

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudo da Influência da Temperatura de
Implantação na Fotoluminescência de Nanocristais
de Silício**

Wilson Schwantz Sias



Porto Alegre

2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudo da Influência da Temperatura de
Implantação na Fotoluminescência de Nanocristais
de Silício***

Uilson Schwantz Sias

Tese elaborada sob orientação do Prof. Dr. Moni Behar e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Porto Alegre

2006

*Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

*À minha esposa Denise,
pelo seu amor,
cumplicidade, compreensão e
incentivo incondicionais.*

*Aos meus pais, Orlando e Érica, meu mano, Evandro, sogros, cunhados, pelo
apoio e incentivo.*

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Moni Behar pela orientação, pela amizade, dedicação científica, discussões e por todo o apoio na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira, pela amizade, agradável convivência, pela experiência transmitida em trabalhar num tema tão interessante quanto este, com suas discussões, auxílio na montagem do equipamento de PL e também pelos ensinamentos na preparação das amostras para TEM.

Ao Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov pelo incentivo, pela sua interação nas discussões e suporte técnico na realização dos tratamentos térmicos no laboratório de microeletrônica.

Ao Prof. Dr. Lívio Amaral e Fernando C. Zawislak pelo apoio na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo P. F. Fichtner pelo auxílio com a técnica de microscopia eletrônica de transmissão e pela possibilidade de utilização dos equipamentos de preparação de amostras de TEM.

Ao Prof. Dr. Evaldo Ribeiro (UFPR) pelo auxílio e participação nas medidas de PL com laser no laboratório do GPO da Unicamp.

À direção do Centro Federal de Educação Tecnológica de Pelotas e aos Profs. colegas de trabalho, pelo apoio em minha liberação das atividades, possibilitando que eu me dedicasse integralmente a este curso.

Ao grupo de propriedades ópticas do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp pelo suporte técnico na realização de medidas de PL com laser.

Ao corpo técnico do Laboratório de Implantação Iônica: Eng^o Agostinho e técnicos Paulo, Manoel, Miro, Peco e Ivo Bello (*in memoriam*) pelo seu apoio técnico e pela sua eficiência.

Às técnicas do Centro de Microscopia Eletrônica (CME): Aline e Marinês pela preparação do microscópio eletrônico para as análises de TEM.

Às secretárias Wanda, Luiza e Lúcia, ao Waldomiro da reprografia e ao João da oficina eletrônica, por seu gentil auxílio e eficiência.

Aos colegas do grupo de Implantação Iônica (alunos de iniciação científica, mestrado e doutorado) pela agradável convivência.

*“Quando os ventos de mudança sopram, umas
pessoas levantam barreiras, outras constroem
moinhos de vento.”*

Érico Veríssimo

Sumário

Resumo	ix
Abstract	x
Introdução	1
Capítulo 1 – Nanoestruturas de silício	5
1.1 Motivação do estudo de nanoestruturas de silício	5
1.2 Propriedades ópticas do silício	7
1.3 Processos de recombinação em semicondutores	9
1.4 Confinamento quântico em nanoestruturas de silício	11
1.5 Nanocristais de silício e sua fotoluminescência	15
1.5.1 Formação dos nanocristais	15
1.5.2 Mecanismos de emissão	16
Capítulo 2 – Métodos Experimentais	18
2.1 Obