visível e infravermelho próximo com a temperatura. Para obter nanopartículas de Si luminescentes, utilizamos duas técnicas de produção de nanopartículas: implantação iônica e ablação à laser. Com a implantação iônica tentamos produzir nanopartículas em uma matriz de fluoreto de cálcio (CaF₂). Porém, não obtivemos evidências da formação de nanopartículas de Si neste meio. Já com a ablação à laser conseguimos produzir nanopartículas de Si em soluções de álcool isopropílico, acetona e clorofórmio. Obtivemos nanopartículas ainda menores com uma segunda etapa adicional de ablação, expondo ao laser (reirradiação) novamente a solução com as nanopartículas já produzidas. Medidas de espalhamento dinâmico de luz confirmam a produção de nanopartículas com diâmetros médios de 1,9 nm em solução de clorofórmio, realizando apenas a primeira etapa da ablação, e de 1,1 nm em solução de acetona, considerando a segunda etapa. Por microscopia eletrônica de transmissão, evidenciamos a existência de nanopartículas menores de 10 nm mesmo nas soluções de álcool e acetona não reirradiadas. Nas medidas de difração de elétrons demonstramos que há nanopartículas de Si cristalinas nos três solventes, e também outras estruturas como grafite e SiC, que são confirmados por Raman. Também encontramos sinal de oxidação da superfície das nanopartículas de Si (Si-O-Si, Si-OH) por espectroscopia de infravermelho e, para nanopartículas produzidas em clorofórmio, observamos a formação de ligações do óxido com radicais orgânicos (Si-OR, onde R representa um radical orgânico), além das interfaces diretas do Si com radicais orgânicos e cloro. Fazendo medidas de fotoluminescência, observamos uma banda de emissão na região do visível e infravermelho próximo (2,48 a 1,55 eV) para as nanopartículas de Si produzidas em álcool isopropílico e acetona, a qual é formada por duas emissões, uma centrada em 2,12 eV e outra em 1,83 eV. Variando a temperatura de medida de fotoluminescência não observamos variações na posição destas emissões, um indicativo que elas estão relacionadas a estados localizados na superfície dos nanocristais (Si-O-Si e Si-OH). Apesar da recombinação ocorrer nos estados de superfície, as nanopartículas de Si produzidas em acetona reirradiada diferem das não reirradiadas, revelando uma participação indireta de estados do Si sob confinamento associados ao tamanho da nanopartícula de Si na luminescência através da absorção. Já as nanopartículas de Si produzidas em clorofórmio não exibem luminescência na região do espectro observada, fato que acreditamos estar relacionado à presença do radical orgânico no composto com oxigênio (Si-OR).

Palavras chaves: Luminescência. Nanopartículas de Si.

Abstract

In this work we present a study on the luminescence of Si nanoparticles in the visible and near-infrared spectral regions, as a function of temperature. To make luminescent Si nanostructures, we used two techniques for producing nanoparticles: ion implantation and laser ablation. We tried to produce nanoparticles within a matrix of calcium fluoride (CaF_2) by ion implantation, but we can't find any evidence on the formation of Si nanoparticles in this environment. Considering now the laser ablation technique, Si nanoparticles were obtained in isopropyl alcohol, acetone, and chloroform solutions. To produce even smaller nanoparticles we used a second ablation step where the solution with nanoparticles was exposed again to the laser (reirradiation process). Dynamic light scattering measurements confirm the production of nanoparticles with average diameters of 1.9 nm in chloroform solution using the first ablation step, and 1.1 nm in acetone solution considering the second ablation step. Transmission electron microscopy measurements show nanoparticles smaller than 10 nm in alcohol and acetone reirradiated solutions. Electron diffraction measurements demonstrated that there are crystalline Si nanoparticles in the three solvent solutions, as well as other structures such as graphite and SiC, which were confirmed by Raman spectroscopy. Infrared spectroscopy shows oxidization on the surface of Si nanoparticles (Si-O-Si, Si-OH) in alcohol and acetone solvents; in addition, the nanoparticles formed in chloroform have organic radicals connected directly to the Si surface or indirectly, through oxygen (Si-OR, where R indicates organic radicals). Through photoluminescence measurements an emission band in the visible and near-infrared region (2.48 a 1.55 eV) for Si nanoparticles produced in isopropyl alcohol and acetone were observed. Changing the sample temperature during photoluminescence measurements produced no effects in the position of this band, which is an indication that these emissions are related to the states located on the surface of the nanocrystals (Si-O-Si and Si-OH). Although recombination occurs in the surface states, the photoluminescence peak of the reirradiated Si nanoparticles produced in acetone showed a shift to higher energies for samples with smaller Si nanoparticles, which demonstrates the participation of volume Si states in the Si luminescence as well. The Si nanoparticles produced in chloroform do not present luminescence in the observed spectral region, and we think this fact could be related to the presence of organic radicals associated to oxygen on Si surface (Si-OR).

Key words: Luminescence. Si nanoparticles

Sumário

RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
1.INTRODUÇÃO.....	3
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	7
2.1 Conceitos básicos de matéria condensada	7
2.2 Recombinações Radiativas	10
2.3 Fônons	12
2.4 <i>Gap</i> indireto e Si.....	14
2.5 Confinamento quântico.....	16
2.6 Luminescência do Si	19
3 IMPLANTAÇÃO IÔNICA SI EM CaF_2	22
3.1 Implantação iônica	22
3.2 Métodos de caracterização	26
3.2.1 Espectroscopia Raman	26
3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão	27
3.2.3 Fotoluminescência	29
3.3 Resultados e conclusões.....	31
4 ABLAÇÃO A LASER DE UM ALVO DE SI.....	36
4.1 Ablação a laser	36
4.2 Métodos de caracterização	39
4.2.1 Espalhamento dinâmico de luz.....	39
4.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons em área selecionada	40
4.2.3 Espectroscopia Raman	43
4.2.4 Espectroscopia de absorção de infravermelho	43
4.2.5 Fotoluminescência	44

4.3 Resultados e conclusões.....	46
4.3.1 Tamanho médio	46
4.3.2 Características estruturais	53
4.3.3 Luminescência do Si	59
5. CONCLUSÕES	68
6. TRABALHOS FUTUROS	70
REFERÊNCIAS	71

1.Introdução

Apesar de ser um semicondutor amplamente utilizado na microeletrônica, o Si ainda não se faz presente na optoeletrônica devido a sua péssima eficiência óptica em sua forma volumétrica (*bulk*). Como alternativa, a indústria optoeletrônica atualmente 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 destes sistemas à microeletrônica atual consolidada sobre Si é difícil e custosa. Uma alternativa para facilitar a integração e baratear o processo é a construção de emissores baseados no próprio Si¹.

Em 1990, com a descoberta da luminescência (fenômeno de emissão de fótons pelo material após a relaxação radiativa de elétrons excitados) em nanoestruturas de Si², este semicondutor voltou a ser cogitado para integração optoeletrônica. Com este propósito, muitos estudos foram feitos tanto para compreender³⁻⁹ como para melhorar¹⁰⁻¹³ as propriedades ópticas destas nanoestruturas¹⁴.

Além do apelo tecnológico, tais sistemas também têm atraído muitos estudos dentro da física da matéria condensada pela possibilidade de exploração de efeitos de confinamento quântico e pela complexidade física presente nas interações entre os elementos constituintes das nanoestruturas de Si e seus substratos, matrizes etc¹⁵. Para os primeiros sistemas de nanoestruturas de Si (silício poroso²), tais estudos estabeleceram como causa principal da luminescência e do deslocamento do *gap* para a região do visível à baixa dimensionalidade do sistema, o que causaria, por efeito de confinamento quântico, a relaxação da conservação do momento e o alargamento do *gap*¹⁶. No entanto, também é admitida a forte influência da interface Si/meio poroso na luminescência dessas estruturas¹⁷, ficando estabelecido que a emissão no vermelho e infravermelho próximo (650 a 850 nm) dos nanopartículas de Si (SiNPs) em temperatura ambiente se deve aos estados localizado na superfície das SiNPs¹⁸⁻²³ (aqui chamaremos de estados de superfície os estados gerados entre a interação da nanopartícula de Si com outro elemento químico na superfície da nanopartícula).

Recentemente, as emissões em menores comprimentos de onda (energias maiores) também geraram discussões quanto à sua origem⁹, com alguns autores atribuindo a luminescência à recombinação banda a banda do Si sob efeito de confinamento quântico²⁴⁻²⁶ e outros aos estados gerados na superfície das SiNPs^{27,28}.

Em trabalhos anteriores apresentamos um estudo sistemático da luminescência de nanopartículas de Si implantados em matriz de SiO₂^{23,29}. Com diferentes técnicas verificamos: a energia de emissão destes nanocristais; a variação da luminescência com a potência de excitação, com a energia de excitação e com a temperatura da medida; e o tempo de recombinação. Estas análises indicaram predomínio de diferentes mecanismos de emissão em diferentes temperaturas e energias. Porém, como previsto na literatura, as recombinações dos estados de superfície²² se confundem com as emissões oriundas de recombinações banda a banda das SiNPs de diâmetro da ordem de 3 nm, tamanho médio dos nanocristais presentes no sistema estudado⁵.

No presente trabalho procuramos estudar a emissão das nanopartículas de Si em diferentes faixas do espectro em função da temperatura verificando sua origem, para determinar se são emissões de recombinações banda a banda ou emissões da superfície das SiNPs. Para isso, propusemos estudar a luminescência em função da temperatura de sistemas sem as interfaces com o oxigênio relatadas como as causadoras de emissões na mesma região do espectro das nanopartículas de Si; e com nanopartículas ainda menores (com diâmetros menores que 2 nm), capazes de emitir luminosidade na região de maiores energias do espectro visível.

Dentre as diversas técnicas de crescimento utilizadas para a obtenção de sistema nanoestruturados de Si relatadas na literatura^{11-13,30-32}, neste trabalho utilizamos as técnicas de implantação iônica e a ablação a laser. A primeira por ser a técnica utilizada para produção de nanocristais de Si em SiO₂ em trabalhos anteriores e a segunda como uma alternativa para se obter nanopartículas pequenas em meios líquidos.

A implantação iônica em matriz sólida é uma técnica bastante limpa³³⁻³⁶ (sem contaminação), compatível com processos industriais^{18,33-37} e consiste basicamente, na introdução de íons de um determinado elemento em uma matriz sólida através da ionização e aceleração deste elemento em direção à matriz

alvo³⁸. Esta técnica é acompanhada de um pós tratamento térmico capaz de nuclear e formar nanocristais do íon implantado dentro da matriz sólida. Parâmetros como energia de implantação (energia de aceleração do íon a ser implantado), fluência (quantidade de íons implantados por uma determinada área durante um determinado tempo), temperatura da matriz durante a implantação e tempo e temperatura do pós tratamento térmico^{14,37,38} ditam as características das nanoestruturas formadas, como o tamanho de nanocristais. Para estes sistemas já existem algumas aplicações na produção de dispositivos^{39,40}, porém ainda apenas em âmbito científico.

Utilizando a técnica de implantação iônica propusemos a produção de nanopartículas de Si em uma matriz sólida de CaF₂, a qual ainda não foi relatada na literatura. Além de ser uma matriz sólida transparente no espectro visível, sendo, portanto, apropriada ao estudo da luminescência de nanopartículas nessa região espectral, a matriz de CaF₂ não possui oxigênio em sua composição, elemento que seria responsável pela emissão de interface na região do vermelho e infravermelho do espectro, que é a mesma região onde recombinações banda a banda de estados confinados do Si emitiriam.

Outra técnica em destaque é a ablação a laser, uma técnica ecológica ("*green synthesis*" em inglês) capaz de produzir partículas em meios líquidos como a água⁴¹⁻⁴³, sem rotas químicas e seus subprodutos. Como as SiNPs produzidas são dispersos em meio líquido, esta técnica também é compatível com processos industriais como os de impressão⁴⁴. A síntese por ablação a laser é capaz de produzir nanopartículas de diferentes tamanhos na dependência de fatores como o tipo de fonte laser, o meio líquido utilizado^{41,45} e até mesmo a pressão durante o processo⁴⁶. Estas dependências geraram muitas linhas de investigações⁴⁷ sobre: os solventes²⁷, parâmetros do laser^{45,48}, funcionalização⁴⁹ e etapas adjacentes para diversos fins como: adição de ácido fluorídrico (HF) à dispersão para eliminação de SiO₂²⁵, exposição a ultrassom para obter nanopartículas menores⁸, formação de filmes finos com as nanopartículas dispersas por *dip-coating*²⁶, etc. Atualmente, sistemas de nanopartículas de Si produzidos por ablação são estudados em dispositivos fotodetectores, OLEDs (do inglês, *Organic Light Emission Diode*)⁵⁰⁻⁵³ e dispositivos fotovoltaicos^{54,55} para melhorar suas eficiências.

Apesar de muitos trabalhos na literatura utilizarem a ablação a laser para obter nanopartículas de Si e frequentemente recorrerem à luminescência de seus sistemas para caracterização, ainda há algumas discussões sobre as emissões luminosas observadas^{8,9,25,27,49}. Visando contribuir com esta discussão, produzimos, por ablação a laser, nanopartículas de Si em diversos solventes, sendo relatados neste trabalho as realizadas em álcool isopropílico, acetona e clorofórmio, e estudamos a dependência da luminescência destes sistemas com a temperatura, algo ainda não relatado na literatura.

A seguir, apresentamos uma breve fundamentação teórica sobre conceitos envolvidos nas emissões luminosas das SiNPs, no capítulo 2; os procedimentos experimentais usados tanto na fabricação como na caracterização das amostras até então produzidas por implantação iônica são mostrados no capítulo 3; os procedimentos e resultados obtidos para as amostras produzidas por ablação a laser e discussão sobre a PL destas no capítulo 4; e na parte final trazemos as conclusões e perspectivas futuras para nosso trabalho, nos capítulos 5 e 6, respectivamente.

2. Fundamentação Teórica

Neste capítulo, revisaremos alguns conceitos físicos básicos que serão utilizados em nosso estudo sobre a luminescência das SiNPs. Veremos algumas ideias básicas sobre física da matéria condensada e emissões luminosas, analisando em particular o caso do silício. Também abordaremos alguns tópicos sobre a estrutura eletrônica do Si e os efeitos que ela sofre com a redução nas suas dimensões, finalizando este capítulo com as hipóteses já levantadas na literatura e em trabalhos anteriores para explicar a luminescência do Si em configurações nanométricas.

2.1 Conceitos básicos de matéria condensada

O conceito de estados de energia e sua relação com a emissão/absorção luminosa em semicondutores será importante neste trabalho. Para compreender esse conceito vamos descrever aqui um pouco de física do estado sólido.

Primeiro lembramos que átomos isolados possuem estados de energia discretos, nas quais 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. Aumentando o número de átomos temos moléculas que, por sua vez, constituem materiais sólidos, líquidos ou gasosos.

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 (figura 2.1.1). Estes novos estados, gerados pela aproximação dos átomos, possuem valores energéticos bastantes próximos uns dos outros e formam bandas (regiões onde a separação energética entre os estados de energia dos elétrons são muito pequenas), as quais são ocupadas pelos elétrons do material respeitando a ordem de energia até a banda de valência (última banda ocupada a baixas temperaturas, $T \approx 0$ K).

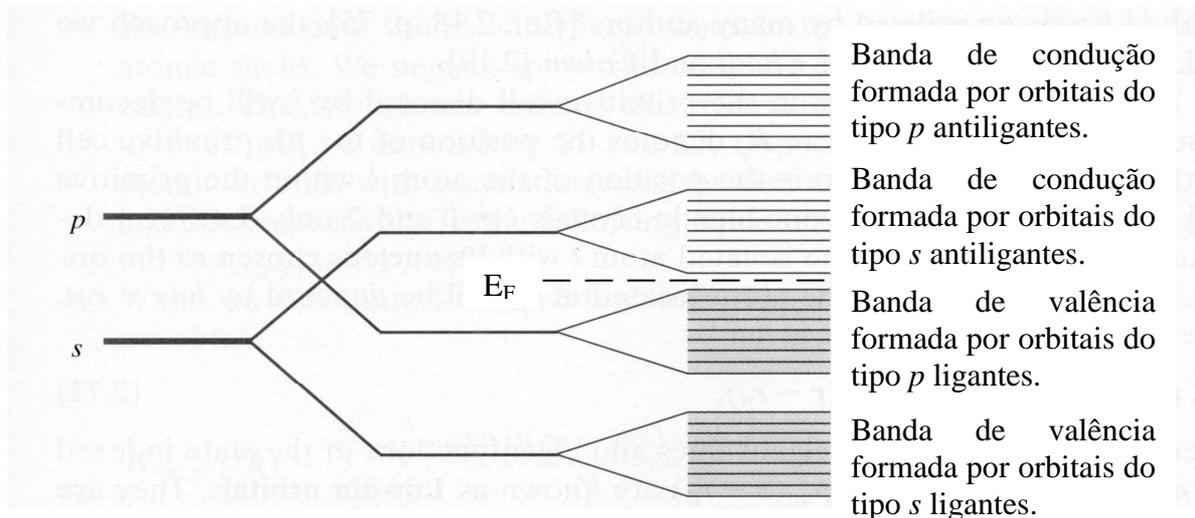


Figura 2.1.1: Formação da banda de valência e banda de condução a partir dos sub níveis atômicos s e p . Adaptado da referência 56.

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, o 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 (conhecida como *gap*), e o elétron precisa de uma energia mínima para transpô-la, chamada de energia de *gap* (E_g).

No caso de sólidos cristalinos, a ocupação do espaço pelos átomos que o constituem é ordenada, possuindo certa simetria. Os átomos constituintes destes sólidos formam redes.

Para o Si, sua estrutura cristalina natural é do tipo diamante (pois a geometria é a mesma que é formada por carbonos no diamante) com uma base formada por dois átomos de Si que se organiza como duas redes cúbicas de face centrada deslocados uma da outra por um certo valor fixo e bem definido (figura 2.1.2).

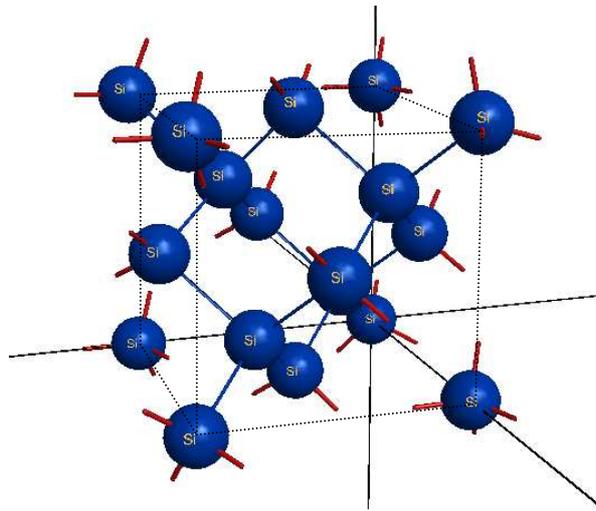


Figura 2.1.2: Célula unitária da rede cúbica de face centrada formada por átomos de Si. Vemos o cubo (linhas tracejadas) formado com átomos em suas faces e 4 átomos dentro que pertencem a outros cubos deslocados na direção diagonal deste.

Os átomos de um cristal formam planos cristalinos, que se repetem com periodicidade também em determinadas direções com distâncias características entre si. Estas distâncias variam de acordo com os elementos químicos da estrutura e sua forma geométrica. Para o caso do Si, algum dos planos e distâncias interplanares são dados na tabela 2.1.1.

Tabela 2.1.1: Planos e distâncias interplanares para a rede cristalina do Si do tipo diamante, cúbica de face centrada. Os três números que identificam os planos, são conhecidos como índices de Miller(h,k,l)⁵⁷.

Plano	Distâncias (nm)
111	0,31355
220	0,19201
311	0,16375
400	0,13577
331	0,12459
422	0,11086
511	0,10452
440	0,09600
531	0,09180

Voltando aos estados eletrônicos, quando introduzimos impurezas (dopantes) e defeitos em sólidos cristalinos semicondutores, a rede cristalina é alterada gerando estados localizados ressonantes com as bandas do material e também estados localizados na região proibida. Esses estados podem ser gerados próximos à banda de condução (estados doadores), ou à banda de valência (estados aceitadores), e modificam substancialmente as propriedades ópticas e elétricas dos materiais (figura 2.1.3). Essa versatilidade tornou os materiais semicondutores apropriados para aplicações dentro da eletrônica e optoeletrônica.

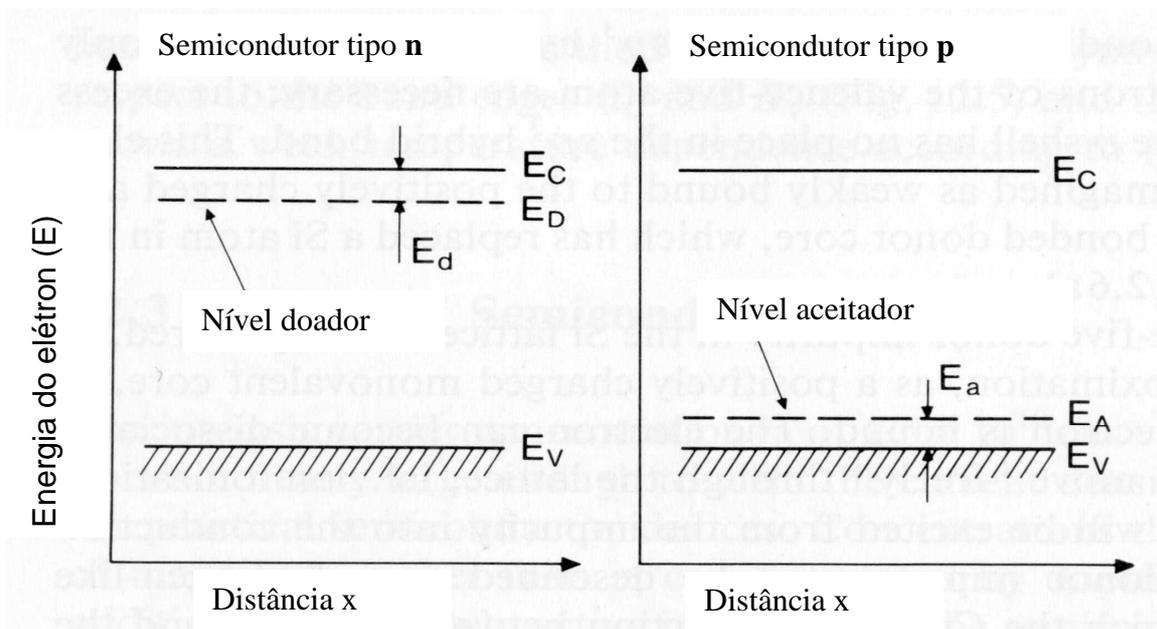


Figura 2.1.3: Níveis gerados por impurezas na região proibida de um semicondutor. Adaptado da referência 56.

2.2 Recombinações Radiativas

Tratando a luz como formada por quase partículas chamadas fótons, podemos atribuir a essas partículas uma energia dada por $E = h\nu$, onde h é constante de Planck e ν a frequência da radiação eletromagnética. Fótons interagindo com a matéria podem 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 dos fótons seja igual ou superior à energia de *gap* E_g do material.

Com a excitação, os elétrons vão para banda de condução e deixam estados livres na banda de valência (representados em uma descrição da

ausência de elétrons como portadores livres de carga positiva, chamados de buracos). Porém, em pouco tempo ambos tendem a relaxar para seus mínimos de energia através de interações com fônons na rede e outros portadores do material (para a conservação de momento e energia respectivamente). No caso dos elétrons, eles vão para o menor nível da banda de condução, e, para os buracos, eles vão para o nível com maior energia da banda de valência. Após estes processos 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 (figura 2.2.1) ou interfaces (estados gerados pela distorção do potencial eletrônico na interface entre dois meios ou pela presença de vacâncias).

Os fótons emitidos pelo material de acordo com o processo acima descrito formam a luminescência, a qual é chamada de fotoluminescência quando produzida por excitação luminosa. A luminescência traz consigo informações sobre o material, tais como energia de *gap* ou energia de recombinação de estados localizados no *gap*.

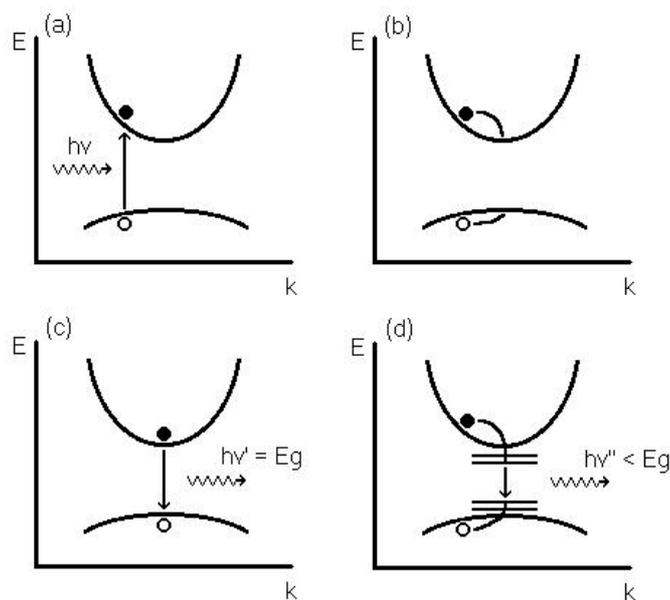


Figura 2.2.1: (a) Um fóton excitando um elétron e promovendo-o à banda de condução; (b) elétrons e buracos relaxando para seus mínimos de energia; (c) reemissão de um fóton com energia igual à energia de *gap* do material; (d) recombinação via estados localizados (gerados por impurezas, defeitos ou interações de interface)⁵⁸.

2.3 Fônons

Na seção anterior mencionamos a criação de modos vibracionais na rede durante o processo de relaxação do elétron excitado até o fundo da banda de condução. As quase partículas associadas aos modos vibracionais são chamadas de fônons e são características para cada material, estando associados às oscilações coletivas dos núcleos atômicos da rede em torno de suas posições de equilíbrio.

Uma das técnicas usadas para detectar estas vibrações da rede é a espectroscopia Raman. Expondo a amostra a uma fonte monocromática os elétrons do material vão para um estado virtual (figura 2.3.1) de excitação e recombina emitindo a luz por espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico onde não há perda de energia e a luz espalhada tem a mesma energia da luz incidente) ou espalhamento Raman (espalhamento inelástico, onde há perda ou ganho de energia e a luz espalhada sai com uma diferença da energia incidente).

Pela conservação de energia, a diferença entre a energia da luz espalhada Raman e a luz incidente se dá pela interação das partículas com os modos normais de vibração do material, onde a luz incidente perde (espalhamento Stokes) ou ganha (espalhamento anti-Stokes) energia de um fônon do material, conforme a expressão abaixo:

$$h\omega_s = h\omega_i \pm \Omega , \quad (2.3.1)$$

onde ω_s e ω_i são as frequências da luz espalhada e luz incidente respectivamente, e $\Omega = h\omega_v$ é a energia associada ao modo vibracional ω_v . A diferença entre a frequência da luz incidente e da luz espalhada é conhecida como frequência Raman, ou deslocamento Raman e dado por:

$$\Delta\omega = \omega_i - \omega_s = \omega_v \quad (2.3.2)$$

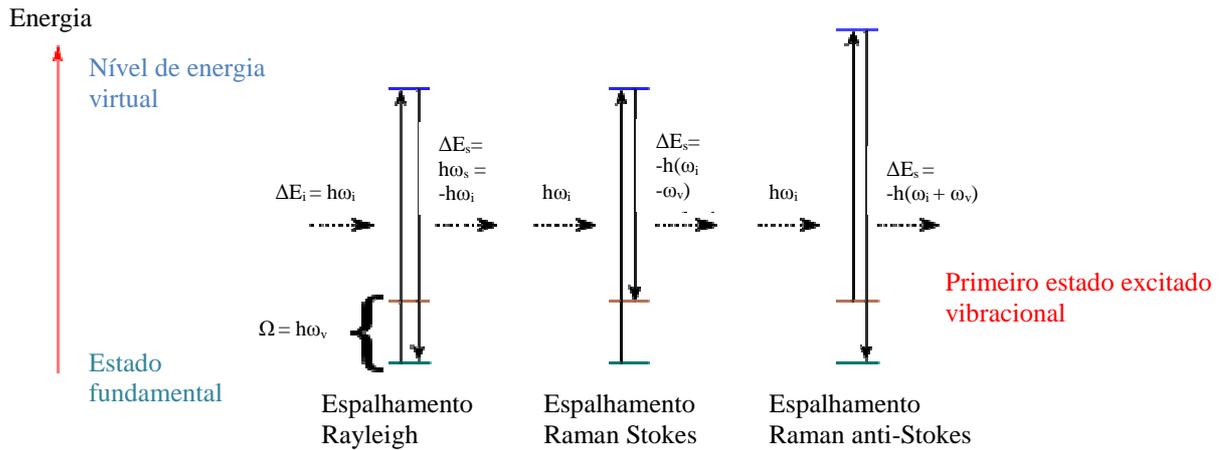


Figura 2.3.1: Ao sofrer espalhamento o fóton incidente (ΔE_i): mantém (espalhamento Rayleigh), perde (espalhamento Raman Stokes), ou ganha (espalhamento Raman anti-Stokes) energia para um modo vibracional e leva esta informação consigo.

Cada deslocamento Raman é relacionado a um modo vibracional, os quais são característicos do material e podem ser de natureza transversal ou longitudinal, em relação à direção de propagação do fônon.

Pela conservação de momento, as medidas Raman de primeira ordem sondam apenas os fônons da região da rede recíproca onde houve a excitação, isto porque o fóton, partícula usada na medida, possui momento quase nulo ($|\mathbf{k}|=0$), da ordem de centésimos do tamanho da primeira zona de Brillouin em semicondutores. Com isto, para o Si cristalino *bulk* apenas os modos na região central da primeira zona são Raman ativos (figura 2.3.2), sendo que os modos mais intensos e bem conhecidos são os modos longitudinal e transversal ópticos degenerados em 521 cm^{-1} . Para o Si amorfo há a perda de ordem de longo alcance e outros modos próximos a região central se tornam Raman ativos também, fazendo, com que, neste caso o espectro Raman se assemelhe à densidade de estados dos fônons do material, deslocando para menores frequências, numa banda característica em 490 cm^{-1} ⁵⁹.

Para nanocristais, os modos vibracionais são diferentes dos observados em seu estado *bulk*. Em 1981, H. Richter, Z. P. Wang e L. Ley descreveram esta mudança em filmes microcristalinos de Si num modelo para cristalitos esféricos, o qual atribui o deslocamento da frequência Raman do Si para menores energias aos modos vibracionais próximos ao centro da primeira zona de Brillouin, através da relaxação da conservação de momento. Neste caso, o deslocamento Raman

ocorre no sentido de energias menores devido à curva de dispersão de fônons do Si ter um máximo no ponto Γ . Assim, os modos vibracionais próximos ao centro da primeira zona de Brillouin têm frequências menores que 521 cm^{-1} (deslocamento para menores energias)⁶⁰. Para nanocristais de Si esféricos menores que 10 nm, o deslocamento em energia dos modos ópticos do Si ($\Delta\omega_v$) em função do raio do nanocristal (R), é dado por^{8, 59 - 61}:

$$\Delta\omega_v = -52,3 \left(\frac{0,543}{2R} \right)^{1,586} . \quad (2.3.3)$$

2.4 Gap indireto e Si

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 o mesmo valor para o vetor de onda \mathbf{k} , ou seja, o mínimo da banda de condução alinhado com o máximo da banda de valência no espaço recíproco, pois, assim como a energia, o momento linear 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 excitações elementares, já que o fóton absorvido possui momento muito pequeno para suprir a diferença de momento entre elétrons e buracos.

Essas excitações, na maioria das vezes, consistem nos modos vibracionais da rede, mas a pequena 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, tais 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 óptica (η_0), a qual é dada pela razão $\tau_{nr} / (\tau_{nr} + \tau_r)$, se torna muito baixa¹⁴.

Como já mencionamos, o Si é um dos mais famosos semicondutores por sua abundância, facilidade de extração e de purificação¹⁴. Por isso o Si é a base da microeletrônica atual e seria extremamente interessante tecnologicamente basear a optoeletrônica nele também. Porém em sua forma *bulk* o Si é um material de *gap* indireto (figura 2.4.1) o que torna sua eficiência quântica baixa, portanto inapto para optoeletrônica.

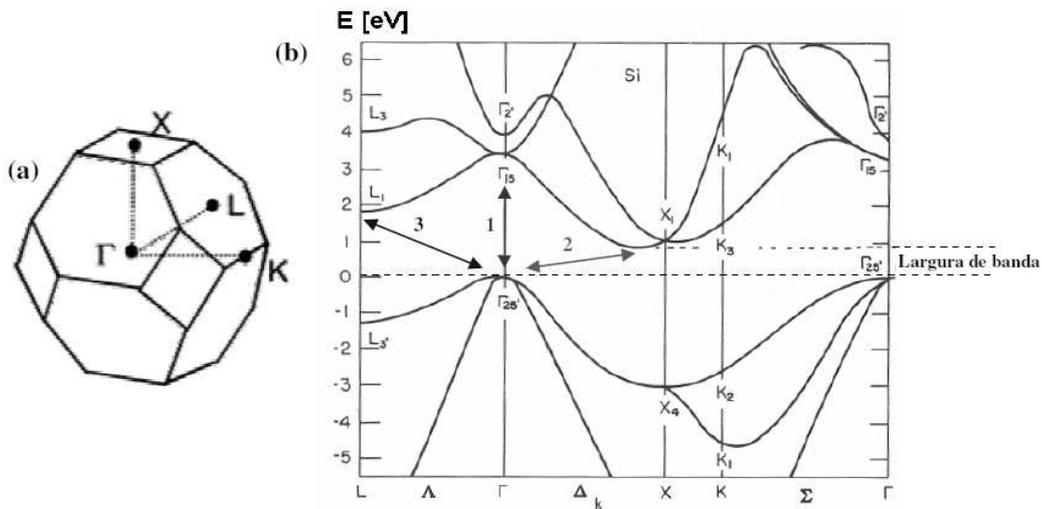


Figura 2.4.1: (a) Primeira zona de Brillouin para rede do tipo diamante, na qual se inclui o Si; (b) Estrutura de bandas para o Si, onde o topo da banda de valência está no ponto Γ , enquanto que o mínimo da banda de condução se encontra próximo ao ponto X, caracterizando o *gap* indireto (seta 2). Seta 1 e seta 3 ilustram uma recombinação direta e outra recombinação indireta¹⁴.

Na figura 2.4.1 temos a transição direta no ponto Γ (Γ_{15} para $\Gamma_{25'}$, seta 1) com um *gap* de 3,4 eV⁷ e as duas transições indiretas, a primeira do ponto X_1 ao ponto $\Gamma_{25'}$, seta 2, e a segunda, do ponto L_1 para $\Gamma_{25'}$, seta 3, para o Si em sua estrutura do tipo diamante, a 290 K. O mínimo da banda de condução fica, neste caso, em X_1 , e está "desalinhado", no espaço recíproco, do máximo da banda de valência, que fica no ponto $\Gamma_{25'}$, o que caracteriza, portanto, um *gap* indireto. Apesar de alguns fônons da estrutura de rede do Si serem 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), sua participação no processo de emissão torna o tempo de recombinação radiativo grande, da ordem de milissegundos (10 ms a 20 K, enquanto um semiconductor de *gap* direto possui τ_r da ordem de

100 ns e recombinações não radiativas ocorrem em tempos da ordem de microssegundos). Logo, a eficiência quântica óptica do Si *bulk* é da ordem de 10^{-2} - 10^{-4} a 20 K, chegando a 10^{-6} - 10^{-7} à temperatura ambiente, valores estes muito baixos considerando possíveis aplicações.

2.5 Confinamento quântico

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 aumentando a eficiência quântica do Si, levando a uma emissão mais intensa^{2,62}. Além disso, o alargamento do *gap* com a redução do tamanho da estrutura de Si possibilita a emissão no visível^{4,17}.

Sistemas nanoestruturados apresentam confinamento pela limitação espacial dos portadores. Tal limitação espacial pode ser em uma, duas, ou três dimensões, dependendo da configuração, e é caracterizada por essa relativa imobilidade do elétron em determinada(s) direção(ões). Como o elétron é confinado, há uma maior certeza a respeito de sua posição e com isso (pelo princípio da incerteza), há uma maior incerteza sobre seu momento, o que favorece a ocorrência de uma superposição entre as funções de onda do elétron e do buraco, permitindo a emissão de um fóton sem a necessidade da participação de fônons ou outras partículas mesmo em materiais de *gap* indireto.

Atualmente existem alguns modelos propostos para confinamento de nanocristais de Si e abordando diferentes geometrias^{14,63,64}. No entanto, neste trabalho utilizamos o mais simples deles, chamado de aproximação de massa efetiva (*effective mass approximation*, EMA) para pontos quânticos esféricos, onde a energia de estado excitado para o elétron/buraco (super índice *e* e *h* respectivamente) é dada por¹⁶:

$$E_{nl}^{e,h} = \frac{\hbar^2}{2m_{e,h}} \frac{\chi_{nl}^2}{R^2}, \quad (2.5.1)$$

onde $m_{e,h}$ é a massa efetiva do elétron (buraco), χ_{nl} é o enésimo zero da função de Bessel esférica, R é o raio da partícula e \hbar é a constante de Planck por 2π ¹⁶.

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 aumento do *gap*, um efeito amplamente discutido e estudado na literatura^{64,65}, implicando, para o processo de recombinação radiativa do par elétron-buraco, um aumento de energia do fóton emitido pelo material, chamado *blueshift* (figura 2.5.1).

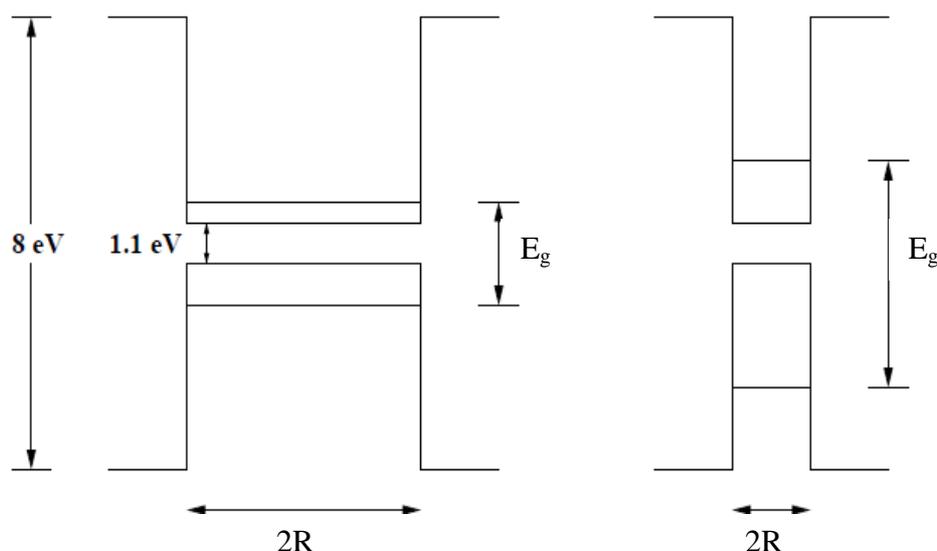


Figura 2.5.1: Com o confinamento o *gap* do Si sofre um incremento que varia com o inverso do quadrado do raio do nanocristal. A energia de *gap* da matriz de SiO₂ é de 8 eV e a energia de *gap* do Si *bulk* é de 1,11 eV a 290 K^{66,67}.

Ao fazer o raio tender 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 $E_{1,0}^h$).

$$E_g = E_b(290 \text{ K}) + E_{1,0}^e(r) + E_{1,0}^h(r) \quad (2.5.2)$$

Com esta equação obtemos a figura 2.5.2 para a energia de *gap* do Si *bulk* a temperatura ambiente (1,11 eV)⁶⁸. Observamos que para nanocristais com raios maiores de 2 nm o *gap* é praticamente igual ao valor do *gap* para o Si *bulk*, isto é, apesar do raio de Bohr do éxciton do Si ser de ~5 nm^{16,28}, o que é

considerado o limite para haver o confinamento no Si, é necessário nanopartículas ainda menores para observarmos emissões na região do espectro visível.

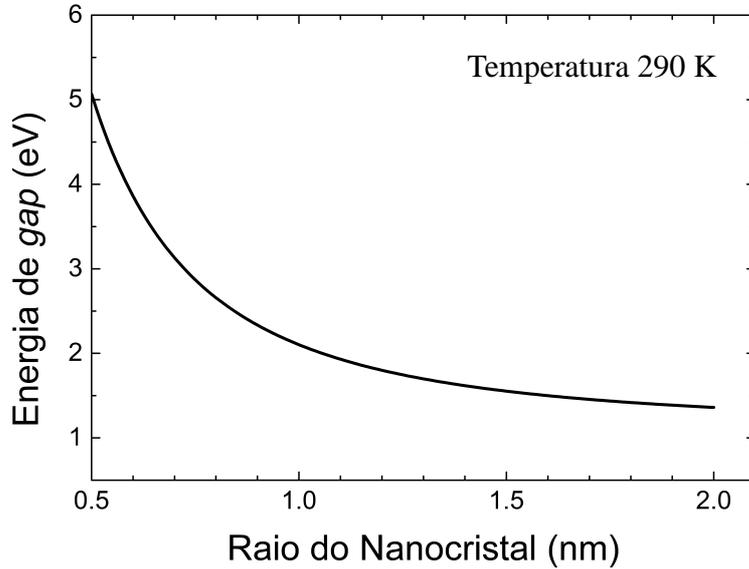


Figura 2.5.2: (a) Energia de gap obtida pelo modelo de confinamento para uma nanopartícula esférica em função do raio. A energia de *gap* do Si *bulk* é de 1,11 eV a 290 K e as massas efetivas consideradas para o silício foram de 0,54 m_e para o buraco e de 1,18 m_e para o elétron⁶⁸.

A dependência da energia de *gap* dos nanocristais com a temperatura, como vemos pela eq. 2.5.2, está no termo da energia de gap do material bulk (E_b). Este termo se relaciona a temperatura pela expressão abaixo obtida empiricamente por Varshni⁶⁷:

$$E_b = E_0 - \frac{\alpha T^2}{(T + \beta)}, \quad (2.5.3)$$

onde E_0 é a energia de *gap* do Si a 0 K, T é a temperatura, α e β são parâmetros empíricos, sendo β proporcional a temperatura de Debye^{67,69}. Como vemos na figura 2.5.3, o comportamento do *gap* cai com o quadrado da temperatura em baixas temperaturas e assume um comportamento mais linear para altas ($T \gg \beta$).

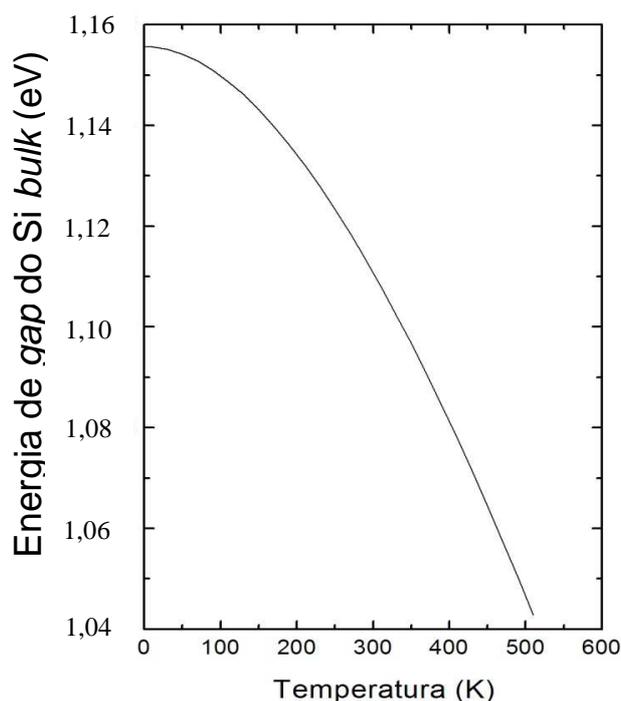


Figura 2.5.3: Curva da energia de *gap* do Si *bulk* em função da temperatura, o valor de *gap* do Si *bulk* a 0 K (E_0) é 1.1557 eV, obtido por extrapolação pelo modelo de Varshni⁶⁷.

Com isso, esperaríamos que, se houver emissões provenientes de recombinações banda–a–banda do Si, o comportamento seja parecido com o dado na figura 2.5.3⁶⁹, enquanto que, se houver recombinações na superfície dos nanopartículas, elas seriam insensíveis à variação da temperatura, e a energia destes estados não mudariam com a temperatura¹⁹.

Para o cálculo das recombinações via interface são utilizados alguns modelos mais sofisticados na literatura. Para NPs de Si em matriz de SiO₂, usualmente tais modelos utilizam modelos de confinamento e estimam, por várias técnicas, as pequenas variações do *gap* geradas pela interface de Si com o meio (comumente são investigadas as possibilidades de interações do Si com o hidrogênio, oxigênio e nitrogênio)^{4,5,22,28,63}.

2.6 Luminescência do Si

Como já dissemos, a luminescência de nanoestruturas de Si já gerou muita discussão a respeito de sua origem. Desde a descoberta do Silício poroso em 1990² 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 SiNPs 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^{16,70-72}. 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^{17,73}.

Logo surgiu uma segunda hipótese para explicar a luminescência das SiNPs, cuja ideia se baseia nos estados gerados pela interação da superfície destes com o meio onde estão inseridos. Estes estados dominariam os processos de recombinação radiativa, atraindo os portadores para a superfície do nanocristal com maior frequência à medida que a razão superfície/volume aumenta com o decréscimo da quantidade de material.

Os estados de superfície possuem energias bem próximas às energias da banda de condução e/ou banda de valência, na região de *gap* das bandas dos nanocristais, e seus valores de energia são obtidos por diversos métodos teóricos na literatura²⁸. Isto faz com que a recombinação dos dois fenômenos seja parecida, dificultando a separação de cada contribuição. No entanto, estados de superfície são conhecidos por não terem sua energia de emissão vinculada ao tamanho do nanocristal^{5,17} e nem à temperatura de medida¹⁹, critérios usado para distinguir a origem da PL dos mais diversos sistemas^{5,7,13,17}.

Quase todos os cálculos revelam uma baixa contribuição de estados superficiais criados entre Si e H, pois a energia desses estados ($> 2,5$ eV)²² 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 energia de $\sim 1,8$ eV⁵ e a ligação ponte Si-O-Si tornaria possível emissões em $\sim 1,5$ eV²².

Para sistemas com emissões na região de maior energia, no espectro visível azul e ultravioleta próximo, as hipóteses aumentam. Além do aumento do *gap*, como efeito do confinamento para partículas com diâmetros < 2 nm, e dos estados de superfície do óxido e hidrogenados (Si=O e Si-H), surgem mais duas hipóteses para explicar estas emissões: recombinação direta no ponto Γ da

rede⁷⁴ (3,4 eV)⁷, já que nessa região espectral se encontra o *gap* direto do Si, e recombinação por defeitos entre a nanopartícula de Si e a camada de SiO_x (NIT, *Near Interface Transistions*)⁷.

Nos últimos anos, os processos de recombinação radiativa são considerados sendo tanto do confinamento quanto dos estados de superfície^{19,20,73,75,76}. O deslocamento do pico de emissão da fotoluminescência para o vermelho com o crescimento dos nanocristais concorda com as previsões de *gap* para os estados confinados^{77,78}. No entanto, quando crescidas em ambientes diferentes e submetidas a processos de passivação de ligações pendentes das nanopartículas, as nanoestruturas apresentam fotoluminescência diferente, caracterizando assim a participação de estados de superfície^{6,19,36,66,80}.

Para partículas produzidas por ablação, as diferentes condições do experimento permitem modificar a estrutura das SiNPs e, conseqüentemente, sua emissão. As possibilidades de produzir SiNPs em diferentes solventes e com aplicações estimularam as investigações quanto ao mecanismo de emissão na região do espectro do visível e ultravioleta próximo^{7,9,25} nos últimos anos e tanto as espécies químicas da superfície quanto o confinamento são apontados como responsáveis pela emissão nestes sistemas de SiNPs.

Neste trabalho, pretendemos colaborar com este estudo da luminescência das SiNPs com diferentes interfaces e com a variação da temperatura. Pretendemos usar a temperatura para identificar a origem da recombinação que pode ser banda a banda, e é sensível à temperatura, como ocorre com o Si *bulk*; ou pode envolver a interface/superfície, e que não mudam sua energia de emissão com a temperatura. Esse estudo ainda não foi feito para as emissões de sistemas produzidos por ablação. Apresentamos, também, uma tentativa de produzir nanopartículas de Si livres da presença de oxigênio superficial utilizando a técnica de implantação iônica em uma matriz de CaF₂.

3 Implantação iônica Si em CaF₂

Neste capítulo apresentaremos uma breve explicação sobre a técnica de implantação iônica e os efeitos do tratamento térmico sobre o material implantado e a matriz. Também veremos algumas técnicas usadas para verificar a formação das nanopartículas de Si na matriz e os resultados obtidos nesta etapa do trabalho.

3.1 Implantação iônica

A técnica de implantação iônica consiste basicamente na introdução de íons de um determinado elemento em uma região próxima à superfície (algumas centenas de nanômetros de profundidade) de um alvo sólido. A implantação é considerada uma técnica de crescimento limpa por não permitir a entrada de outro elemento que não seja o íon desejado no alvo, além de ser também bastante precisa quanto à região de distribuição em profundidade do excesso de íons implantados^{34,35,81}.

A energia utilizada para acelerar os íons contra a matriz determina onde se concentrará a maior parte do excesso de material implantado, criando uma saturação da matriz com respeito a este elemento. Quando os íons entram na matriz sofrem diversas colisões e acabam atingindo diferentes profundidades. Tal diferença produz um perfil gaussiano de distribuição do material implantado dentro da matriz como ilustrado na figura 3.1.1 (teoria clássica de Lindhard, Scharf e Schiott)³⁷

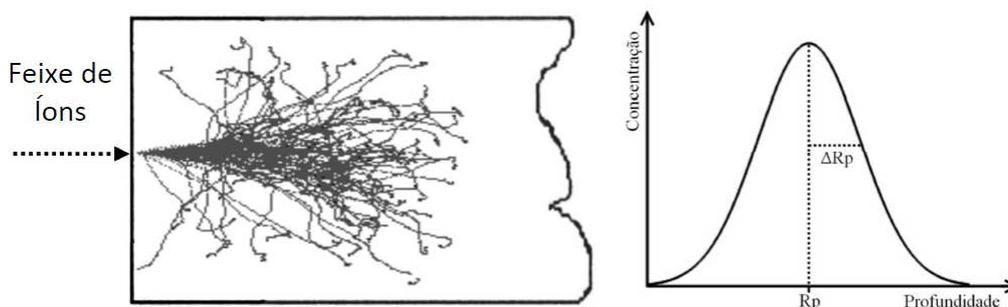


Figura 3.1.1: Os íons introduzidos na matriz sólida sofrem colisões e atingem diferentes profundidades (à esquerda), produzindo um perfil gaussiano de distribuição dos íons em profundidade (à direita). O cálculo da profundidade média (R_p) e do desvio padrão (ΔR_p) são feita por simulações via método de Monte Carlo pelo programa SRIM³⁷.

Com a entrada de um novo elemento químico na matriz há a geração de defeitos como vacâncias e interstícios, causados pelas colisões do íon com os elementos da matriz e colisões secundárias entre os próprios elementos da matriz. Por esse motivo a técnica de implantação é usualmente complementada por um tratamento térmico em alta temperatura, o qual fornece energia para a matriz se regenerar e minimizar a desordem causada pela implantação^{37,82,83}.

Além de neutralizar os defeitos gerados pelo processo de implantação, o tratamento térmico também fornece energia térmica para outros processos ocorrerem, como a nucleação, o crescimento e o processo de *Ostwald ripening* do material implantado³⁷.

Durante a nucleação, o material em excesso na matriz coalesce de forma localizada e muda para uma fase termodinâmica mais estável. A teoria clássica sobre a nucleação considera que esta mudança ocorre no sentido de minimizar a energia livre de Gibbs ($\Delta G < 0$), havendo a difusão do material implantado pela matriz até a formação de pequenos precipitados⁸³. Com isso, temos que, enquanto a contribuição associada ao volume do material precipitado diminui a energia livre favorecendo a nucleação, a contribuição associada à área da interface aumenta esta energia, favorecendo a dissolução do precipitado na matriz. A nucleação então possui um raio crítico, R^* , o qual depende do grau da supersaturação da matriz e determina se um núcleo será dissolvido ou crescerá na matriz.

Após a nucleação, os núcleos com raios acima de R^* começam a crescer absorvendo o material em excesso na matriz. No entanto, com o crescimento destes a supersaturação da matriz diminui e há uma mudança no raio crítico de nucleação, o que inibe o surgimento de novos núcleos e continua a alimentar o crescimento dos núcleos maiores acima deste novo raio.

Quando o excesso de material diluído na matriz é todo absorvido pelos núcleos, inicia-se um processo de competição entre os mesmos, o qual é chamado de *Ostwald ripening* (figura 3.1.2). O processo de *ripening* é o processo no qual as partículas “roubam” material uma das outras e continuam a crescer em detrimento das partículas menores.

Com isso, podemos dizer que o processo de formação e a distribuição de tamanhos obtida pelo processo das nanopartículas estão ligados à fluência de implantação que gera a saturação da matriz, ao tempo e à temperatura do tratamento^{14,85}.

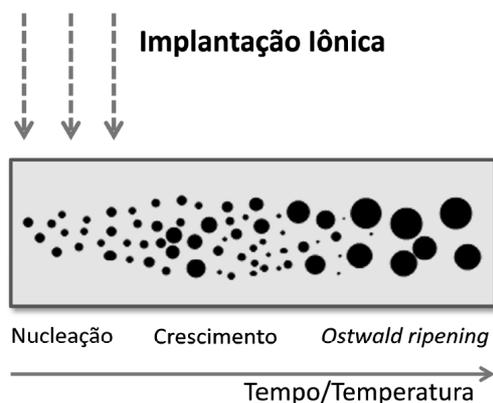


Figura 3.1.2: Processos que ocorrem com o tratamento térmico dependendo da temperatura e do tempo de tratamento: nucleação, crescimento e Ostwald ripening³⁷.

Além destes parâmetros existem outros com menor importância para o crescimento das partículas, mas que podem mudar as propriedades de suas interfaces drasticamente, como a atmosfera de tratamento térmico, que pode passivar ou não ligações pendentes, e outras discordâncias entre matriz e material implantado¹⁹.

Utilizamos a técnica de implantação iônica por ser extremamente controlável e uma das formas mais limpas de se obter nanoestruturas de Si, eliminando assim a presença de outros elementos. A implantação de Si em matriz de CaF_2 especificamente foi motivada pela ausência do elemento oxigênio na constituição da matriz para fim de estudos sobre a emissão de estados de superfície mencionada no capítulo anterior.

Por ser um sistema ainda não relatado na literatura, procuramos os melhores parâmetros de implantação e tratamento térmico, uma vez que estes parâmetros podem influenciar de forma significativa a luminescência das amostras e até mesmo determinar a formação ou não de nanopartículas na matriz.

Neste trabalho, a técnica de implantação foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em colaboração com os professores Dr. Moni Behar e Dr. Paulo

Papaleo Fichtner e os doutorandos Felipe Lipp Bregolin e Zacarias Eduardo Fabrim, utilizando um acelerador do tipo Tandetron de 3 MeV sob pressão menor que 10^{-6} Torr. Os íons de Si^+ foram implantados com uma energia de 210 keV em uma matriz de fluoreto de cálcio monocristalino (CaF_2), causando uma distribuição gaussiana em profundidade dos íons centrada em aproximadamente 260 nm da superfície (figura 3.1.3). As implantações foram realizadas para duas doses, uma de $1 \times 10^{17} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$ e outra de $1 \times 10^{16} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$.

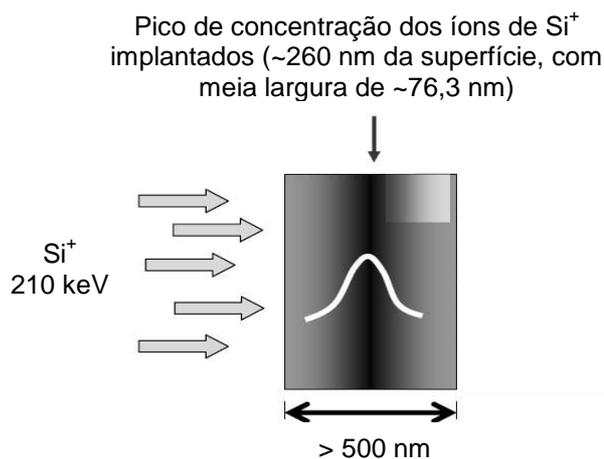


Figura 3.1.3: Perfil de implantação de Si^+ em CaF_2 , com fluência de $1 \times 10^{17} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$ acelerados a uma energia de 210 keV. A implantação produz um perfil gaussiano de distribuição centrado a 260 nm da superfície da matriz, representada pela curva branca. Adaptada da referência 14.

Após a implantação as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos realizados no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) em colaboração com o professor Dr. José Manuel dos Reis Neto, em um forno de termogravimétrica, e também em um forno de tubo de quartzo disponível para tratamento térmico no Lab. de Implantação Iônica da UFRGS.

Como forma de explorar temperaturas e atmosferas diferentes de tratamento, os tratamentos térmicos para a amostra com dose de $1 \times 10^{17} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$ foram realizados no LAMIR a 400, 600, 800 e 1000 °C por 30 min em atmosfera N_2 (com fluxo de 0,5 mL/min) e atmosfera de Ar para comparação em tratamento similar a 800 °C. No caso dos tratamentos realizados em forno convencional do Lab. de Implantação Iônica a atmosfera foi de sob pressão menor que 10^{-6} Torr, em diversas temperaturas para amostras com ambas as doses utilizadas.

3.2 Métodos de caracterização

Aqui apresentamos as técnicas utilizadas para a análise da formação de nanopartículas de Si na matriz de CaF_2 por implantação iônica seguida de tratamento térmico. Utilizamos duas técnicas para observar a formação ou não de nanocristais de Si na matriz. São elas a espectroscopia Raman e a microscopia eletrônica de transmissão. Também realizamos medidas de fotoluminescência na tentativa de caracterizar a formação dos nanocristais de Si rapidamente (sem a necessidade de preparar todas as amostras para microscopia, um processo demorado que será detalhado a seguir).

3.2.1 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman é uma técnica poderosa de caracterização química bastante utilizada no meio científico, com a grande vantagem de não ser uma técnica invasiva.

Como já abordamos no capítulo 2, esta técnica consiste na análise da luz espalhada. Porém, neste caso deseja-se detectar a região do espectro próxima à linha do laser utilizado, para medir pequenas diferenças entre a energia do laser incidente e a da luz espalhada pela amostra, e que fornecem os modos vibracionais da amostra, os quais, neste trabalho, foram observados na faixa de 0 a 800 cm^{-1} .

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR num Microscópio Confocal com Espectroscopia Raman da Witec alpha 300R (figura 4.2.3), operado pelo professor Dr. Evaldo Ribeiro, do Departamento de Física da UFPR.

O caminho óptico desta análise é o mesmo do sistema do microscópio utilizado para visualizar e encontrar as áreas de interesse na amostra. Tanto a entrada do feixe do laser com emissão em 532 nm, como a coleta da luz espalhada pela amostra, são realizadas por fibras ópticas. Ao coletar a luz espalhada pela amostra a fibra de saída leva esta luz para um espectrômetro com uma grade de difração de 600 linhas/mm, acoplado a um CCD, o que permite uma resolução de $0,02 \text{ cm}^{-1}$.

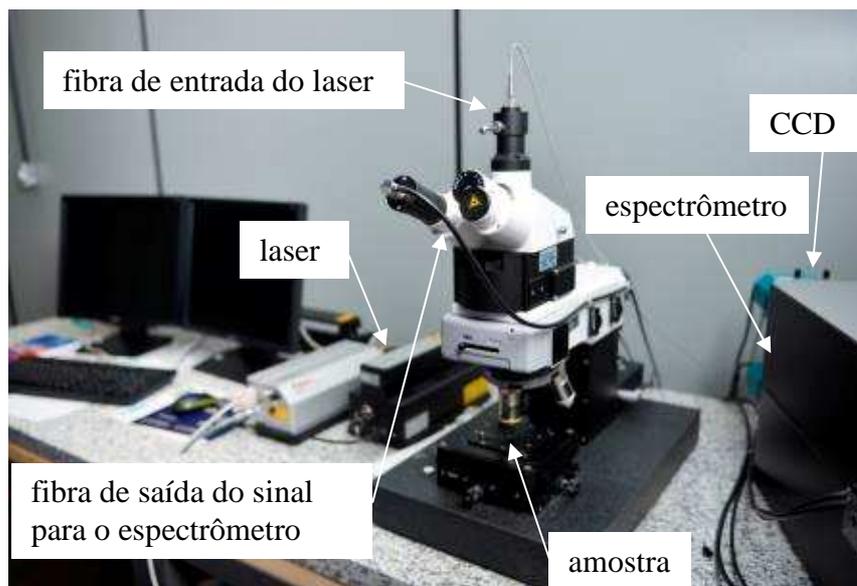


Figura 4.2.3: Microscópio Confocal com Espectroscopia Raman da Witec e seus componentes, CME - UFPR.

3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão

Uma técnica importante para visualizar e obter distribuições de tamanhos de nanopartículas é a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Além de ser uma técnica de microscopia com alta magnificação, o TEM também é utilizado para caracterizações morfológicas, microestruturais e cristalográficas.

A técnica TEM consiste, basicamente, na passagem de um feixe de elétrons, os quais são produzidos por um canhão eletrônico, acelerados por um ânodo e focalizados sobre uma amostra ultrafina (espessuras não muito maiores que 100 nm). Ao incidir sobre a amostra, os elétrons do feixe interagem com os elétrons de seus elementos constituintes, gerando um contraste de regiões mais clara e escuras de acordo com o tipo de interação.

Com a abertura da objetiva podemos escolher o tipo de contraste que queremos. Selecionando o feixe transmitido ou o feixe difratado, tem contraste por difração ou por número atômico, conhecidas como imagem de campo claro ou campo escuro, respectivamente. Projetando a imagem do feixe selecionado em uma tela fluorescente obtemos uma imagem local desta amostra. A figura 3.2.2 ilustra um esquema de um microscópio eletrônico de transmissão, onde podemos encontrar os elementos mencionados acima.

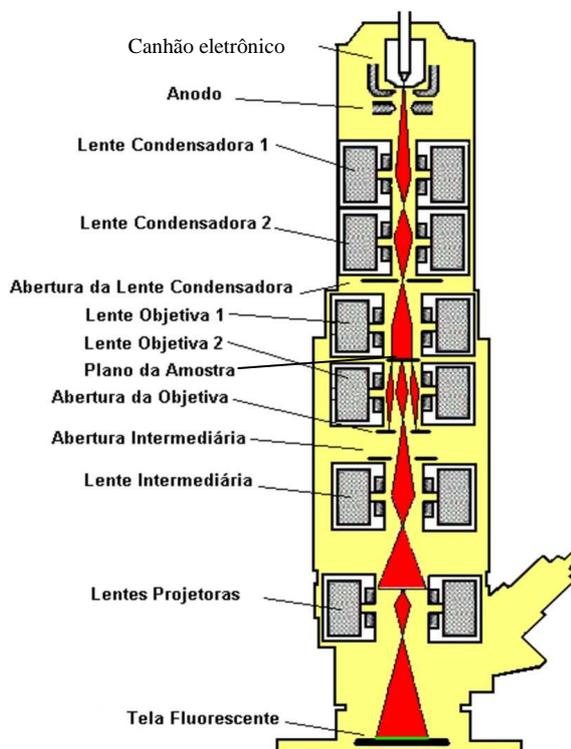


Figura 3.2.2: Ilustração da coluna de um microscópio eletrônico de transmissão.

As microscopias apresentadas neste capítulo foram produzidas num microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM2010 operado pelo doutorando Zacarias Eduardo Fabrim, no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, em colaboração com o professor Dr. Paulo Fernando Papaleo Fichtner, do Instituto de Física da UFRGS. As imagens foram obtidas em campo claro com uma energia de feixe de 200 keV detectadas por uma CCD.

A preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS pelo próprio autor desta tese com o auxílio do técnico de laboratório Eder Bidinotto Brito. Para analisar as nanopartículas de Si na matriz de CaF_2 , preparamos as amostras de microscopia na configuração "cross-section" (para imagens em visão lateral da amostra), através de vários processos: colagem, corte ultrassônico, encapsulamento, polimentos, desbaste iônico e deposição de filme de carbono. Não entraremos em detalhes nestes processos, por serem numerosos e por ser desnecessário para o entendimento da análise das imagens.

As imagens deste capítulo são referentes às amostras produzidas com doses de implantação de 1×10^{17} e 1×10^{16} Si^+/cm^2 , tratadas termicamente a 400°C por 30 min, em N_2 e vácuo, respectivamente.

3.2.3 Fotoluminescência

A técnica de fotoluminescência (PL) consiste no estudo das propriedades ópticas de um material através da luz por ele emitida quando estimulado por uma fonte luminosa, geralmente um laser (por ser intenso e monocromático).

Como já mencionamos (capítulo 2), incidindo um feixe de luz com fótons de energia superior ao *gap* do material em estudo, este pode absorver os fótons e promover seus elétrons da banda de valência para a banda de condução. Após processos de relaxação os elétrons chegam ao ponto de menor energia da banda de condução e, então, ao retornarem para a banda de valência emitem fótons. Coletando os fótons originados pela recombinação do par elétron-buraco do material com um espectrômetro podemos estudar suas diferentes emissões, obtendo assim os espectros de fotoluminescência da amostra.

A luz emitida pelo material traz consigo informações a respeito da energia de *gap* do mesmo e dos níveis de energia gerados por interações com impurezas, assim como estados criados na interface entre dois materiais (vide capítulo 2). Esta característica torna a PL uma técnica de caracterização relativamente simples e que fornece informações relevantes sem danificar a amostra.

As medidas de fotoluminescência que apresentamos neste capítulo foram realizadas com uma fonte de excitação laser de estado sólido com linha de emissão contínua em 532 nm, com potência controlada em 200 μW por um filtro de densidade neutra variável. Para a detecção na região espectral de 575 a 1000 nm 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. Um filtro de linha para comprimento de onda de 532 nm foi utilizado para evitar a exposição da CCD ao laser refletido devido à configuração da montagem.

Quanto à parte óptica, foi realizada uma montagem na qual utilizamos uma objetiva de microscópio com ampliação de 50x como lente de focalização e de coleta, tendo como resultado uma área irradiada/analísada de $1 \mu\text{m}^2$. A área

pequena de análise neste caso permite a focalização do feixe em regiões menores da amostra e, por isso, recebe o nome de micro PL (figura 3.2.3). Estas primeiras medidas foram realizadas no Grupo de Propriedades Ópticas do Instituto de Física “Gleb Wataghin” na Universidade Estadual de Campinas, grupo com o qual mantemos colaboração, coordenado pelos professores Dr. Fernando Iikawa e Dra. Maria J. S. P. Brasil.

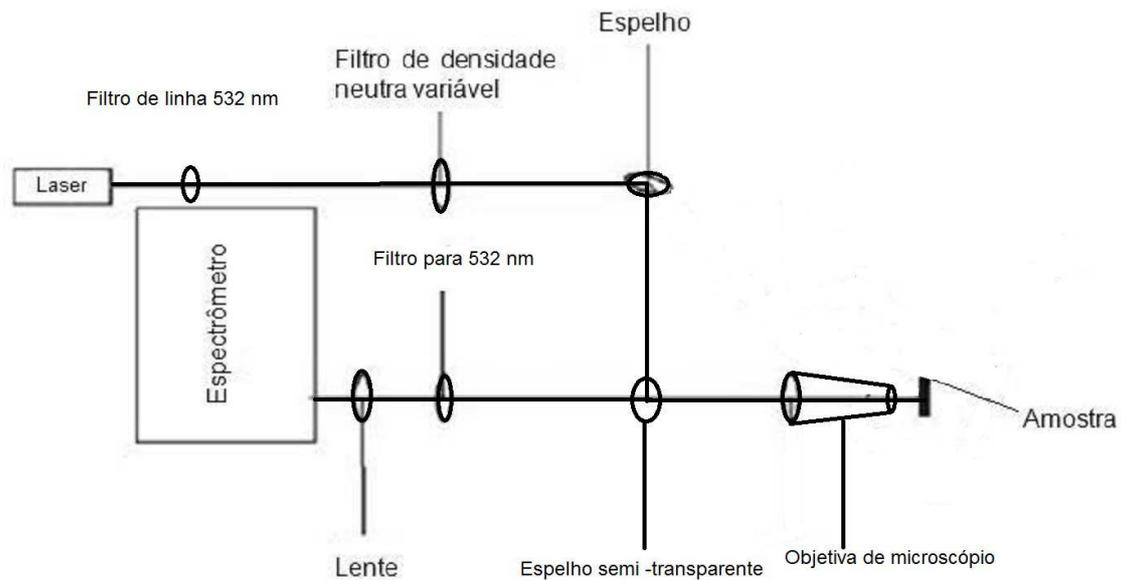


Figura 3.2.3: Montagem experimental de micro PL realizadas no GPO da UNICAMP, medidas realizadas utilizando um laser com linha em 532 nm ajustado com potência de 200 μ W, com o auxílio de um filtro de densidade neutra variável.

3.3 Resultados e conclusões

As medidas que apresentaremos nesta seção são de espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão e fotoluminescência para amostras produzidas por implantação, que foram feitas com a finalidade de verificar a nucleação das nanopartículas de Si na matriz de CaF₂.

Comparando, na figura 3.3.1a, os espectros Raman da matriz antes (em laranja) e depois da implantação (as demais) não encontramos o pico do modos ópticos do Si em 521 cm⁻¹ como esperaríamos para as amostras implantadas, não confirmando assim a presença ou formação das nanocristais de Si. Também não há surgimento ou desaparecimento de picos nos espectros após a realização da implantação e nem mesmo para os tratamentos realizados a temperaturas de 400 e 600 °C em atmosfera de N₂ (curvas preta, vermelha e verde da figura 3.3.1a). No entanto, podemos afirmar que ocorrem algumas mudanças importantes na matriz quando passamos para tratamentos mais elevados, 800 e 1000 °C (curvas azul e azul claro), havendo até mesmo uma mudança de cor (a matriz deixou de ser transparente e tornou-se opaca após o tratamento em 1000 °C). Além das relações de intensidades dos picos já existentes mudarem, o espectro Raman exibe um pico extra na região de 737 cm⁻¹, o qual é relatado⁸⁶ na literatura como modo vibracional da matriz (CaF₂).

Para descartar a influência da atmosfera do tratamento na mudança observada para tratamentos acima de 600 °C, comparamos os espectros obtidos para amostras tratadas a 800 °C em atmosferas diferentes, N₂ e Ar (figura 3.3.1b). Não vemos nenhuma diferença significativa. Em ambas as atmosferas (argônio ou nitrogênio) houve o mesmo processo de mudança estrutural que tornou o pico em 164 cm⁻¹ mais intenso e promoveu o surgimento do pico em 737 cm⁻¹.

Para verificar estas mudanças tentamos fazer medidas de microscopia das amostras tratadas a 800 °C. No entanto, não conseguimos obter imagens. Por motivos ainda não esclarecidos a região de implantação destas amostras não era tão evidente quanto nas demais.

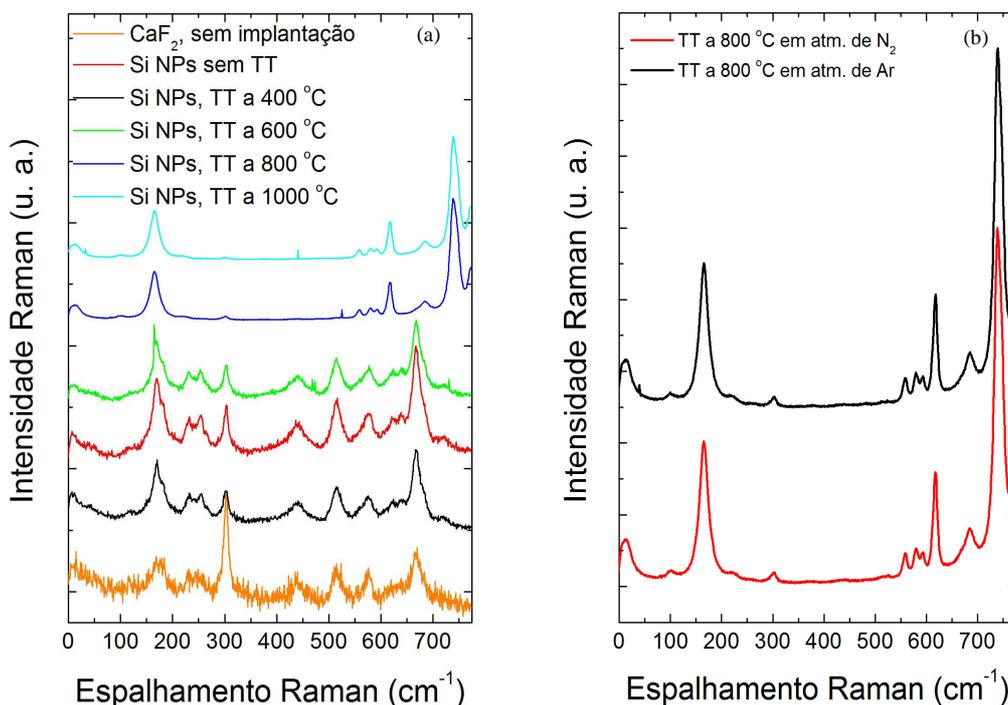


Figura 3.3.1: Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente com excitação laser em 532 nm, para amostras produzidas por implantação iônica de Si em matriz de CaF₂. a) Em laranja o espectro para o substrato antes da implantação, em preto a amostra como implantada e demais linhas para amostras submetidas a tratamentos térmicos de 30 min. em atmosfera de N₂ em diferentes temperaturas, conforme legenda. b) Espectros Raman obtidos de amostras tratadas a 800 °C por 30 min. em atmosfera: de Ar (em preto) e N₂ (em vermelho). Todos os espectros foram normalizados em relação ao seu maior pico.

Fizemos, então, medidas de microscopia para a amostras tratada a 400°C em N₂, figuras 3.3.2a e b. Como vemos na imagem de microscopia, encontramos aglomerados de Si na figura 3.3.2a, e uma região clara (linha esbranquiçada) na figura 3.3.2b. Estas regiões claras são regiões de discordância entre o Si e a matriz de CaF₂ que se formam próximas aos aglomerados de Si.

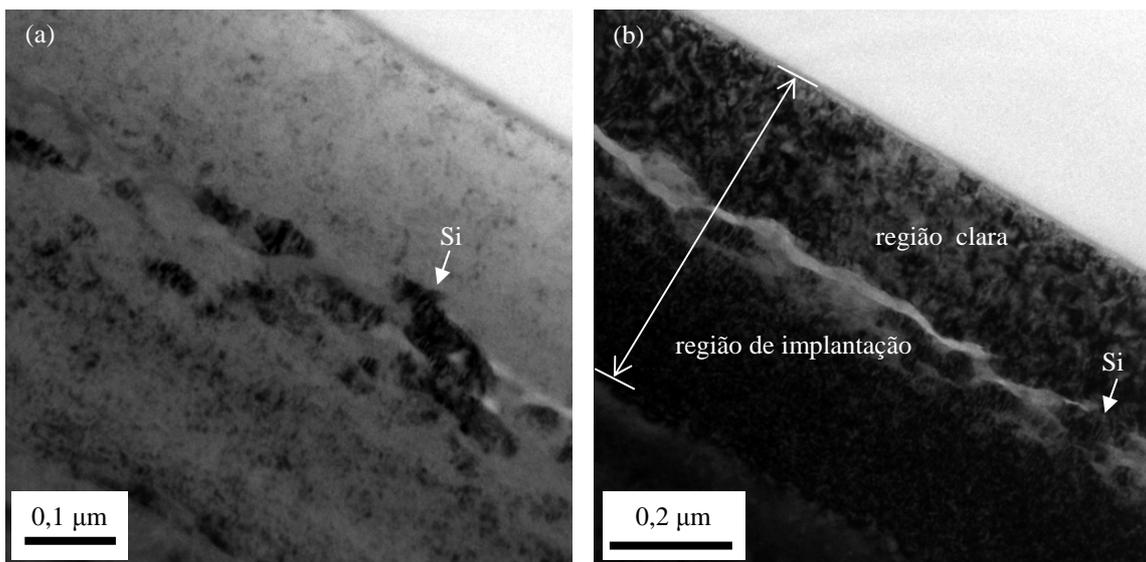


Figura 3.3.2: Imagens de microscopia para a amostra de Si implantado em CaF_2 com dose de $1 \times 10^{17} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$ e tratadas termicamente a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min. em atmosfera de N_2 . Em (a) vemos a presença de clusters de Si formados no meio da região de implantação. Em (b) a região clara indica a formação de região com flúor ou vazios próximos aos aglomerados de Si.

Com as imagens de microscopia acreditamos que, para esta dose de implantação, tratamentos térmicos elevados induziram um aumento na discordância entre os aglomerados e a matriz, levando ao aparecimento de fraturas nesta região. Com isso, poderíamos explicar a ausência da região de implantação nas amostras tratadas a $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

A discordância entre a matriz e os aglomerados pode ser causada pela associação do Ca com o Si, com a consequente liberação de flúor. O acúmulo de flúor poderia formar F_2 provocando uma ruptura da superfície da amostra em tratamentos térmicos mais elevados.

Com a evidência de Si na região implantada para amostras tratadas a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, procuramos determinar a presença de nanocristais de Si pelas medidas de PL (figura 3.3.3), mesmo sem a confirmação da formação de SiNPs pela espectroscopia Raman. Entretanto, também não obtivemos nenhuma luminescência intensa que caracterizasse a formação de SiNPs.

As diferenças observadas entre os espectros das amostras implantadas e o substrato sem implantação são poucas. A intensidade da PL do substrato sem implantação é menor que a das amostras implantadas, um indicativo que esta luminescência está relacionada aos defeitos na matriz, os quais são mais frequentes após a implantação e acabam gerando um aumento na intensidade na PL para as amostras implantadas. Com uma intensidade menor de PL, as

medidas da luminescência do substrato sem implantação são mais suscetíveis à presença de artefatos do ambiente, o que explica outra diferença encontrada entre os espectros, a presença de uma banda em 800 nm no espectro de PL do substrato sem implantação. Outras PLs foram realizadas com diferentes tratamentos térmicos (variando tempo, temperatura e atmosfera), mas nenhuma diferença entre as PLs das amostras implantadas e tratadas foi encontrada em relação à PL da matriz de CaF_2 sem implantação. Com isso, não podemos concluir pela luminescência se houve ou não a formação de SiNPs.

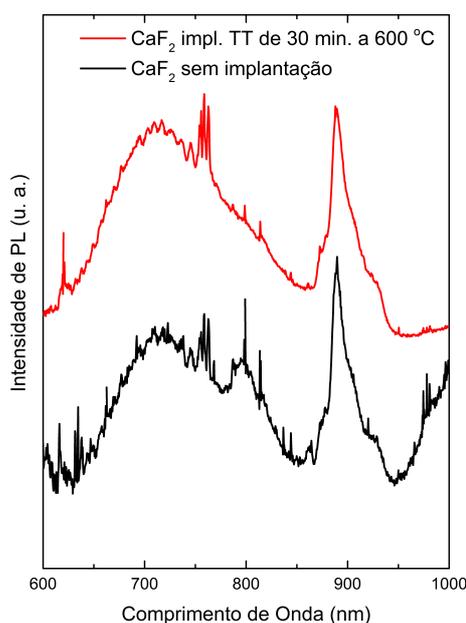


Figura 3.3.3: Fotoluminescência da matriz de CaF_2 com e sem a implantação de Si. As demais amostras tratadas com diferentes tratamentos térmicos e apenas aquelas com implantação possuem espectros similares.

Tentamos, então, diminuir a dose de implantação para obter nanopartículas, ao invés de microclusters de Si, com tratamento de $400\text{ }^\circ\text{C}$ e, com isso, obter sua luminescência. Com as amostras obtidas usando a dose de $1 \times 10^{16}\text{ Si}^+/\text{cm}^2$, fizemos diferentes tratamentos térmicos a diferentes temperaturas e, novamente, as PLs observadas não são diferentes da PL da matriz sem implantação. Por isso não as apresentaremos aqui.

A imagem de TEM para a amostra feita usando a dose de implantação menor e tratada a $400\text{ }^\circ\text{C}$ em vácuo (figura 3.3.4) não apresenta evidência de nanocristais de Si e nem mesmo dos aglomerados.

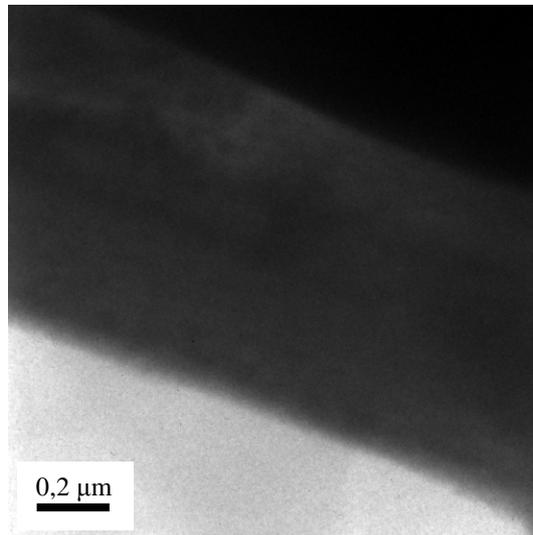


Figura 3.3.4: Imagens de microscopia para a amostra de Si implantado em CaF_2 com dose de $1 \times 10^{16} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$ e tratadas termicamente a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min. em vácuo. Neste caso não foram observados nanocristais ou aglomerados de Si.

Com isso, concluímos que temperaturas acima de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ provocam mudanças estruturais na matriz, como observamos por espectroscopia Raman. Esta mudança pode ser pela formação de silicetos de cálcio, com a liberação do flúor. A liberação de flúor poderia explicar as discordâncias observadas na microscopia, como regiões de concentração deste elemento e trincas.

Os aglomerados de Si observados são muito grandes para produzir luminescência para doses altas de implantação tratadas a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, descartando assim esta dose de implantação de $1 \times 10^{17} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$ para o nosso estudo. Para a dose de $1 \times 10^{16} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$ também não verificamos diferenças entre a PL das amostras implantadas e a PL da matriz sem implantação, mesmo realizando diferentes tratamentos térmicos. Por fim, pela microscopia não observamos a formação de nenhum tipo de aglomerados de Si para a amostra feita usando a menor dose de implantação.

Precisaríamos investir mais tempo e recursos para realizar outra implantação com uma dose intermediária, já que há a formação de microaglomerados para a dose de $1 \times 10^{17} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$ e não há para a dose de $1 \times 10^{16} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$. No entanto, como ainda não compreendemos por completo o que houve com estes dois primeiros conjuntos de amostras quando submetidos a tratamentos acima de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (formação da ligação de Si com Ca ou a recristalização da matriz), por razões de tempo, optamos por deixar este trabalho para o futuro.

4 Ablação a laser de um alvo de Si

Começaremos este capítulo com uma breve explanação dos fenômenos ocorridos durante o processo de ablação, seguido de pelo detalhamento dos parâmetros utilizados na produção e na caracterização das nanopartículas de Si obtidas por esta técnica. Em seguida, apresentamos a caracterização através de diversas técnicas, a fim de entender os processos de luminescência das nanopartículas de Si e também estudamos o efeito que a etapa adicional de reirradiação causa à distribuição de tamanhos com o laser infravermelho (IR) e o laser ultravioleta (UV).

4.1 Ablação a laser

Reações químicas e processos físicos são amplamente utilizados para a produção de nanopartículas em dispersões⁴². Processos físicos, como a técnica de ablação a laser, se destacam pela síntese de dispersões mais puras, sem contaminantes resultantes com nanopartículas, e sem a necessidade de reagentes tóxicos como o meio aquoso da dispersão, podendo ser feita em água^{8,87}. Além de ser uma técnica para produção de nanopartículas, a ablação a laser também é usada na medicina, na microeletrônica, em análises químicas (quando feita junto à um espectrômetro de massa ou com espectroscopia de emissão atômica⁸⁸), em restauração de obras de arte (para remoção de material depositado pela ação do tempo em pinturas) e outras aplicações⁴⁷.

Ablação a laser é o processo de desgaste de um determinado alvo com o auxílio de um laser de alta potência. Uma vez irradiado por um laser de alta potência, o alvo se aquece e ejeta parte de seu material como forma de minimizar a energia do sistema rapidamente⁸⁹. Muitos mecanismos físicos estão envolvidos neste processo de interação entre laser e alvo. No entanto, iremos apenas abordar neste trabalho os mecanismos mais básicos de absorção da radiação e ejeção de material, que, para altas intensidades, não ocorre pela mera evaporação do material.

Um alvo irradiado por um laser de alta intensidades ($\sim 3 \text{ MW/cm}^2$)⁴⁷ operando em pulsos e repetições de nanosegundos (ou menores) sofre uma espécie de explosão no local onde o feixe incide (figura 4.1.1). A explosão ocorre devido ao aquecimento muito rápido da superfície irradiada, que, absorvendo a o

laser (fenômenos de absorção de um-fóton e multi-fótons) e não conseguindo de forma eficiente dissipar esta energia, simplesmente evapora (processo térmico), ejetando seu material de diferentes maneiras^{47,88,89}.

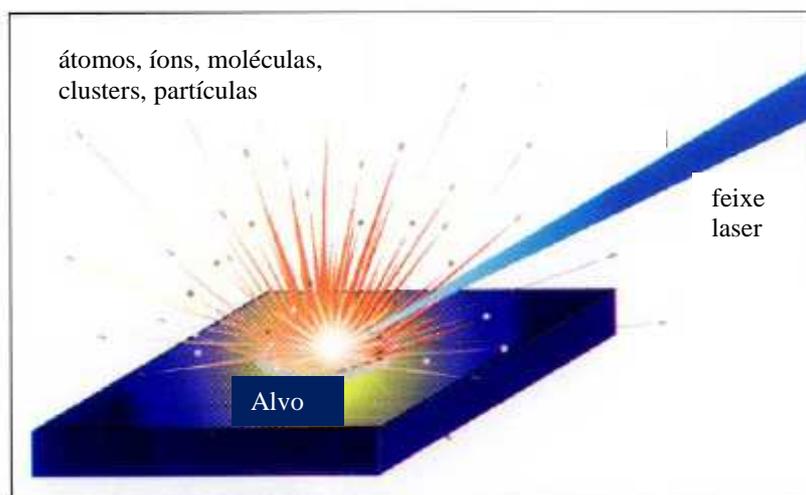


Figura 4.1.1: Ilustração do processo de ablação, o laser ao atingir o alvo gera uma série de fenômenos que ejetam átomos, íons, moléculas, aglomerados e partículas no meio⁸⁸.

A primeira maneira é uma consequência da evaporação. Como a repetição do laser é mais rápida que a dissipação por evaporação há mudanças de fase fora do equilíbrio gerando bolhas de explosão. Com o aquecimento muito rápido também ocorrem mudanças de volume abruptas da região irradiada, que por sua vez causa um aumento da pressão (pressões elevadas de 10^5 MPa), e esta pressão causa a ruptura mecânica das camadas mais externas⁴⁷. Existem outras maneiras de ejeção, porém não abordaremos aqui, por se tratarem de formas mais específicas (só para determinados tipos de materiais ou condições)^{47,88,89}.

Por isso, os parâmetros do laser utilizado (potência do laser, duração do pulso e tempo de repetição), bem como as propriedades térmicas e ópticas do material alvo, delimitam quais fenômenos irão ocorrer, determinando a forma e o tamanho da partícula resultante do processo de ablação.

Além destes fatores, a ablação feita em solução possui mais um aspecto importante, o solvente utilizado. Com o contato direto com o solvente, o processo de condensação dos produtos evaporados ocorre de forma mais rápida, se comparada a condensação em vácuo ou gases, influenciando na distribuição de tamanhos, na composição química e morfológica das nanopartículas obtidas^{8,43}.

Recentemente⁴², foi proposta uma segunda etapa de irradiação da solução. As partículas em suspensão neste caso seriam o alvo e gerariam partículas ainda menores. Porém, tal processo também pode gerar aquecimento e promover o agrupamento e até fusão destas em partículas maiores, tornando limitado o poder de redução desta etapa⁴².

Neste trabalho, o laser infravermelho (laser IR) de alta intensidade (0,5 MW/cm²) utilizado para a ablação foi um Quantronix Nd-YAG (1064 nm) operando em modo Q-switch com energia de ~1 mJ por pulso, em pulsos de 200 ns numa taxa de repetição de 1,5 kHz, focalizado sobre o alvo (figura 4.1.2).

Os alvos de Si foram limpos em banhos sucessivos de ultrassom antes das ablações, primeiro em água bidestilada por 10 min e mais 10 min no mesmo tipo de solvente utilizado como o meio líquido na ablação. No caso do clorofórmio, o segundo banho foi realizado em álcool isopropílico.

Com isto, concentraremos nossos esforços para produzir nanocristais de Si tentando diferentes meios, mas mantendo os parâmetros do laser constantes. Da interação do material ejetado com o meio de dispersão no momento de sua formação temos distribuições de tamanhos, interfaces e outras diferenças estruturais resultantes do método de ablação, como veremos a seguir. Utilizamos três solventes como meios líquidos neste trabalho: acetona, álcool isopropílico e clorofórmio.

A produção de nanopartículas foi realizada em duas etapas: a primeira consistindo na exposição do alvo totalmente submerso em uma placa de Petri (dois tamanhos foram utilizados, com capacidade para 3 e 15 mL de solvente) por 15 min; e uma etapa subsequente (etapa de reirradiação), onde retiramos o alvo do recipiente e submetemos a solução obtida pela primeira etapa a uma nova exposição ao laser usado na ablação (laser IR) por 4 min para a dispersão em acetona e 6 min para o álcool isopropílico. Também realizamos a etapa de reirradiação nas dispersões em acetona e álcool isopropílico com um laser de alta intensidade com emissão na faixa do ultravioleta (laser UV), em 354 nm, com 30 mJ de potência em pulsos de 5 ns e frequência 20 Hz, por tempos de 15, 30 e 60 min sob agitação através de um pequeno agitador magnético.

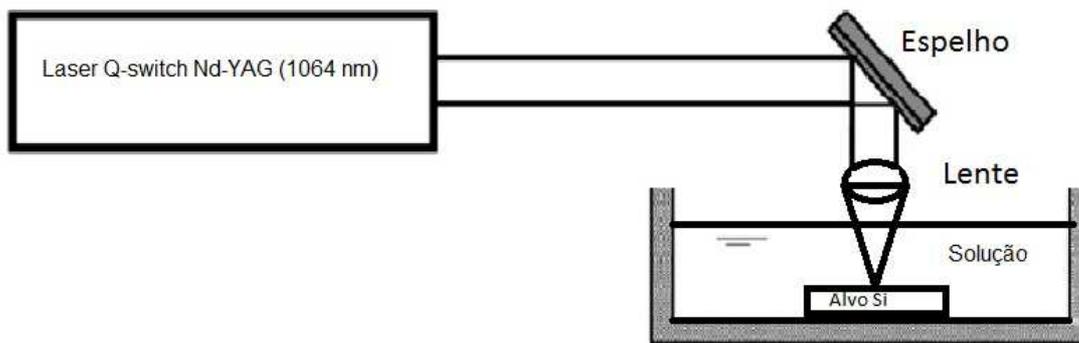


Figura 4.1.2: Montagem experimental para a primeira etapa do processo de produção de nanopartículas por ablação a laser. Para a segunda etapa retirou-se o alvo de Si e retornamos a expor a solução já contendo nanopartículas de Si ao laser.

O processo de ablação foi realizado no Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (Lansen) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), pelo próprio autor desta tese mediante colaboração com os professores: Dr. Arandi G. Bezerra, do grupo FotoNanoBio da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR); Dr. Wido H. Schreiner e Dr. Ismael L. Graff, do departamento de Física da UFPR. Também auxiliaram, na utilização dos lasers, os alunos de mestrado Vinicius S. de Oliveira e Rafaela Moos, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), e a aluna de iniciação científica (IC) Gabriela L. Plautz, do Departamento de Física da UFPR.

4.2 Métodos de caracterização

Nesta seção apresentamos as técnicas utilizadas para a caracterização estrutural e óptica usadas para estudar a morfologia, a composição e o mecanismo de emissão das nanopartículas obtidas pela ablação, são elas: espalhamento dinâmico de luz, microscopia eletrônica de transmissão, difração de elétrons de área selecionada, espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho e fotoluminescência.

4.2.1 Espalhamento dinâmico de luz

Espalhamento dinâmico de luz (DLS, do inglês *Dynamic Light Scattering*) é uma técnica muito usada para determinar tamanho de partículas em solução. Esta técnica utiliza a relação indireta entre as flutuações na intensidade da luz espalhada por partículas em solução e os diâmetros destas⁹⁰.

Por se tratar de uma técnica que mede a intensidade da luz espalhada, a técnica de DLS possui uma limitação quanto à distribuição de tamanhos.

Quando a solução medida possui uma distribuição de tamanhos muito larga, a intensidade do espalhamento das partículas maiores tendem a ocultar o sinal das menores.

O equipamento de DLS utilizado, o NPD252, possui um laser de diodo de 3 mW emitindo em 780 nm acoplado a um detector medindo espalhamento a 180 graus, ambos montados numa ponta de prova que é inserida na dispersão (figura 4.2.1). Para a análise dos dados usa-se o software Nanotrak Particle Size Analyzer, que possibilita controlar o número de medidas a serem feitas e o tempo em cada uma, fazendo uma estatística ao final. As medidas de DLS apresentadas no decorrer deste trabalho foram realizadas com estatísticas de 4 a 10 medidas de 30 s cada.

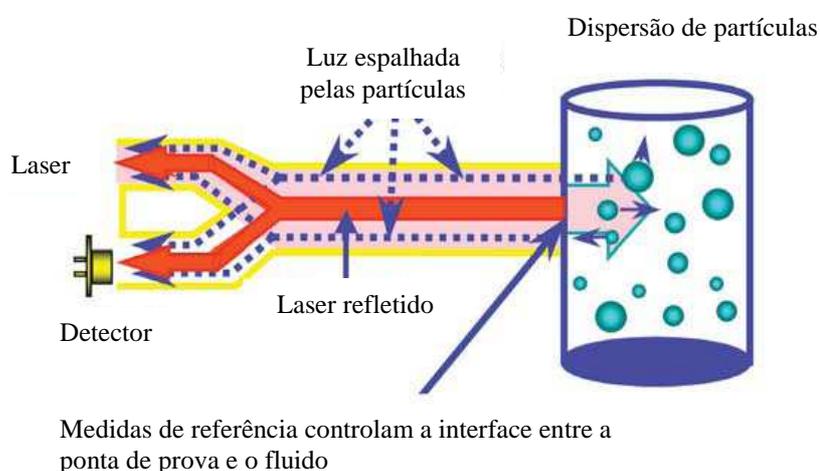


Figura 4.2.1: A ponta de prova com o laser e o detector a 180 graus é inserida dentro da solução onde se encontram as nanopartículas.

Estas medidas foram feitas pelo autor desta tese e pela aluna de IC Gabriela L. Plautz, no Lansen da UFPR em colaboração com os professores: Dr. Arandi G. Bezerra da UTFPR; Dr. Wido H. Schreiner e Dr. Ismael L. Graff da UFPR.

4.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons em área selecionada

Já falamos sobre a microscopia eletrônica de transmissão no capítulo 3. No entanto, há outras técnicas de medidas que podem ser acopladas ao microscópio eletrônico de transmissão. Aqui iremos apresentar a técnica de

difração de elétrons de área selecionada (SAED, do inglês *Selected Area Electron Diffraction*).

Para transformar o microscópio eletrônico em um difratômetro, a lente intermediária passa a olhar o plano focal e não o plano imagem da lente objetiva, a abertura da objetiva é retirada do caminho, e se coloca a abertura intermediária num plano conjugado ao plano da amostra⁹¹.

A difração de área selecionada leva este nome porque, através da abertura intermediária, selecionamos uma área da imagem e obtemos o padrão de difração de elétrons dos elementos cristalinos desta área.

Na formação da imagem de SAED consideramos o caráter ondulatório do elétron e como tal associamos um comprimento de onda λ_e aos elétrons do feixe. Os átomos dos planos cristalinos da amostra espalham o feixe de elétrons e a distância d entre os planos atômicos pode ser obtida pela Lei de Bragg:

$$2 d \operatorname{sen} \theta = \lambda_e \quad (4.2.1)$$

Os ângulos que satisfazem à Lei de Bragg produzem um máximo de intensidade na imagem de SAED e com isso temos pontos de difração do material. Observando a figura 4.2.2, temos a distância r entre o feixe central e o feixe difratado, e a tangente de 2θ é dada pela razão entre a altura L e r :

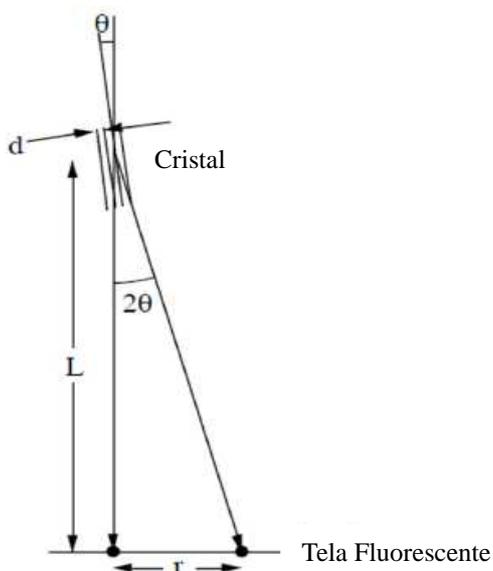


Figura 4.2.2: Esquema da formação da imagem de difração nas medidas de SAED.

$$r/L = \operatorname{tg}(2\theta) \quad (4.2.2)$$

Para pequenos ângulos, $\operatorname{sen}\theta \cong \theta$ e $\operatorname{tg}(2\theta) \cong 2\theta$, e combinando 4.2.1 e 4.2.2 obtemos:

$$r = \frac{\lambda_e L}{d} \quad (4.2.3)$$

Com os valores de r podemos calcular as distâncias entre os planos atômicos responsáveis pela difração. Para isso, precisamos da constante do microscópio ($\lambda_e L$), obtida mediante a sua calibração usando uma amostra conhecida, no caso um filme policristalino de Au.

Para obter tanto as imagens de microscopia quanto as imagens de SAED para as SiNPs produzidas por ablação utilizamos um microscópio eletrônico de transmissão do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, em colaboração com o professor Dr. Ney Mattoso, do Departamento de Física da UFPR. As imagens foram obtidas em campo claro com uma energia de feixe de 120 keV detectadas por uma CCD Gatan BIOSCAN, acoplada ao microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM1200EX-II. Também foram feitas imagens de alta resolução (HRTEM, do inglês *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) e SAED com a colaboração do professor Dr. Carlos K. Inoki no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), em um JEOL 3010 com energia de feixe de 300 keV.

Para analisar as nanopartículas, preparamos as amostras de microscopia pelo processo de secagem, pingando uma parte das dispersões sobre micro redes de cobre (próprias para microscopia de transmissão), e, em seguida, depositamos um filme de carbono sobre as partículas (para auxiliar na drenagem de cargas). As amostras estudadas por TEM e SAED foram as formadas em acetona, álcool isopropílico e clorofórmio, antes e depois da segunda etapa do processo de produção.

As imagens foram tratadas pelo software livre ImageJ, o qual possibilita a contagem de partículas por contraste. No entanto, na falta de contraste de algumas das imagens a contagem foi feita manualmente utilizando a escala indicada nas figuras. As distâncias dos pontos de difração em relação ao centro nas imagens de SAED foram obtidas através do software livre Diffraction Ring.

4.2.3 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman para as amostras produzidas por ablação foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR num Microscópio Confocal com Espectroscopia Raman da Witec (figura 4.2.3), acoplado a um laser com emissão em 532 nm, operado pelo professor Dr. Evaldo Ribeiro, do Departamento de Física da UFPR. As amostras foram preparadas por secagem, pingando parte das soluções (cerca de 0,5 mL) em lâminas de microscópio.

O caminho óptico utilizado é parecido com o utilizado na UNICAMP. Porém, como vemos na figura 4.2.3, usa um sistema de microscópio fechado. Com o microscópio encontramos as áreas de interesse e, utilizando a abertura do laser, controlamos a potência do laser nas medidas. Este controle se mostrou necessário, uma vez que parte do filme orgânico com SiNPs se degradou para medidas em alta potência. As potências de medidas foram de 3 mW (alta potência) e 300 μ W (baixa potência).

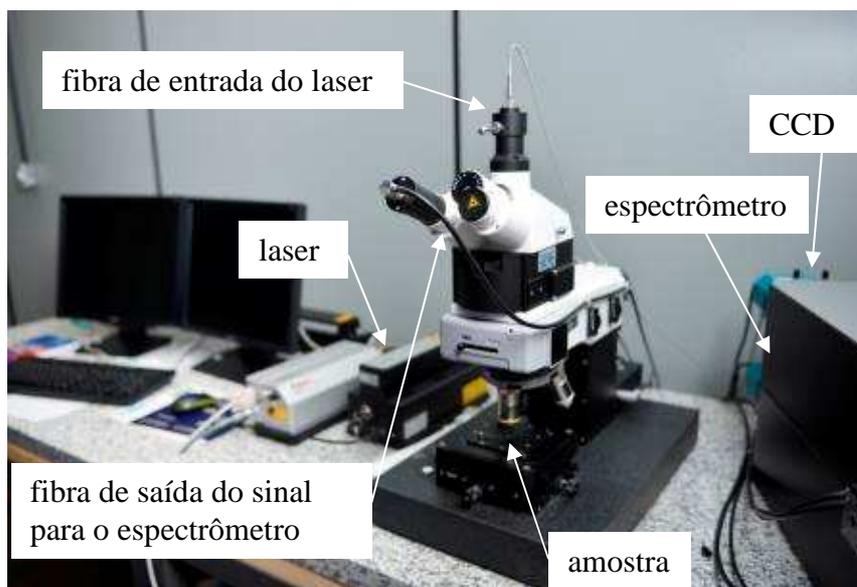


Figura 4.2.3: Microscópio Confocal com Espectroscopia Raman da Witec e seus componentes, CME - UFPR.

4.2.4 Espectroscopia de absorção de infravermelho

A espectroscopia de absorção de infravermelho é bastante semelhante à espectroscopia Raman, com o diferencial de possuir uma melhora na identificação de estruturas amorfas e também contorna o problema da

luminescência do material, já que processos de luminescência ocorrem em energias muitíssimo maiores que as aqui envolvidas.

Assim como espalhamento Raman, a absorção de infravermelho de uma amostra também fornece os modos vibracionais e rotacionais deste material, só que através de um mecanismo físico diferente do Raman. Esta técnica consiste basicamente na absorção óptica na região do infravermelho por parte do material, que é a região de energia típica dos estados vibracionais do material.

Alguns modos vibracionais de cristais não absorvem dentro do alcance do espectro infravermelho, principalmente quando se trata de cristais de um único elemento, mas são visíveis usando-se a espectroscopia Raman. Por outro lado, modos de superfície e moleculares, que são Raman inativos, muitas vezes são visíveis no infravermelho. Por isso, estas duas espectroscopias, Raman e infravermelho, são ditas complementares.

As medidas de absorção de infravermelho foram feitas com secagem da solução sobre uma janela de diamante do espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform InfraRed*) Alpha da Bruker, operado pelo autor desta tese com o auxílio do mestrando Luís Eduardo Amaral do PIPE em colaboração com o professor Dr. Cyro K. Saul, do Departamento de Física da UFPR, no Laboratório de Inovação em Tecnologia de Sensores (LITS).

4.2.5 Fotoluminescência

As amostras analisadas por PL foram feitas por secagem de 1,5 mL de solução sobre um substrato de Si. Com isso, obteve-se um filme orgânico levemente visível com SiNPs. Foram utilizadas as soluções produzidas com a primeira etapa de ablação em álcool isopropílico, acetona e clorofórmio, e com a segunda etapa de reirradiação pelo laser UV por 60 min em acetona.

Realizamos medidas a 20 K para todas as amostras e, para a amostra de SiNPs produzida em acetona e reirradiada, realizamos medidas de PL com a temperatura nos valores de 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100, 150, 250 e 300 K.

As medidas de fotoluminescência que apresentamos neste trabalho foram realizadas com uma fonte de excitação laser de estado sólido de emissão pulsada em 266 nm, com pulsos de 7 ns numa frequência de 4kHz, com potência de 5 mW. Para a detecção na região espectral de 300 a 1000 nm 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. Quanto à parte óptica, foi realizada uma montagem com componentes ópticos apropriados para a emissão do laser no UV, com o porta amostra acoplado a um criostato de dedo frio, com faixa de temperatura entre 20 K e 700 K (figura 4.2.4). Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Propriedades Ópticas do Departamento de Física da UFPR.

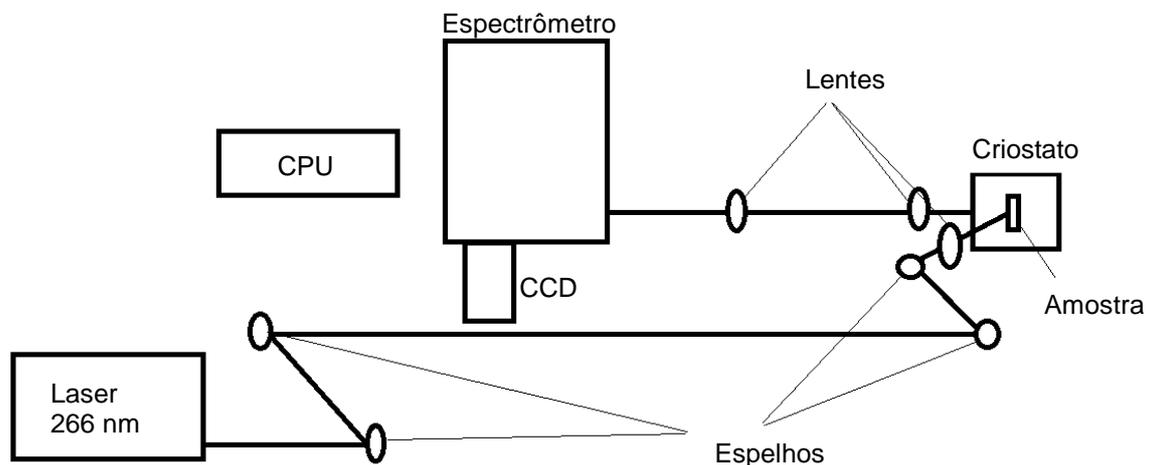


Figura 4.2.4: Montagem experimental de PL com componentes ópticos apropriados para o laser com emissão em 266 nm, com o porta amostra acoplado a um criostato de dedo frio.

4.3 Resultados e conclusões

Aqui veremos os resultados obtidos para amostras produzidas por ablação, com a caracterização estrutural das nanopartículas de Si através de diversas técnicas e, ao final, discutiremos a luminescência destas.

Começamos com os resultados obtidos pelas técnicas DLS e TEM para determinar o tamanho das nanopartículas produzidas pela primeira etapa de ablação em álcool isopropílico, acetona e clorofórmio, e com a segunda etapa com o laser IR e o laser UV para as soluções em álcool isopropílico e acetona. Com isto, pretendemos verificar diferentes distribuições de tamanho que ocorrem com a mudança de solvente e com a reirradiação aos lasers IR e UV.

Seguimos para uma análise estrutural feita com SAED, Raman e FTIR para as amostras em álcool isopropílico, acetona e clorofórmio apenas com a primeira etapa da produção, pretendendo inspecionar as possíveis espécies químicas presentes nas nanopartículas (dependente do solvente usado).

Finalizamos com as medidas de PL para amostras com diferente distribuições de tamanhos e composição (nas três soluções obtidas com a primeira etapa da ablação), e com a variação da temperatura de medida para a amostra produzida em acetona e reirradiada com laser UV por 60 min concluindo com uma discussão sobre sua origem.

4.3.1 Tamanho médio

Utilizando o álcool isopropílico como meio de ablação vemos que, na primeira etapa, obtivemos nanopartículas de diâmetros variados, com diâmetro médio de 77 nm, com muitas partículas da ordem de 100 nm (figura 4.3.1a). Reirradiando as partículas reduzimos significativamente o número de partículas grandes e chegamos ao diâmetro médio de 60 nm (figura 4.3.1b).

Fazendo o mesmo processo em acetona obtivemos soluções com distribuições de tamanho menores que as verificadas para álcool isopropílico após a segunda exposição ao laser, com uma presença maior de nanopartículas menores já na primeira etapa (figura 4.3.2a, diâmetro médio de 51 nm) e ainda mais evidente após a segunda etapa de produção (figura 4.3.2b, diâmetro médio de 46 nm).

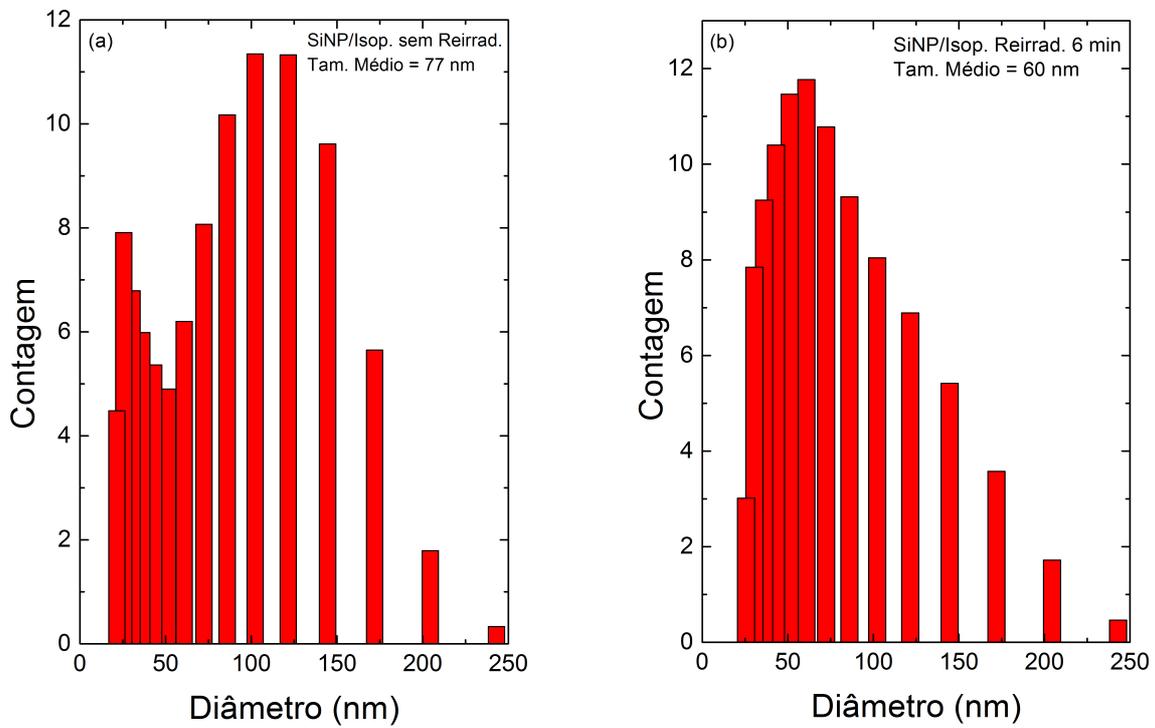


Figura 4.3.1: Distribuições de tamanhos obtidos pela análise de DLS das amostras produzidas por ablação em álcool isopropílico a) logo após o processo de ablação do alvo e b) após a exposição da solução novamente ao laser.

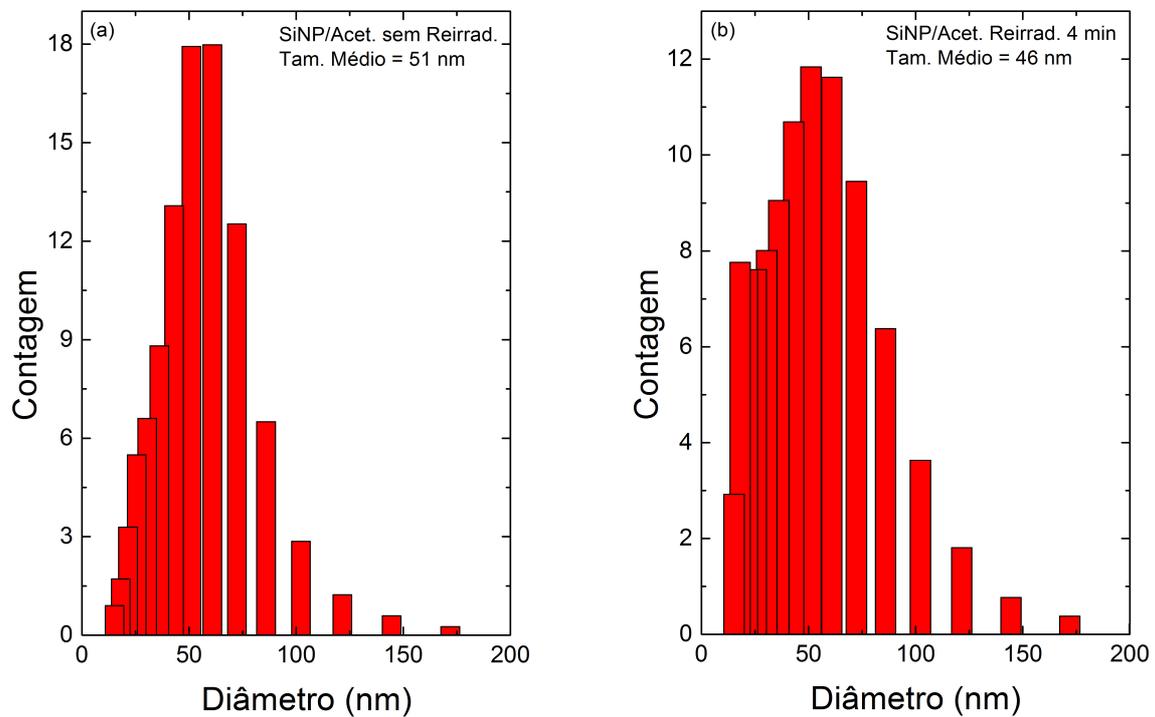


Figura 4.3.2: Distribuições de tamanhos obtidos pela análise de DLS das amostras produzidas por ablação em acetona a) logo após o processo de ablação do alvo e b) após a exposição da solução novamente ao laser.

Com estas análises de DLS concluímos que houve a formação de nanopartículas de Si pelo método de ablação para diferentes meios líquidos e, assim como ocorre para outros materiais⁴², a reirradiação da solução a laser diminuiu ainda mais o tamanho das nanopartículas de Si.

Seguimos então para uma análise de TEM com o intuito de verificar com mais detalhes as populações das partículas pequenas (diâmetros < 10 nm) observadas por DLS nas soluções.

Nas figuras 4.3.3a e 4.3.3b mostramos as imagens de TEM obtidas para a solução de álcool isopropílico com uma e duas exposições ao laser, respectivamente. Vemos que existem partículas pequenas em ambos os casos, porém a solução submetida duas vezes ao laser apresenta uma distribuição de tamanhos com um maior número de nanopartículas menores, consistente com a tendência observada em medidas DLS.

Para as amostras produzidas em acetona observamos nanopartículas com diâmetros menores que 2 nm. Porém, elas são difíceis de serem observadas, por atingirem o limite de resolução do microscópio eletrônico utilizado. Novamente observamos que, com a primeira etapa da ablação (figura 4.3.4a), obtivemos partículas pequenas, e a segunda etapa (figura 4.3.4b) aumenta o número destas.

Assim, concluímos, pelas imagens de TEM, que houve uma discreta redução de tamanhos para as soluções de álcool isopropílico e acetona reirradiadas com o laser IR e já conseguimos obter nanopartículas com tamanhos abaixo dos quais há efeitos de confinamento (diâmetro <10 nm, vide capítulo 2).

Durante a realização das imagens de TEM também verificamos que a quantidade de nanopartículas menores de 10 nm de diâmetro é maior que a quantidade medida por DLS. A diferença entre as medidas de DLS e TEM pode ser atribuída ao fato do DLS ser uma medida diretamente ligada ao volume de espalhamento das nanopartículas e, com isso, favorece a contagem de nanopartículas grandes. No entanto, a aglomeração do material pode ser outro fator importante, pois, se os aglomerados observados em TEM existirem mesmo antes da secagem da solução para a medida de microscopia, estes aglomerados são contados como sendo apenas uma única partícula grande por DLS.

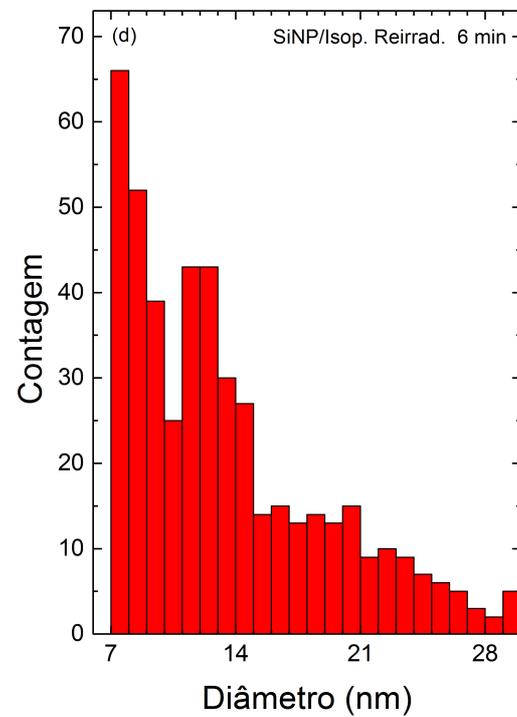
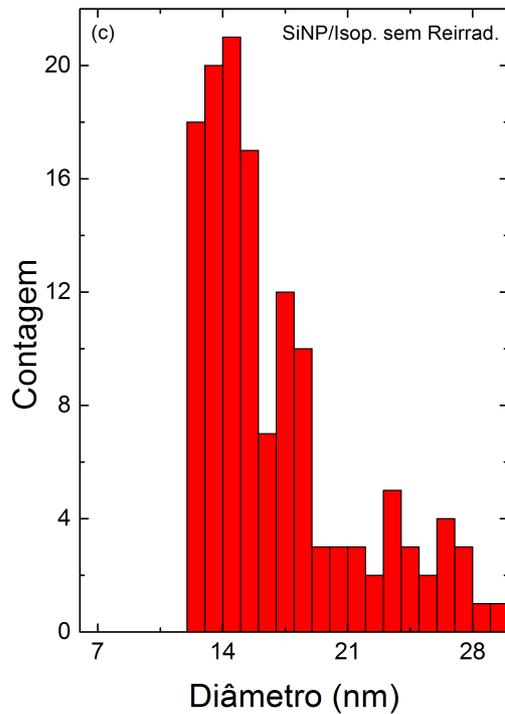
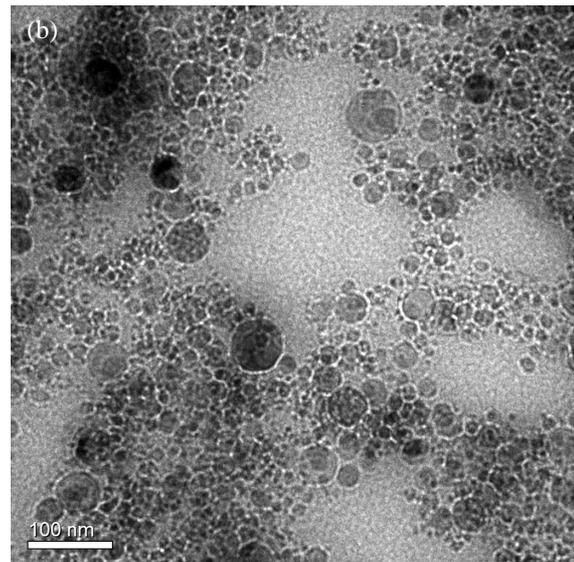
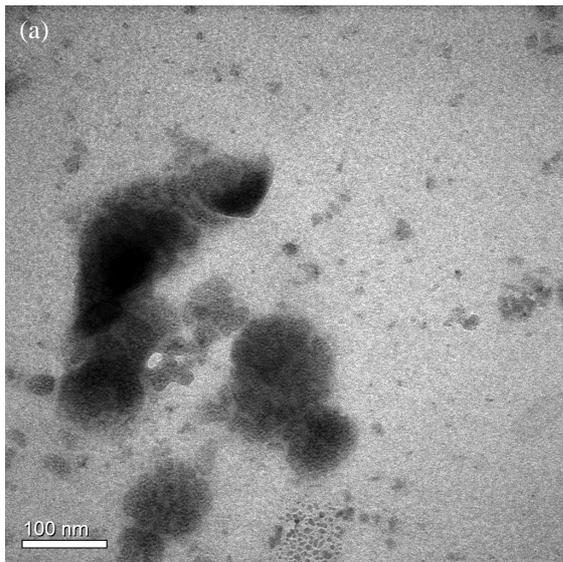


Figura 4.3.3: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras produzidas por ablação em álcool isopropílico (a) logo após o processo de ablação do alvo e (b) após a exposição da solução novamente a radiação laser. Em (c) e (d) temos a distribuição de tamanhos obtida das imagens (a) e (b) respectivamente, pelo programa ImageJ. Para melhor visualização, as poucas partículas maiores de 30 nm não estão dentro da escala das figuras de distribuição de tamanhos.

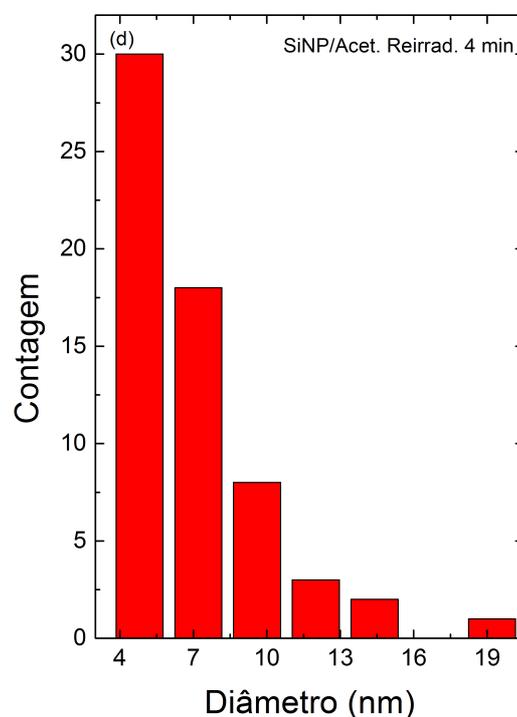
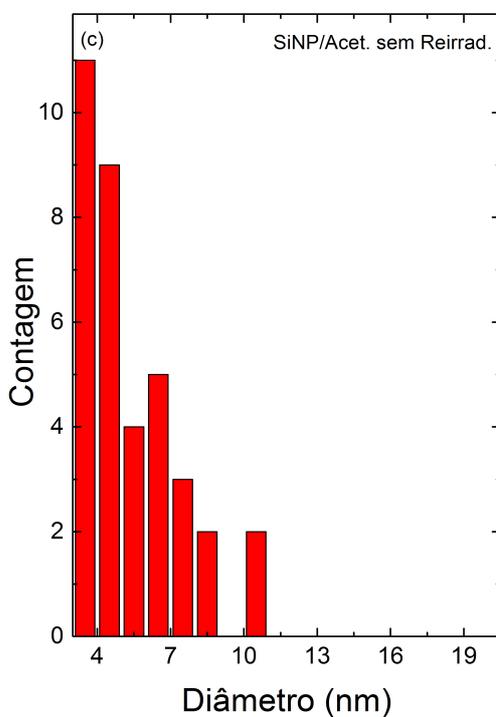
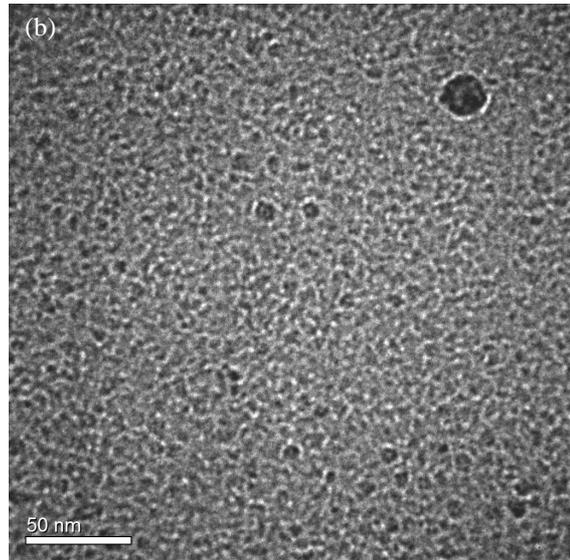
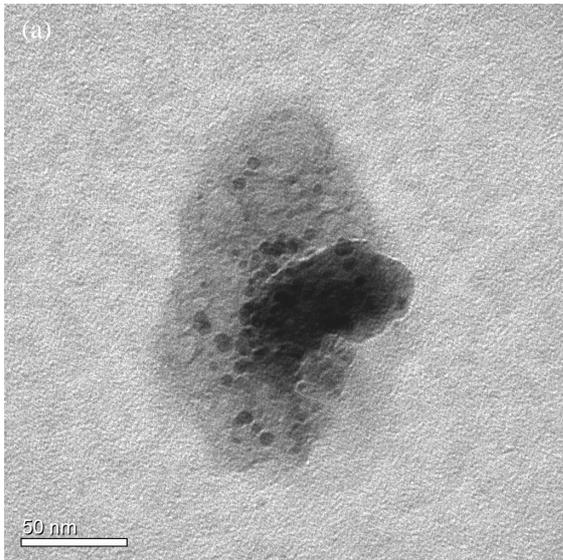


Figura 4.3.4: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras produzidas por ablação em acetona (a) logo após o processo de ablação do alvo e (b) após a exposição da solução novamente a radiação laser. Em (c) e (d) temos a distribuição de tamanhos obtida das imagens (a) e (b) respectivamente, pelo programa ImageJ em (a) e manualmente utilizando a escala em (b). Para melhor visualização, as partículas maiores de 20 nm não estão dentro da escala das figuras de distribuição de tamanhos.

As ablações realizadas em clorofórmio desidratado apresentaram nanopartículas ainda menores e uma distribuição de tamanhos bem mais estreita já na primeira etapa. A contagem por DLS (figura 4.3.5a) mostra apenas partículas com diâmetros < 10 nm e com um tamanho médio de 1,9

nm. As imagens de TEM (figuras 4.3.5b e 4.3.5c) confirmam a presença das nanopartículas pequenas e revelam aglomerados de estruturas filamentosas que serão investigadas na seção seguinte com SAED.

A ablação com laser no infravermelho, com emissão em 1064 nm em clorofórmio, é mais vantajosa na obtenção de nanopartículas menores, uma vez que a literatura relata SiNPs feitas com laser de emissão no ultravioleta⁸ com tamanhos médios bem maiores que os encontrados aqui. Ao contrário do ultravioleta, o infravermelho não é absorvido pelo solvente, diminuindo a dissociação de carbono do solvente e, conseqüentemente, a formação de grafite e outras espécies com carbono na superfície das nanopartículas⁹².

Quanto aos aglomerados observados por TEM, também observamos aglomerados maiores, visíveis a olho nu, com formatos similares em soluções de clorofórmio com SiNPs após algum tempo de estocagem. Este fato sugere que estes aglomerados sejam um efeito de estabilização da solução e, possivelmente, são estruturas baseadas em Si e C, mas são facilmente desfeitos por agitação.

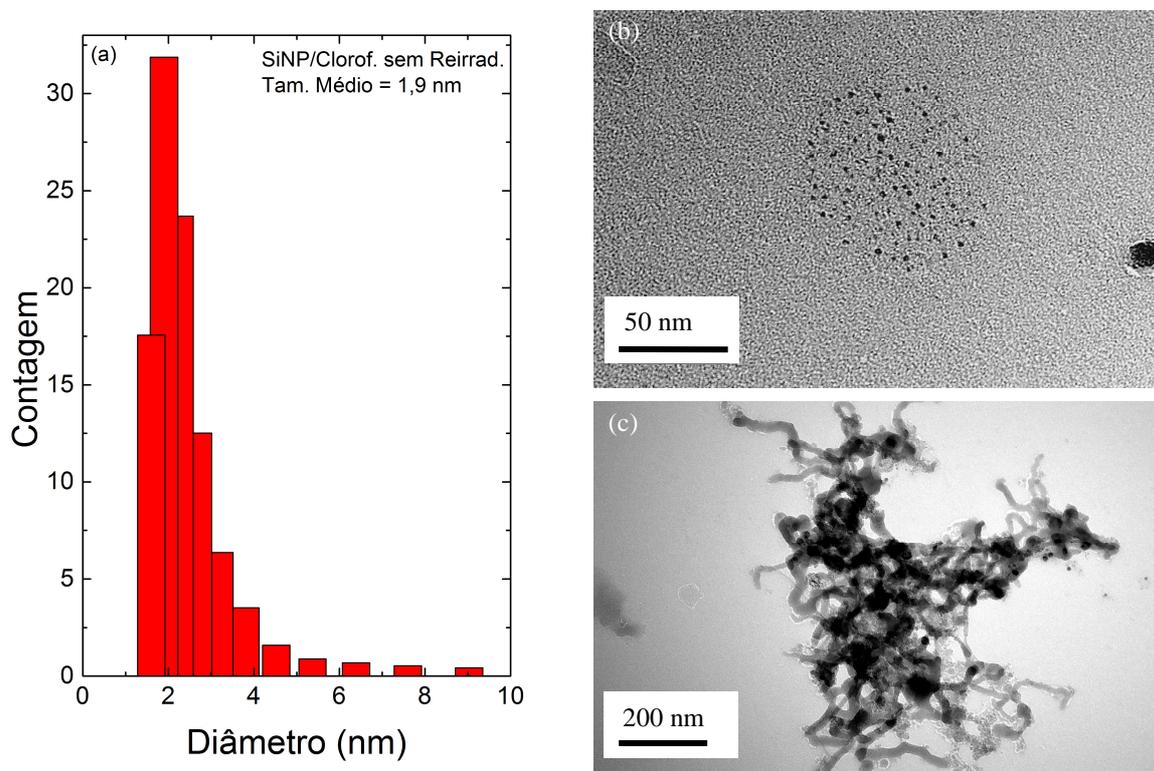


Figura 4.3.5: (a) Distribuições de tamanhos obtidos pela análise de DLS da amostra produzida por ablação em clorofórmio com apenas uma etapa do nosso processo de produção. (b) Imagem de TEM de nanopartículas pequenas produzidas em clorofórmio e em (c) aglomerados de estruturas filamentosas.

Para tentar produzir uma distribuição de tamanhos com uma maior quantidade de nanopartículas pequenas, também reirradiamos as soluções de álcool isopropílico e acetona com um laser de alta potência com emissão no UV (figura 4.3.6). Neste caso, utilizamos tempos maiores de reirradiação, já que o ultravioleta é absorvido pelo solvente e o processo de quebra das nanopartículas só pode ocorrer próximo à interface da solução com o ar.

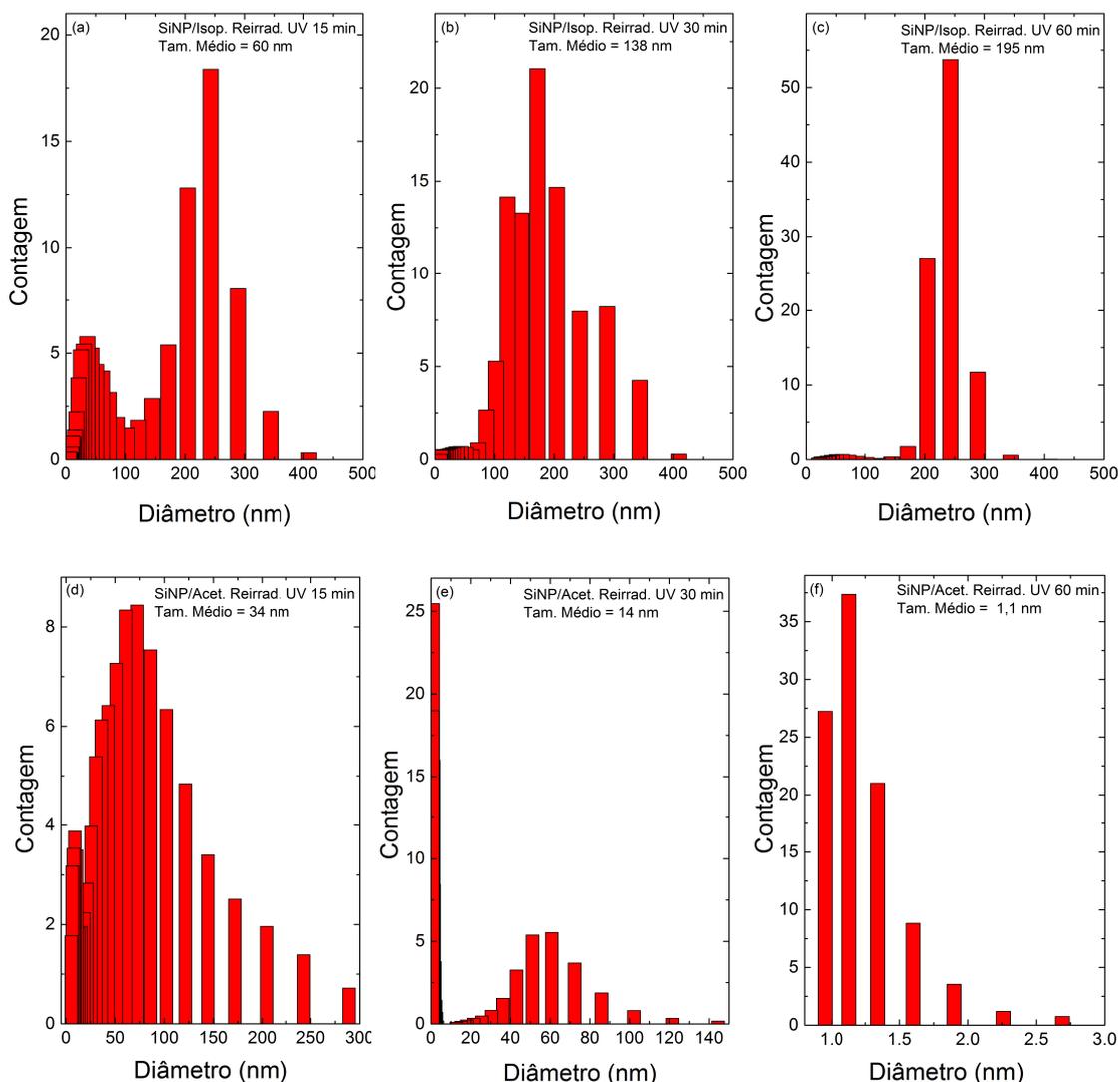


Figura 4.3.6: Distribuição de tamanhos das nanopartículas dispersas em álcool isopropílico (a), (b) e (c), e em acetona (d), (e) e (f), reirradiadas com laser UV por 15, 30 e 60 min. respectivamente.

Vemos duas tendências diferente nesta situação. Em álcool isopropílico, verificamos um aumento no tamanho médio das partículas, enquanto que para soluções em acetona, temos a tendência inversa, chegando a diâmetros médios de 1,1 nm.

Como estávamos interessados apenas em produzir nanocristais de Si pequenos não nos preocupamos em explicar o crescimento das nanopartículas em álcool isopropílico, mas esta tendência pode ser um efeito da fusão de várias nanopartículas menores em uma maior, que é induzido pelo laser, ao mesmo tempo em que ocorre a quebra, resultando em dois processos que competem entre si.

Resumindo, as soluções de acetona e álcool isopropílico produzidas na primeira etapa da ablação e submetidas à reirradiação com o laser IR, apesar do tamanho médio medido por DLS ser maior que o desejado, possuem nanopartículas pequenas também, como comprovado por imagens de TEM (diâmetros < 10 nm). Realizando a reirradiação com o laser UV, verificamos que apenas a acetona continua a ter suas partículas quebradas pelo laser, chegando a 1,1 nm de tamanho médio após 60 min de reirradiação.

A solução de partículas em clorofórmio desidratado dispensou qualquer tratamento posterior, ficando com 1,9 nm de diâmetro médio apenas com a etapa de ablação com o alvo submerso. Esta diferença entre o clorofórmio e os demais solventes possivelmente se deve ao fato do pouco oxigênio disponível neste meio, mas ainda precisamos de mais estudos para entender qual a relação da presença de oxigênio com o processo de ablação e a distribuição de tamanhos produzida.

Assim, encerramos esta etapa do trabalho conseguindo produzir nanopartículas pequenas o suficiente para haver luminescência no Si. Estes tamanhos de nanopartículas de Si já possuem uma eficiência óptica elevada como mencionado no capítulo 2 e, portanto, ideais para o estudo de luminescência do Si. Como o único fator envolvido na luminescência não é o efeito de confinamento quântico pelo tamanho das nanopartículas, na sequência verificaremos sua cristalinidade e composição pelas técnicas de SAED, Raman e FTIR.

4.3.2 Características estruturais

Nas figuras 4.3.7 temos as imagens de TEM (figuras 4.3.7a, 4.3.7c e 4.3.7e) das regiões onde foram realizadas as medidas de SAED das figuras 4.3.7b, 4.3.7d e 4.3.7f. Das figuras de SAED obtemos os valores de r , e , com a constante do microscópio obtida por calibração, conseguimos as distâncias interplanares responsáveis por cada ponto no padrão de difração observado

(eq. 4.2.1). Então, comparamos estas distâncias com distâncias relatadas na literatura^{57,93}.

Nos três padrões de difração vemos a presença dos pontos produzidos pelos planos [311] e [422] do Si⁵⁷. As SiNPs produzidas em álcool isopropílico (figura 4.3.7b) e acetona (figura 4.3.7d) apresentam também os planos [111], [220] e [511] do Si⁵⁷, enquanto para as soluções de álcool isopropílico e clorofórmio (figuras 4.3.7f) temos o plano [331] do Si⁵⁷. Com todos os padrões do Si dados na tabela 2.1.1 (capítulo 2) observados, confirmamos a presença de cristalinidade das SiNPs produzidas nos três solventes.

Outros padrões, não pertencentes ao Si, são encontrados nas SiNPs das três soluções. Estes padrões são associados a polítipos de carbeto de silício (4H- e 6H-SiC)⁹³. Os planos do polítipo 4H-SiC encontrados nas SAEDs das SiNPs são: [101], em álcool isopropílico (figuras 4.3.7b); [103], [105] e [109], em acetona (figuras 4.3.7d); [104], [105] e [109], em clorofórmio (figuras 4.3.7f). Para o polítipo 6H-SiC identificamos os planos: [110], em álcool isopropílico; [101] e [110], em acetona; [104], [105] e [107], em clorofórmio.

Pela característica agressiva do processo de ablação, temos estes compostos de Si com C presentes nas SiNPs. A presença destes compostos como produto da ablação é condizente com fato do processo ocorrer todo em meio orgânico, e a fotodegeneração do solvente⁴³ disponibiliza carbono na solução, o qual interage com o material ejetado do alvo de Si e forma nanopartículas com Si com carbono^{43,92}.

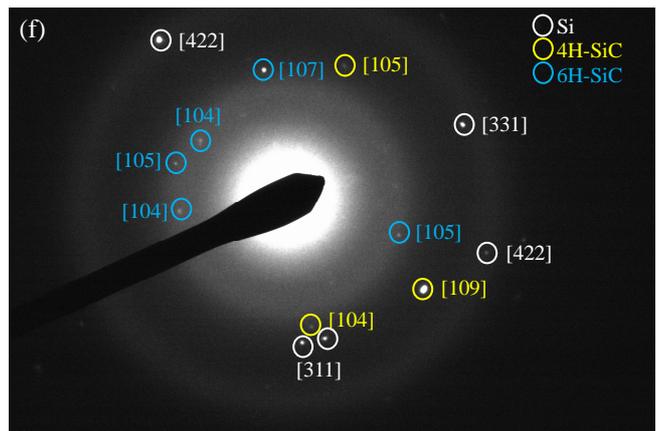
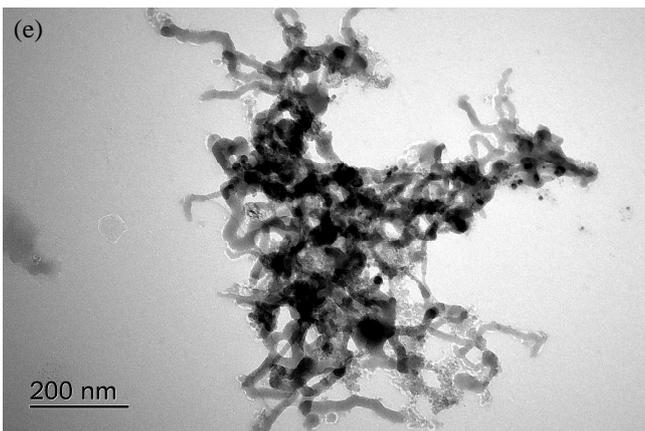
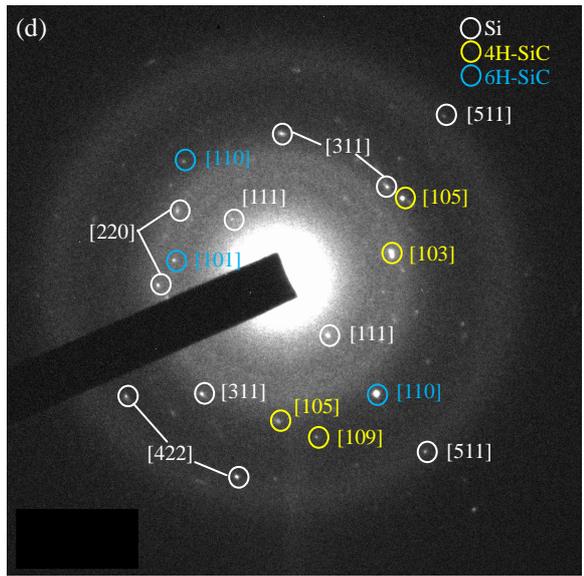
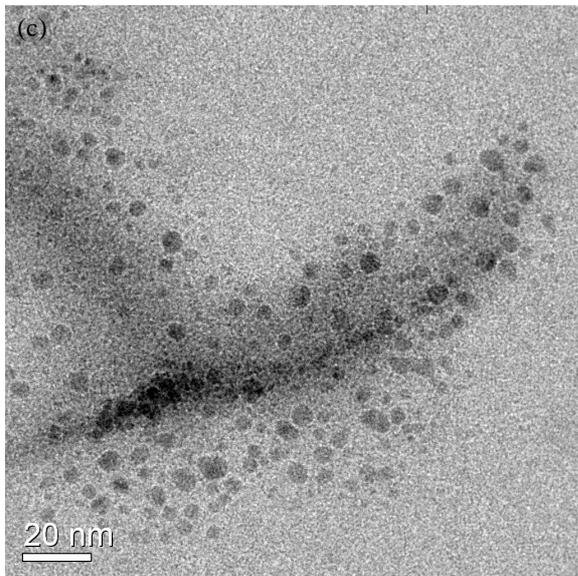
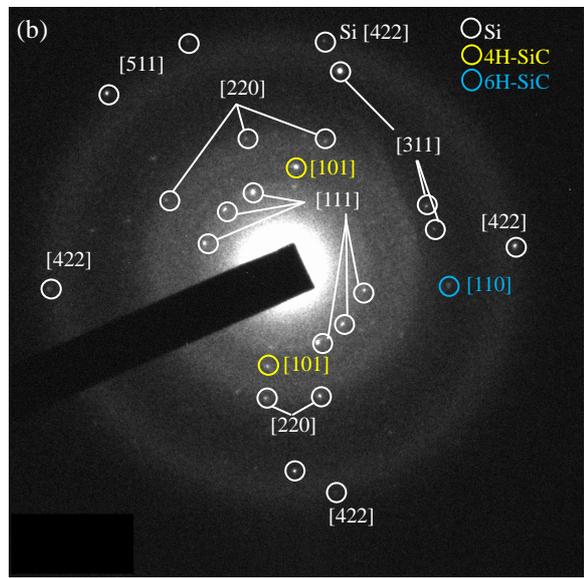
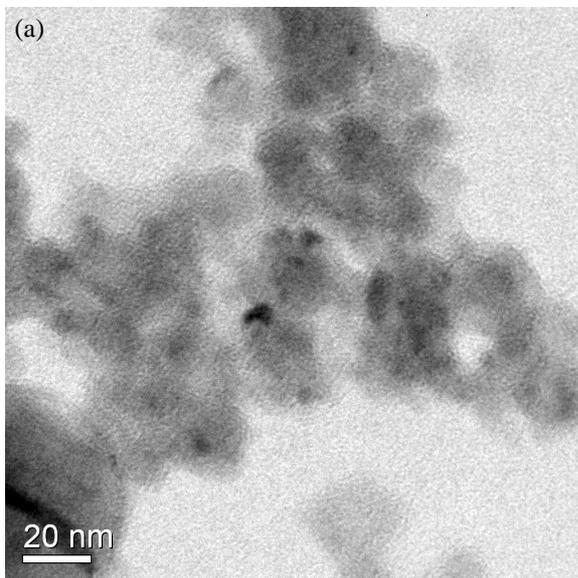


Figura 4.3.7: À esquerda temos as imagens TEM das regiões das medidas de SAED para as dispersões álcool isopropílico (a), acetona (c) e clorofórmio (e). direita temos os padrão de difração de elétrons realizados com 300 keV em (b) e (d), e 120 keV em (f) para SiNPs, produzidas em álcool isopropílico, acetona e clorofórmio respectivamente. Os círculos marcam os pontos de difração relacionados aos planos do Si, círculos brancos, e dos politipos de carbeto de silício, 4H-SiC e 6H-Si, círculos amarelos e azuis respectivamente.

Para continuar o estudo das possíveis ligações da superfície das SiNPs produzidas neste trabalho, seguimos agora para as medidas de espectroscopia Raman e infravermelho, a fim de observar outras espécies químicas, não necessariamente cristalinas, que possam se formar na superfície das SiNPs durante o processo de ablação.

Para os espectros Raman das SiNPs obtidas nos três solventes (figura 4.3.8a) observamos um pico em 516 cm^{-1} (517 cm^{-1} para NPSi em acetona), 5 cm^{-1} deslocado para menores energias em relação aos modos ópticos degenerados do Si *bulk* cristalino em 521 cm^{-1} . Observando mais de perto estes modos (figura 4.3.8b), percebemos também uma assimetria no pico para menores energias, que é, como previsto no capítulo 2, associado ao efeito de confinamento em nanocristais. Através deste deslocamento e assimetria conseguimos encontrar as regiões dos filmes sobre a lâmina de microscópio com nanocristais de Si (os quais teriam $2,4\text{ nm}$ de diâmetros segundo a eq. 2.3.3).

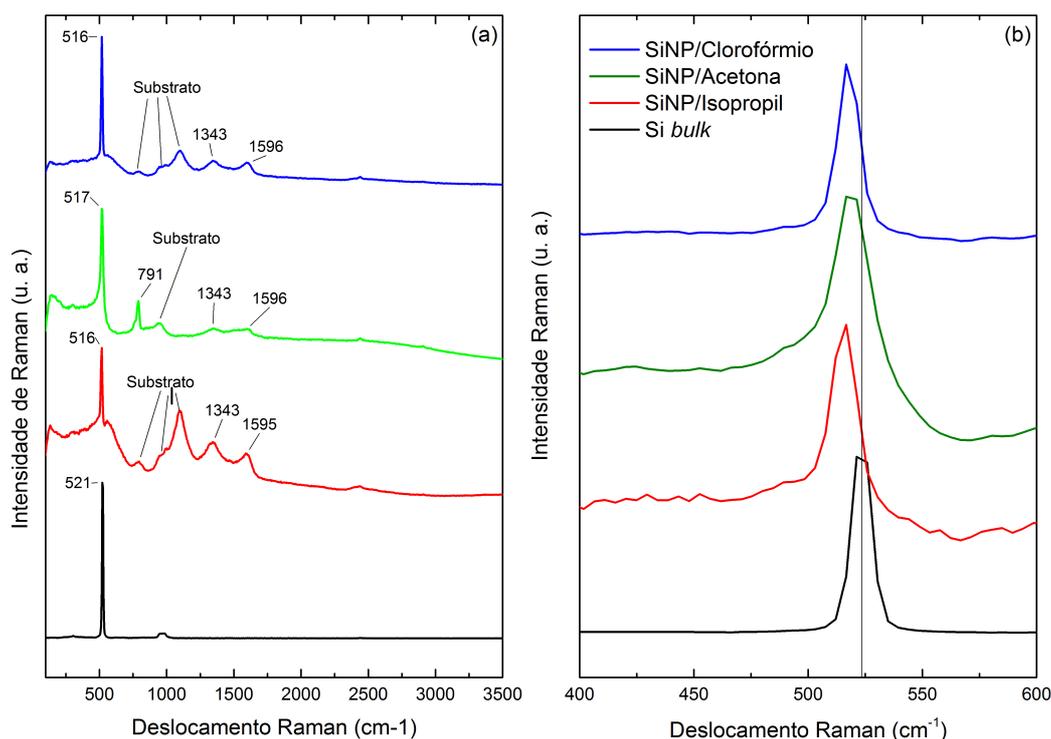


Figura 4.3.8: (a) e (b) Espectros Raman obtidos com a secagem das dispersões sobre lâminas de vidros. Em (b) temos uma ampliação da região do modo vibracional longitudinal óptico (LO) do Si cristalino e os espectros das amostras com a subtração do sinal do substrato.

Encontramos um modo adicional, bem estreito, em 791 cm^{-1} , para as SiNPs produzidos em acetona. Próximo a este pico, em 796 cm^{-1} , teríamos o modo vibracional transversal óptico (TO) dos polítipos de carbeto de silício 6H- e 4H-SiC⁹⁴, o que, mais uma vez, sugere a presença destas estruturas como um subproduto do processo de ablação.

Em todas as dispersões encontramos também duas bandas em 1343 e 1596 cm^{-1} próximas às bandas dos modos da grafite⁹⁵, que são a banda D de defeitos e banda G da própria grafite. Porém, estas bandas são poucas pronunciadas e bastante largas dificultando sua identificação.

Contudo, durante as medidas de Raman, observamos, pelo microscópio óptico do sistema, que o laser de medida operando em alta potência removia parte do material da superfície do filme. Realizamos, então, uma medida de Raman com o laser em baixa potência para SiNPs produzidas em acetona (figura 4.3.9).

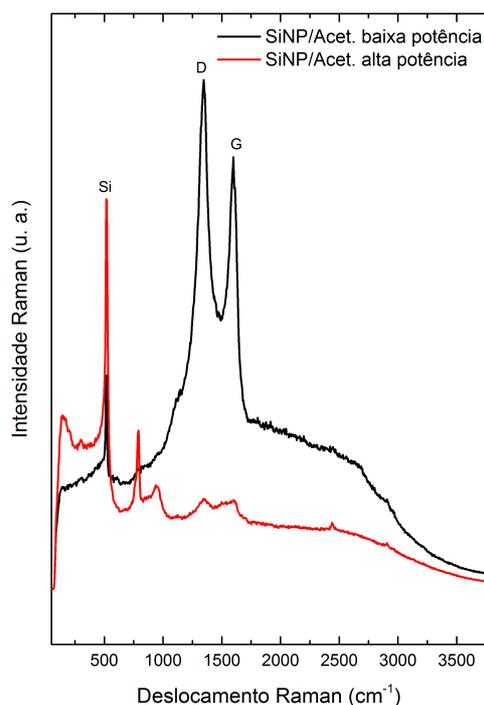


Figura 4.3.9: Espectros Raman para SiNPs produzidas em acetona com baixa excitação (baixa potência do laser mais) temos as bandas D e G da grafite e, com alta excitação (potência máxima do laser), estas bandas diminuem de intensidade e o sinal das SiNPs aparece mais intenso.

Com a medida em baixa potência não removemos o material orgânico que cobre as SiNPs (sinal fraco das SiNPs em 516 cm^{-1}) no filme e

conseguimos apreciar com mais clareza os picos referentes aos modos da grafite. Isto corrobora a hipótese da presença deste composto químico ao redor das SiNPs, como relatado na literatura para outros sistemas produzidos por ablação⁹².

Com as medidas de Raman confirmamos a presença de grafite e poletipos de carbeto de silício em volta das SiNPs, um aspecto importante, já que estas interfaces serviriam como passivadoras da superfície das SiNPs e impediriam a oxidação dos mesmos. Sem o oxigênio na superfície os estados desta interface não contribuiriam para a luminescência que veremos mais à frente. No entanto, precisamos descobrir se a oxidação já não ocorreu durante o processo de ablação. Para isto, realizamos medidas de FTIR, que são capazes de detectar os modos de vibração da ligação Si-O.

O espectro de infravermelho (figura 4.3.10) mostra absorções em 669, 1467 e 1735 cm^{-1} relacionadas à ligação C-O do CO_2 , ao estiramento assimétrico da ligação C-H do CH_3 e à ligação C=O de ésteres^{12,13,96,97}. Estes modos estão relacionados aos solventes que, mesmo tendo evaporado sobre a janela de análise antes das medidas, ainda permanecem no filme de SiNPs.

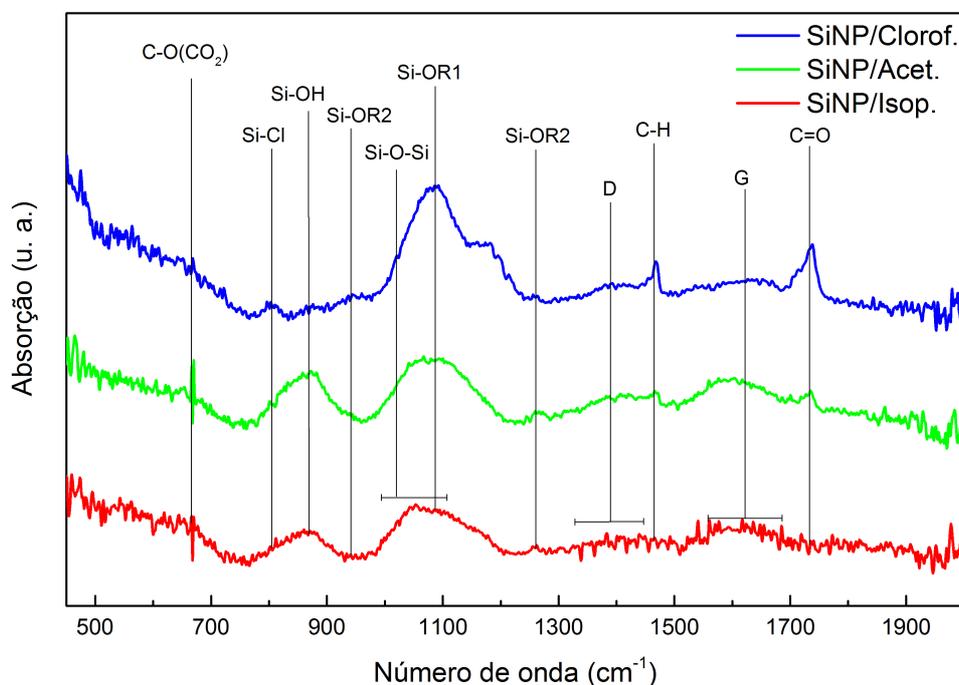


Figura 4.3.10: Espectros de infravermelho obtidos pela secagem das dispersões diretamente na janela de análise. Os modos em 2850 e 2921 cm^{-1} correspondentes ao estiramento da ligação C-H do CH_3 ⁹⁶ e uma banda em 3330 cm^{-1} relacionada com água foram omitidos nos espectros acima para melhor visualização do restante dos espectros^{12,13}.

Considerando as amostras produzidas em álcool isopropílico e acetona, temos espectros de FTIR (figura 4.3.10) bem parecidos, com as bandas de oxidação do Si na forma Si-OH e Si-O-Si (a banda de absorção de Si-O-Si no FTIR também é atribuída a ligação Si=O), de 810 a 950 cm^{-1} e de 1000 a 1100 cm^{-1} ^{98,99}, e também os modos da banda D e G da grafite com pouca intensidade. Ao contrário destas, as SiNPs produzidas em clorofórmio não possuem uma forte absorção na região de 810 a 950 cm^{-1} , típica da ligação Si-OH, nem é possível avaliar a presença da banda da ligação Si-O-Si.

O espectro das SiNPs produzidas em clorofórmio apresenta bandas mais definidas, e a banda de 1000 a 1100 cm^{-1} da ligação Si-O-Si deixa de ser visível com a presença de outra banda mais intensa na região de 1080 cm^{-1} referente à ligação Si-OCH₃ (Si-OR1)⁹⁹. A presença da fraca banda de absorção de 750 a 820 cm^{-1} , associada à ligação Si-Cl⁹⁸, e de um pico em 1180 cm^{-1} , indicando a ligação Si-CH₂Cl⁹⁹, sugerem a participação do cloro na superfície dos nanocristais. Outra possibilidade para as absorções em 1180 cm^{-1} e 960 cm^{-1} deste espectro é a ligação do composto Si-OCH₂CH₃ (Si-OR2)⁹⁹.

Com as medidas apresentadas nesta seção (SAED, Raman e FTIR) chegamos à conclusão que as SiNPs produzidas por ablação são cristalinas, e estão juntas com grafite e politipos de carbeto de silício, que são subprodutos da ablação. Em sua superfície os nanocristais possuem uma forte oxidação, para as SiNPs produzidas em álcool isopropílico e acetona (Si-OH, Si-O-Si e Si=O intensos no FTIR), porém a falta de oxigênio na solução de clorofórmio desidratado induzi uma superfície diferente nas SiNPs, com presença maior de radicais orgânicos e cloro.

Agora que sabemos a distribuição de tamanhos das SiNPs obtidas em álcool isopropílico, acetona e clorofórmio e também algumas características de suas superfícies podemos avaliar a luminescência destas nanopartículas.

4.3.3 Luminescência do Si

Nesta seção iremos estudar a fotoluminescência das SiNPs obtidas por ablação e caracterizadas nas seções anteriores.

Começamos com medidas de PL variando a temperatura para avaliar o espectro e separar emissões de recombinação banda a banda, associada à emissão por confinamento quântico, e que alteram suas energias de emissão

com a mudança de temperatura, das recombinações na interface ou superfície das SiNPs, que não sofrem influência da temperatura.

Na figura 4.3.11 temos os espectros de PL obtidos para diferentes temperaturas para a amostra de SiNP produzida em acetona com ablação e reirradiação com o laser UV (para as outras amostras em acetona e álcool isopropílico também fizemos as medidas variando a temperatura, mas não apresentaremos aqui por possuírem a mesma tendência mostrada abaixo).

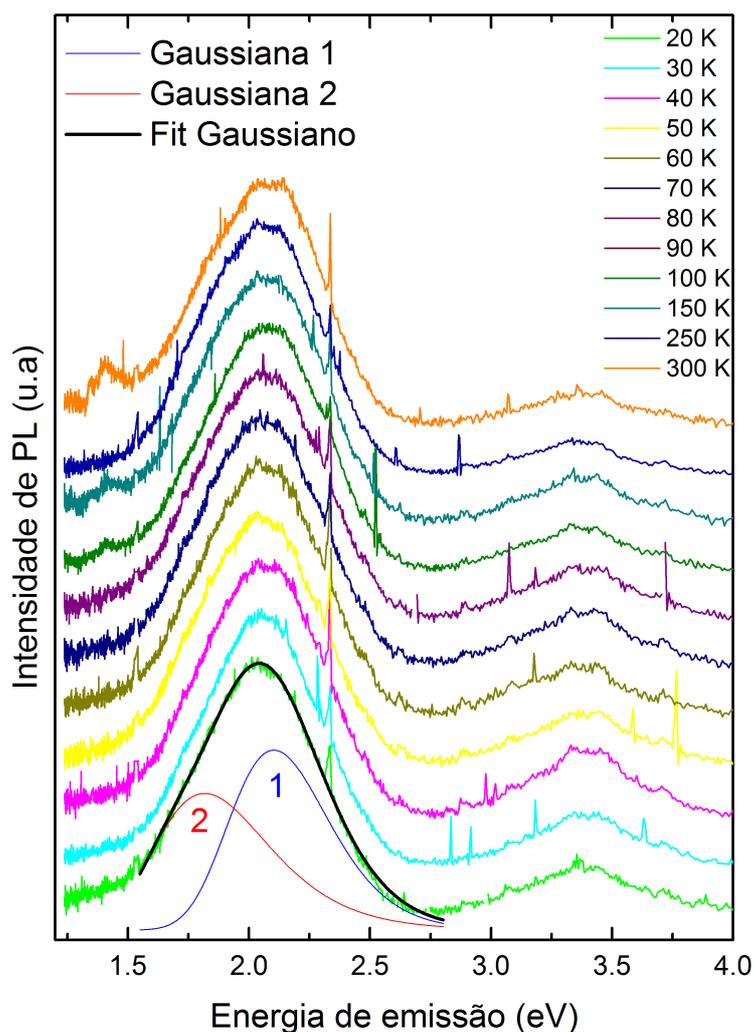


Figura 4.3.11: Espectros de PL variando a temperatura para a amostra de SiNP produzida em acetona e reirradiada com o laser UV por 60 min. Os espectros foram obtidos com excitação pulsada em 266 nm e normalizados pelo pico em 2 eV. Na figura ainda apresentamos um ajuste gaussiano (curva preta) utilizando duas gaussianas (curva azul e vermelha) para representar a banda de emissão das SiNPs.

Os espectros de PL apresentam duas emissões: uma banda na região do ultravioleta próximo, de 4,13 a 2,75 eV, que iremos desconsiderar neste trabalho por estarem presentes nas emissões substrato mesmo sem o filme

com as SiNPs, e outra na região do espectro visível e infravermelho próximo, entre 2,48 e 1,55 eV, que é, efetivamente a emissão das SiNPs.

Como vemos na figura 4.3.11, aparentemente não há deslocamento da banda de emissão das SiNPs com a temperatura. No entanto, a banda é bastante larga e poderia ocultar o deslocamento de alguma emissão. Para verificar essa possibilidade, realizamos ajuste gaussianos às curvas espectrais, sendo necessárias duas gaussianas (gaussiana 1 e 2 da figura 4.3.11) para obter um ajuste adequado às curvas experimentais. Destes ajustes, encontramos a posição dos picos destas duas gaussianas, e construímos o gráfico da figura 4.3.12, que mostra o comportamento da posição dos picos em função da temperatura.

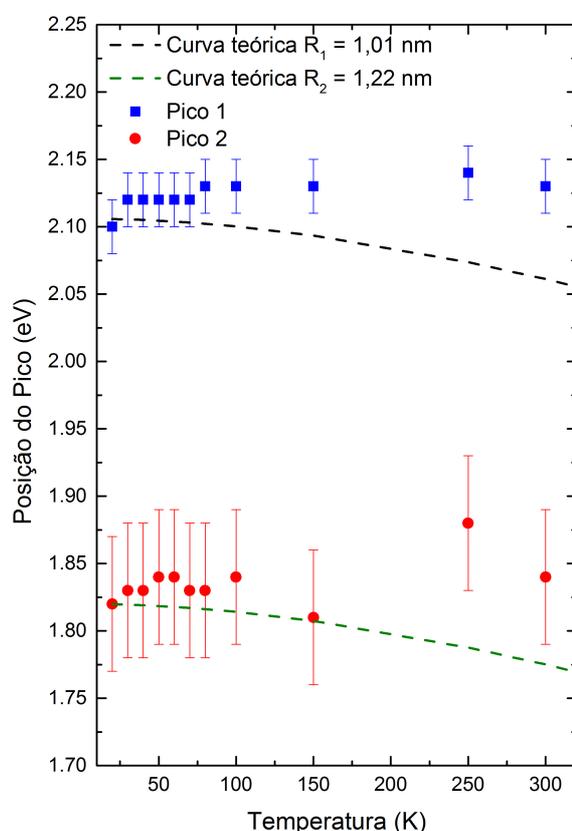


Figura 4.3.12: Posição dos picos das duas gaussianas usadas nos ajustes para os espectros da figura 4.3.11 e as curvas teóricas obtidas pela eq. 2.5.2, considerando nanopartículas com 1,01 e 1,22 nm de raio (R_1 e R_2 respectivamente) e a energia de *gap* do Si *bulk* (E_b) em diferente temperaturas dada pela eq. 2.5.3.

Para ilustrar o comportamento previsto no caso de emissão através de recombinação banda a banda do Si sob confinamento quântico, a figura 4.3.12 também mostra duas curvas teóricas, descritas pelo modelo de confinamento esférico de massa efetiva¹⁶, para obtenção dos estados de confinamento do

elétron e buraco do Si (eq. 2.5.1), e o modelo semiempírico de Varshni⁶⁷ (eq. 2.5.3), para a variação do *gap* do Si *bulk* com a temperatura. Para obter essas curvas, fizemos a hipótese de que o raio das nanopartículas é tal que produz a emissão dada pelos picos a 20 K. Assim, associamos o pico 1 e 2 à emissões de nanopartículas com raios $R_1 = 1,01$ nm e $R_2 = 1,22$ nm, respectivamente, calculados usando a eq. 2.5.2.

O comportamento em função da temperatura é tal que, se as emissões ocorressem via recombinações dos estados banda a banda do Si sob confinamento quântico, a energia de emissão diminuiria com o aumento da temperatura. As posições do pico 1 são representados pelos quadrados, e as do pico 2 pelos círculos na figura 4.3.12. Como se vê, o comportamento da posição dos picos em função da temperatura indica, dentro das barras de erro, que a posição independe da temperatura. Isto condiz com a afirmação de que as emissões na região espectral do visível e infravermelho próximo (entre 2,48 e 1,55 eV) das SiNPs acontecem através dos estados de superfície, e são relacionadas aos estados de superfície do Si com o oxigênio (Si-O-Si, Si-OH, Si-OR e Si=O)^{12,13,46}. Descartamos, então, a contribuição da recombinação banda a banda para a emissão das SiNPs produzidas por ablação neste trabalho.

Vamos, agora, verificar o efeito da distribuição de tamanhos sobre as PLs (figura 4.3.13). Para isto, realizamos medidas de PL das SiNPs produzidas em álcool isopropílico e acetona por ablação simples, as quais apresentam nanopartículas com diâmetros médios de 14 nm e 4 nm, respectivamente, e da solução preparada em acetona reirradiada com laser UV, onde o diâmetro médio é de 1,1 nm.

Como vemos nos espectros, apesar da diferença nas distribuições de tamanho das amostras, os espectros das amostras produzidas em álcool isopropílico e acetona são similares. No entanto, quando comparamos os espectros das amostras não reirradiadas com a reirradiada, vemos que há um pequeno deslocamento do pico para menores energias.

Realizando ajustes gaussianos com duas gaussianas (figuras 4.3.13b, 4.3.13c e 4.3.13d), observamos que, para as soluções com apenas a primeira etapa de ablação, o pico 2 se torna mais intenso do que o pico 1, comportamento oposto ao que ocorre para a amostra reirradiada, onde o pico 2 é menos intenso que o pico 1. Este aumento na intensidade do pico 2 gera o deslocamento para menores energias que vemos no espectro de PL.

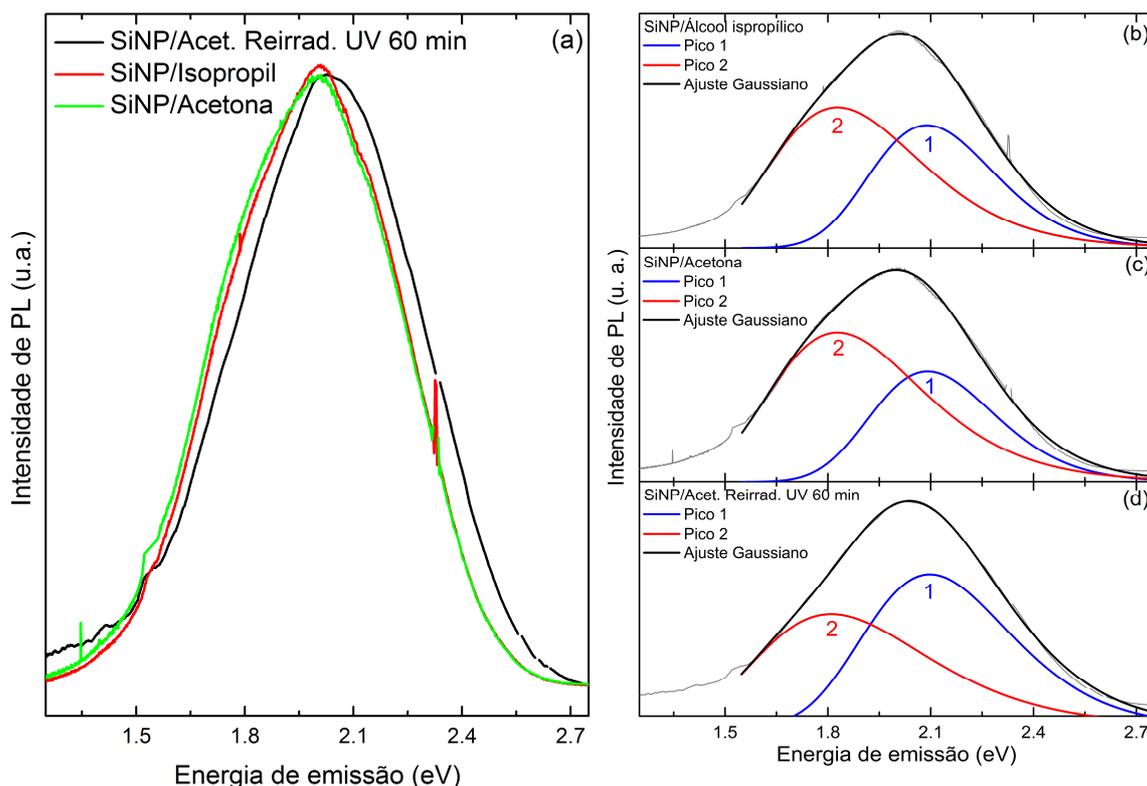


Figura 4.3.13: Em (a) espectros de PL a 20 K para diferentes amostras, produzidas em álcool isopropílico e acetona, além da amostra em acetona reirradiada com o laser UV. Em (b), (c) e (d) temos os ajustes gaussianos realizados com duas gaussianas (pico 1 e pico 2) para as três curva de (a). Os espectros foram obtidos com excitação pulsada em 266 nm e normalizados pelo pico mais intenso.

Para explicar este comportamento, na figura 4.3.14 apresentamos, de forma esquemática, um digrama de níveis de energia associados à superfície e ao volume das nanopartículas. Os níveis de superfície (ES_1 e ES_2 da figura 4.3.14) produzem as recombinações radiativas com energias em 2,12 eV e 1,83 eV, as quais são representadas pelos processos I e II na figura 4.3.14, e estão associadas aos picos 1 e 2, respectivamente, das figuras 4.3.13b, 4.3.13c e 4.3.13d. Esses níveis têm um certo alargamento mas, para simplificar, estamos representando-os por níveis discretos. Já os níveis de

volume formam "bandas", pois cada valor do raio R das nanopartículas corresponde, pela eq. 2.5.2, a uma dada diferença entre dois níveis (*gap*). Como há uma distribuição de tamanhos para as nanopartículas, há também uma distribuição para os níveis, conforme ilustra a figura 4.3.14.

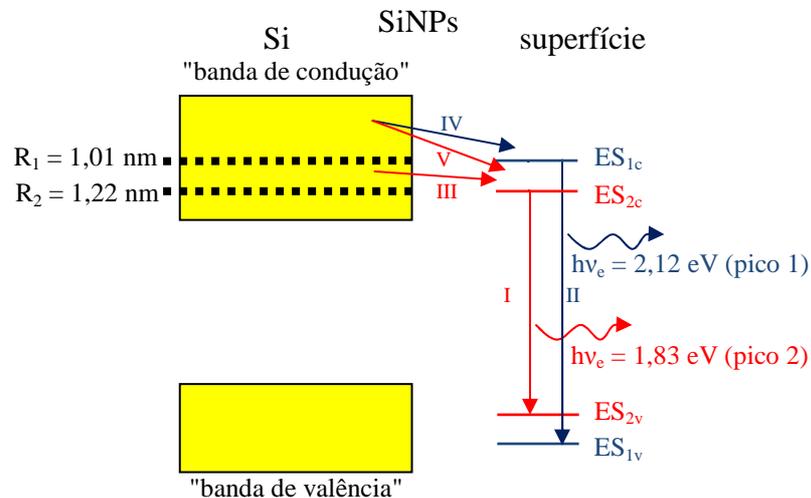


Figura 4.3.14: Esquema de níveis de energia das SiNPs. As "banda de valência" e "banda de condução" nas amostras são formadas pelos diversos estados de volume do Si de diferentes partículas. As emissões em 2,12 eV e 1,83 eV (pico 1 e 2) são associadas as recombinações radiativas entre os estados $ES_1(I)$ e $ES_2(II)$. Nanopartículas com raios entre 1,01 e 1,22 nm (R_2) podem transmitir o elétron excitado apenas para o nível de energia da superfície ES_{2c} (III) e só têm possibilidade de recombinação radiativa pelos níveis ES_2 (pico 2). Nanopartículas com raios menores de 1,01 nm (R_1) podem transmitir um elétron excitado para os níveis da superfície ES_{2c} (IV), ou ES_{1c} (V).

Os níveis de volume que correspondem a *gaps* entre 1,83 eV e 2,12 eV permitem a relaxação de elétrons excitados, de forma radiativa ou não (processo III), para o nível ES_{2c} e geram recombinações de superfície entre os portadores que estão nos níveis de condução e valência ES_{2c} e ES_{2v} , respectivamente, originando uma emissão com energia de 1,83 eV (pico 2). Já os níveis de volume com *gaps* maiores que 2,12 eV possibilitam recombinações de superfície através de um segundo canal de recombinação, o qual se inicia a partir da relaxação do elétron excitado para o nível ES_{1c} (processo IV) e termina com uma recombinação entre os portadores que estão nos níveis de condução e valência ES_{1c} e ES_{1v} , respectivamente, gerando a emissão com energia de 2,12 eV (pico 1). Para o segundo caso, em princípio, poderia ocorrer a relaxação do elétron excitado para o nível ES_{2c} (processo V)

seguida da recombinação entre os portadores em ES_{2c} e ES_{2v} . Porém, a recombinação pelo estado ES_{1c} é favorecida por possuir um tempo de relaxação menor entre ele e o estado do volume da nanopartícula acima de 2,12 eV^{100,101}. Além disso, a relaxação de ES_{1c} para ES_{2c} tem uma probabilidade muito baixa de ocorrer, visto que ambos os estados são localizados¹⁰¹. Assim, como as amostras que temos têm uma distribuição de tamanhos de nanopartículas, os dois picos aparecem na PL das amostras, mas não com mesmas intensidades relativas. Quando a distribuição de tamanhos está acima de $R_1 = 1,01$ nm, as recombinações envolvendo o pico 1 são favorecidas, pois a densidade de estados com energia maior ou igual a ES_{1c} é maior do que a densidade de estados entre ES_{1c} e ES_{2c} , que é o que ocorre no caso da acetona reirradiada. Com isso, a intensidade do pico 1 torna-se maior que a do pico 2 (figura 4.3.13d). Por outro lado, quando a distribuição de tamanhos está abaixo de $R_2 = 1,22$ nm, há mais estados com energias entre ES_{1c} e ES_{2c} do que com energias maiores do que ES_{1c} , o que favorece a emissão em 1,83 eV, pico 2 mais intenso que o pico 1 (figura 4.3.13b e 4.3.13c). Essa mudança nas intensidades relativas entre os dois picos, para duas distribuições de tamanhos de nanopartículas centradas em valores diferentes de R , faz com que a composição dos picos 1 e 2, o espectro de emissão das SiNPs, desloque-se em função do tamanho médio de nanopartículas, de modo que ele caminha em direção a energias maiores para tamanhos médios menores, que é justamente o que ocorre na figura 4.3.13a, considerando que a acetona reirradiada (curva preta da figura 4.3.13a), tem distribuição de tamanhos centrada abaixo de 1,01 nm, ao passo que as soluções de álcool isopropílico e acetona sem reirradiação (curvas vermelha e verde, respectivamente, da figura 4.3.13a) têm uma distribuição de tamanhos centrada acima de 1,01 nm.

Estes resultados permitem propor uma emissão para nanopartículas de Si produzidas por ablação, com origem na absorção, a qual acontece dentro SiNPs, onde ocorre a criação do éxciton, que se recombina na superfície, sendo que os dois picos obtidos pelo ajuste gaussiano representam os dois estados de superfície com emissão 1,83 e 2,12 eV. Na literatura as emissões de superfície para o Si próximas a 1,8 e 2,1 eV são atribuídas as ligações Si-OH⁴⁹ e Si=O⁵, respectivamente. Uma vez que a absorção ocorre,

preferencialmente, nos estados de volume do Si, a emissão, mesmo ocorrendo na superfície, pode sofrer a influência do tamanho da nanopartícula, conforme descrito acima.

Como observamos na seção anterior, as interfaces Si-OH e Si=O estão presentes nas amostras produzidas em álcool isopropílico e em acetona sem reirradiar. Já para a amostra produzida em clorofórmio, o único composto com oxigênio é o Si-OR. Para verificar se esta diferença de interface acarretaria uma diferença de espectro na PL, realizamos medidas de PL para SiNPs produzidas em clorofórmio (figura 4.3.15). Porém, não conseguimos obter sinal apreciável de luminescência neste caso.

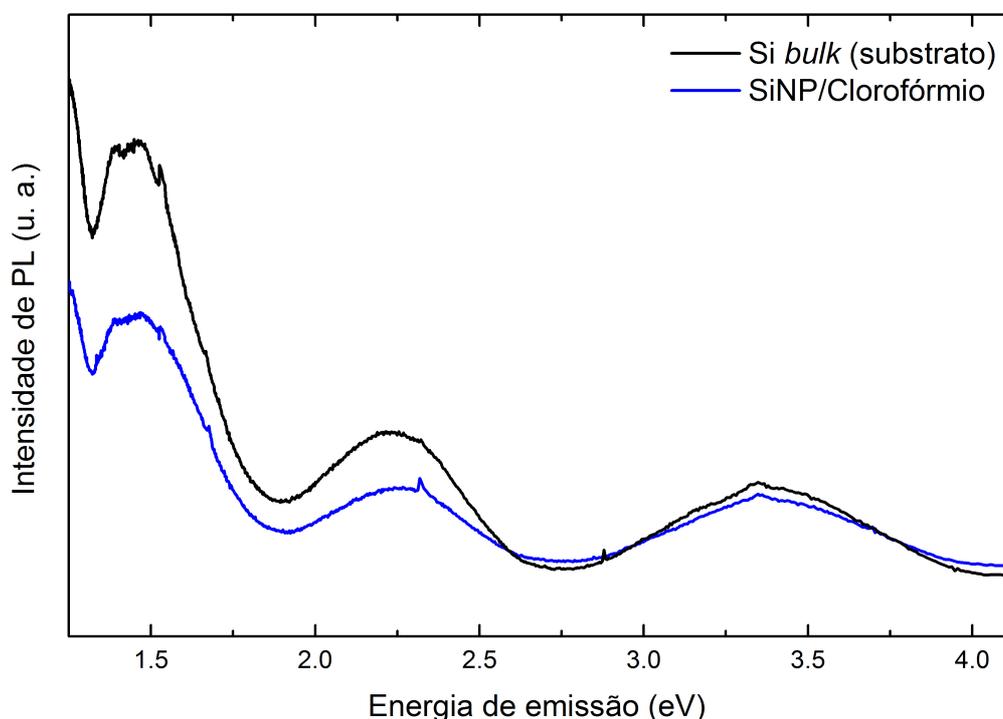


Figura 4.3.15: Espectros de PL a 20 K das SiNPs produzidas em clorofórmio com uma etapa de ablação e do substrato de Si sem nanopartículas. Os espectros foram obtidos com excitação pulsada em 266 nm.

O espectro da figura 4.3.15 para as SiNPs produzidas em clorofórmio possui intensidade muito inferior à intensidade da PL das demais amostras e sua intensidade e formato são muito similares aos do espectro de PL do substrato de Si. Tal fato corrobora a hipótese que os estados de superfície com oxigênio (Si-OH, Si-O-Si e Si=O), os quais emitem na região do vermelho e infravermelho próximo, são poucos nas SiNPs obtidas em clorofórmio, conforme comentado na seção 4.3.2.

Acreditamos que a explicação para esta diferença entre a PL das amostras de álcool isopropílico/acetona e clorofórmio está nas medidas de infravermelho discutidas na seção 4.3.2. Essas medidas (fig. 4.3.10) indicam a presença de oxigênio na superfície das SiNPs em compostos com radicais orgânicos Si-OR. Uma possibilidade para explicar por que não há recombinação nos estados localizados desta superfície é a do deslocamento dos portadores para o radical orgânico¹³, já que, para haver a recombinação via estados de superfície (Si-OH, Si=O e Si-O-Si), o elétron e o buraco precisariam estar nos estados de superfície entre o Si e o oxigênio, resultando numa emissão menor que 2,5 eV⁵.

5. Conclusões

As amostras produzidas por implantação iônica não formaram SiNPs. Tentamos formar nanocristais através de diversos tratamentos térmicos e duas dosagens de implantação e, até o momento não conseguimos, por TEM, Raman ou pela própria PL, confirmação na formação de nanocristais de Si em matriz de CaF_2 .

As amostras produzidas por ablação a laser em soluções se demonstraram promissoras para a produção das nanocristais de Si. Em todos os meios obtivemos partículas menores que 10 nm, com distribuições de tamanhos variadas dependendo do meio líquido utilizado durante o processo. A segunda etapa de reirradiação foi capaz de diminuir ainda mais os tamanhos médios. No entanto, há limitações que variam de solvente para solvente.

Comparando os 3 solventes utilizados (acetona, álcool isopropílico e clorofórmio), vemos que a acetona e o clorofórmio foram mais eficazes na obtenção de nanopartículas pequenas. Estes dois solventes foram capazes de produzir partículas com diâmetros menores que 2 nm, como observado nas imagens de TEM e por DLS.

Para as dispersões em clorofórmio, a obtenção de nanocristais pequenos, com diâmetro médio de 1,9 nm, aconteceu com apenas o processo de ablação simples utilizando um laser Nd:YAG com emissão em 1064 nm. Já para obter SiNPs com tamanhos médios de 1,1 nm em acetona, precisamos submeter a dispersão feita por ablação simples à etapa de reirradiação com um laser de alta potência no UV.

As nanopartículas feitas por estes processos são cristalinas e possuem, em sua constituição, subprodutos, como a grafite e politipos de carbeto de silício. As SiNPs produzidas em álcool isopropílico e acetona apresentam oxidação com os compostos Si-OH, Si-O-Si e Si=O. A solução de clorofórmio induz uma superfície diferente nas SiNPs, com presença maior de radicais orgânicos (Si-OR) e Cl.

Quanto à luminescência das SiNPs, observamos que as emissões no vermelho e infravermelho próximo não variam com a temperatura, logo as recombinações nesta região do espectro, para SiNPs produzidas por ablação, têm sua origem nos estados de superfície. Atribuímos estas emissões aos

estados de Si-OH e Si=O, presentes nas SiNPs produzidas em álcool isopropílico e acetona. No entanto, a ausência de luminescência para SiNPs produzidas em clorofórmio sugere que radicais orgânicos desloquem o(s) portador(es) da interface entre Si e O para o próprio radical.

Outra importante observação é a influência do confinamento no deslocamento da PL das SiNPs reirradiadas em relação as SiNPs não reirradiadas. Com a participação dos estados sob confinamento da nanopartícula na absorção, a emissão ocorre de formas diferentes para distribuições de tamanhos diferentes, o que pode induzir alguns a creditar emissões de estados de superfície a recombinações banda a banda. Para evitar isso a medida de PL com a temperatura se demonstrou uma metodologia adequada para identificar e separar estas contribuições em nosso sistema.

6. Trabalhos Futuros

Apesar de não termos conseguido gerar nanocristais por implantação de Si em CaF_2 , podemos continuar com estudos para determinar porque não ocorreu a formação dos nanocristais e até mesmo tentar novas doses de implantação.

Para a ablação, continuaremos a otimizar a produção de nanopartículas de Si por este método que se mostrou eficaz na produção de SiNPs, a fim de estudar outras interfaces que porventura sejam geradas neste processo. Uma proposta é fazer a primeira etapa da ablação já com o laser de alta potência com emissão no ultravioleta em água (já que solventes orgânicos absorvem o ultravioleta e impedem que a primeira etapa seja feita direta por ele).

Agora que entendemos a emissão das SiNPs produzidas por ablação, também pretendemos utilizá-las para aplicação em dispositivos fotovoltaicos híbridos. Primeiras tentativas já foram realizadas e as nanopartículas produzidas em clorofórmio conseguiram gerar um ganho de eficiência em dispositivos baseados em poly[9,9-dioctyl-fluorene-co-bithiophene] (F8T2). Este trabalho é realizado no laboratório de Dispositivos Nano Estruturados (DiNE) da UFPR, pelo mestrando Lucas F. Lima, do Programa de Pós Graduação em Física (PPGFis) do departamento de Física da UFPR e pelo próprio autor desta tese mediante colaboração com a professora Dra. Lucimara S. Roman, do departamento de Física da UFPR.

Outras medidas também devem ser realizadas com as amostras já produzidas. Medidas de microscopia de alta resolução das SiNPs produzidas no clorofórmio, para verificar com mais detalhe as nanopartículas menores, e de Raman e FTIR para as amostras reirradiadas, para observar possíveis mudanças na superfície causada pela interação com o ultravioleta.

Referências

- 1 L. T. Canham, *Nature* **408**, 411-412 (2000).
- 2 L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046-1048 (1990).
- 3 D. I. Kovalev, I. D. Yaroshetzki, T. Muschik, V. Petrova-Koch e F. Koch, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 214 (1994).
- 4 C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan e E. Martin, *Thin Solid Films* **255**, 27 (1995).
- 5 M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 197 (1999).
- 6 M. López, B. Garrido, C. Garcia, P. Pellegrino, A. P.-Rodríguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada e A. Claverie, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1637-1639 (2002).
- 7 S. Yang, W. Li, B. Cao, H. Zeng, e W. Cai, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 21056–21062 (2011).
- 8 K. Abderrafi, R. G. Calzada, M. B. Gongalsky, I. Suárez, R. Abarques, V. S. Chirvony, V. Y. Timoshenko, R. Ibáñez e J. P. Martínez-Pastor, *J. Phys. Chem. C* **115**, 5147-5151 (2011).
- 9 P. Liu, Y. Liang, H. B. Li, J. Xiao, T. He, *AIP Advances* **3**, 022127 (2013).
- 10 V. I. Klimov, S. Ivanov, J. Nanda, M. Achermann, I. Bezel, J. A. McGuire e A. Piryatinski, *Nature* **447**, 441 (2007).
- 11 P.M. Fauchet, J. Ruan, H. Chen, L. Pavesi, L. Dal Negro, M. Cazzaneli, R.G. Elliman, N. Smith, M. Samoc e B. Luther-Davies, *Optical Materials* **27**, 745-749 (2005).
- 12 V. Švrček, D. Mariotti, e M. Kondo, *Applied Physics Letters* **97**, 161502 (2010).
- 13 D. Mariotti, V. Švrček, J. W. J. Hamilton, M. Schmidt, e M. Kondo, *Adv. Funct. Mater* **22**, 954–964 (2012).
- 14 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).
- 15 J. Wand, X. Wang, Y. Jiao, Q. Li, M. Chu e M. Malac, *Applied Physics Letters* **95**, 133102 (2009).
- 16 U. Woggon, *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*, *Springer Tracts on Modern Physics* **136**, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1997).
- 17 A. G. Cullis, L. T. Canham e P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909-965 (1997).

- 18 L. Pavesi, L. dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò e F. Priolo, *Nature* **408**, 440 (2000).
- 19 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).
- 20 C. Delerue, G. Allan, C. Reynaud, O. Guillois, G. Ledoux e F. Huisken, *Phys. Rev. B* **73**, 235318 (2006)
- 21 S. Godefroo, M. Hayne, M. Jivanescu, A. Stesmans, M. Zacharias, O. I. Lebedev, G. van Tendeloo, e V. V. Moshchalkov, *Nature Nanotechnol.* **3**, 174 (2008).
- 22 E. Degoli, R. Guerra, F. Ioti, R. Magri, I. Marri, O. Pulci, O. Bisi e S. Ossicini, *C. R. Physique* **10**, 575-586 (2009).
- 23 C. C. Baganha, *Considerações Sobre a Origem da Emissão Luminosa de Nanocristais de Si Matriz de SiO₂*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (2010).
- 24 X. Wen, L. V. Dao, and P. Hannaford, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 3573 (2007).
- 25 S. Alkis, A. K. Okyay, B. Ortaç, *J. Phys Chem. C* **116**, 3432–3436 (2012).
- 26 M. Taheri, F. Hajiesmaeilbaigi, e A. Motamedi *Thin Solid Films* **519**, 7785–7788 (2011).
- 27 E. Fazio, F. Barreca, S. Spadaro, G. Currò, e F. Neri, *Materials Chemistry and Physics* **130**, 418– 424 (2011).
- 28 Q. Wu, X. Wang, Q.-S. Li e R.-Q. Zhang, *J. Clust. Science* **24**, 381-397 (2013).
- 29 C. C. Baganha, E. Ribeiro, E. Silveira, M. J. S. P. Brasil, F. Iikawa, U. S. Sias e E. C. Moreira, *American Institute of Physics Conf. Proc.* **1399**, 561 (2011).
- 30 G. Das, L. Ferraioli, P. Bettotti, F. de Angelis, G. Mariotto, L. Pavesi, E. di Fabricio e G. D. Soraru, *Thin Solid Films* **516**, 6804 (2008).
- 31 J. Barreto, J. A. Rodríguez, M. Perálvarez, A. Morales, B. Garrido e C. Domínguez, *Superlatt. Microstruc.* **43**, 588 (2008).
- 32 X. D. Pi, R. W. Liptak, J. D. Nowak, N. P. Wells, C. B. Carter, S. A. Campbel e U. Kortshagen, *Nanotechnol.* **19**, 245603 (2008).
- 33 U. S. Sias, E. C. Moreira, E. Ribeiro, H. Boudinov, L. Amaral e M. Behar, *J. Appl. Phys.* **95**, 5053 (2004).
- 34 T. S.- Iwayama, N. Kurumdo, D. E. Hole e P. D. Townsend, *J. Appl. Phys.* **83**, 6018 (1998).

- 35 B. G. Fernandez, M. López, C. García, A. Pérez-Rodríguez, J- R- Morante, C. Bonazos, M. Carrada e A. Claverie, *J. Appl. Phys.* **91**, 798 (2002).
- 36 M. Bolduc, G. Genard, M. Yedji, D. Barba, F. Martin, G. Terwagne e G. G. Ross, *J. Appl. Phys.* **105**, 013108 (2009).
- 37 F. L. Bregolin, *Estudo das Propriedades Ópticas e Estruturais de Nanoapartículas (Si, Ge, Eu, Tb) Produzidas por Implantação a Quente*, Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2012).
- 38 T. L. Marcondes, *Formação de nanopartículas de Sn e PbSe via implantação iônica em Si*, Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade federal do Rio Grande do Sul (2009).
- 39 M. Lipson, *Journal of Lightwave Technology* **23**, 4222-4238 (2005)
- 40 G.- R. Lin, Y.- H. Pai e C. T. Lin, *J. Lightwae Technol.* **26**, 1486 (2008).
- 41 S. Yang, W. Cai, H. Zhang, X. Xu, e H. Zeng, *J. Phys. Chem. C* **113**, 19091–19095 (2009).
- 42 W. Celestino-Santos, A. G. Bezerra, A. B. Cezar, N. Mattoso e W. H. Schreiner, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **11**, 4702-4707 (2011).
- 43 R. Intartaglia, K. Bagga, M. Scotto, A. Diaspro, and F. Brandi, *Optical Materials Express* **2**, 510 (2012).
- 44 G. Konstantatos, E.H. Sargent, *Infrared Physics & Technology* **54**, 278–282 (2011)
- 45 T. Seto, M. Hirasawa, N. Aya, N. Suzuki , T. Yoshida, Y. Kawakam e E. Ozawa, *J Aerosol Sci* **31**, 628-629 (2000).
- 46 K. Saitow, e T. Yamamura, *J. Phys. Chem. C* **113**, 8465–8470 (2009).
- 47 S. Georgiou e A. Koubenakis, *Chem. Rev.* **103**, 349-393 (2003).
- 48 J. S. Yahng, B. H. Chon, C. H. Kim, S. C. Jeoung, e H. R. Kim, *Optics Express* **14**, 9544 (2006).
- 49 N. Mansour, A. Momeni, R. Karimzadeh, e M. Amini, *Optical Materials Express* **2**, 740 (2012).
- 50 C. C. Tu, L. Tang, J. Huang, A. Voutsas, e L. Y. Lin, *Applied Physics Letters* **98**, 213102 (2011).
- 51 R. Lockwood, S. McFarlane, J. R. R. Núñez, X. Y. Wanga, J. G. C. Veinot, A. Meldrum, *Journal of Luminescence* **131**,1530–1535 (2011).
- 52 X. Pi, Q. Li, D. Li, e D. Yang, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **95**, 2941–2945 (2011).

- 53 S. B. Dkhil, R. Bourguiga, J. Davenas, D. Cornu, *Materials Chemistry and Physics* **132**, 284– 291 (2012)
- 54 C-Y Liu, Z. C. Holman, e U. R. Kortshagen, *Nano Letters* **9**, 449-452 (2009).
- 55 S. Kim, K. Jeon, J. C. Lee, M. T. Swihart, and M. Yang, *Applied Physics Express* **5**, 022302 (2010)
- 56 P. Y. Yu, and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer – Verlag, Berlin (1995)
- 57 M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzink, J. H. de Groot, C. r. Hubbard e S. J. Carmel, *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25* **13** 35 (1976).
- 58 E. Ribeiro, *Propriedades Ópticas de Nanoestruturas*, Apostila Escola de Inverno 2003, (2003).
- 59 H. Richter, Z. P. Wang e L. Ley, *Solid State Communications* **39**, 625 - 629 (1981).
- 60 J. Zi, K. Zhang e X. Xie, *Phys. Rev. B* **55**, 9263 (1997).
- 61 V. Paillard, P. Puech, M. A. Laguna, R. Carles, B. Kohn e F. Huisken, *J. Appl. Phys.* **86**, 1921 (1999).
- 62 J. P. Proot, C. Delerue e G. Allan, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1948-4950 (1992).
- 63 D. Babic e R. Tsu, *Superlatt. Microstruct.* **22**, 581 (1997).
- 64 A. G. Rolo e M. I. Vasilevskiy, *J. Raman Spectrosc.* **38**, 618-633 (2007).
- 65 M. P. Chamberlain, C. T.-Giner e M. Cardona, *Phys. Rev. B* **51**, 1680-1693 (1995).
- 66 D. Pacifici, *Erbium doped silicon nanoclusters for Microphotonics*, Tese de Pós doutorado, Universidade de Catania (2003).
- 67 Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149-154 (1967).
- 68 *The Landolt-Börnstein* database. Springer, 2006, available at Springer Materials website.
- 69 A. M. Hartel, S Gutsch, D Hiller e M. Zacharias, *Phys. Rev. B* **85**, 035339 (2008).
- 70 A. L. Efros e A. L. Efros, *Sob. Phys. Semicond.* **16**, 772 (1982).
- 71 R. R. Hull, J. L. Ellison e L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4464 (1984).
- 72 S. Empedocles e M. Bawendi, *Acc. Chem. Res.* **32**, 389 (1999).
- 73 L. Tsybeskov and P. M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1983 (1994).
- 74 Z. Zhou, L. Brus e R. Friesner, *Nano Lett.* **3**, 163 (2003).

- 75 D. König, J. Rudd, M. A. Green e G. Conibeer, *Phys. Rev. B* **78**, 035339 (2008).
- 76 V. Kapaklis, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 612 (2008).
- 77 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 e Y.-H. Huang, *J. Appl. Phys.* **105**, 053107 (2009).
- 78 F. Iacona, G. Franzò e C. Spinella, *J. Appl. Phys.* **87**, 1295 (2000).
- 79 I. Stenger, B. Gallas, L. Siozade, C. -C. Kao, S. Chenot, S. Fisson, G. Vuye e J. Rivory, *J. Appl. Phys.* **103**, 114303 (2008).
- 80 A. R. Wilkinson and R. G. Elliman, *J. Appl. Phys.* **96**, 4018 (2004).
- 81 K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma e A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 6951-6953 (1996)
- 82 S. Cheylan e R. G. Elliman, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Rev. B* **148**, 986 (1999).
- 83 J. Linnros, N. Lalic, A. Galeckas e V. Grivickas, *J. Appl. Phys.* **86**, 6129-6135 (1999)
- 84 D. A. Porter e K. E. Easterling, *Phase transformations in metals and alloys*, 2nd ed. (Chapman & Hall, London, 1992).
- 85 A. R. Wilkinson and R. G. Elliman, *J. Appl. Phys.* **96**, 4018 (2004).
- 86 J. P. Russell, *Proceedings of the Physical Society* **85**, 194-196(1965).
- 87 S. Besner, A. V. Kabashin, F. Winnik e M. Meunier, *Appl. Phys. A* **93**, 955-959 (2008).
- 88 R. E. Russo, *Applied Spectroscopy* **49**, 15A – 28A (1995).
- 89 T. E. Itina, *J. Phys. Chem. C* **115**, 5044–5048 (2011).
- 90 M. Sartor, *Dynamic Light Scattering to determine the radius of small beads in Brownian motion in a solution*, University of California, 2010.
- 91 LNNano, Andre Luiz Pinto - Usando Difração de Elétrons. Disponível em: <http://www.youtube.com/watch?v=O_B1L80M8fo&list=PLFEECCB15C874915D&feature=c4-overview-vl> . Acessado em: 11 fev. 2013.
- 92 K. Abderrafi, R. García-Calzada, J. F. Sanchez-Royo, V. S. Chirvony, S. Agouram, R. Abargues, R. Ibáñez e J. P. Martínez-Pastor, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 135301 (2013).
- 93 A. L. Hannam e P. T. B. Shaffer, *J. Appl. Cryst.* **2**, 45 (1969).
- 94 S. Nakashima, Y. Nakatake, Y. Ishida, T. Talkahashi e H. Okumura, *Physica B* **308–310**, 684–686 (2001).

- 95 A. O. Lobo, A. A. Martin, E. F. Antunes, V. J. Trava-Airoldi e E. J. Corat, *Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman*. Disponível em: <<http://urlib.net/rep/sid.inpe.br/yolanda/2004/12.08.13.44?languagebutton=pt-BR>>. Acessado em 27 jan. 2014.
- 96 J. L. Bellamy, *The Infrared of Complex Molecules*, John Wiley&Sons, New York, 1957.
- 97 K. A. P. Colati, R. B. dos Santos, C. G. J. Zucolotto, E. F. Nunes e A. G. Cunha, *Quím. Nova* **34**, São Paulo, 2011.
- 98 A. G. S. Prado, E. A. Faria e P. M. Padilha, *Quím. Nova* **28**, São Paulo, 2005.
- 99 P. J. Launer, *Infrared Analysis of Organosilicon Compounds: Spectra-Structure Correlation*, Arkles et al Petrarch Systems, New York, 1987.
- 100 J.J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading (1994).
- 101 M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, Oxford (2001).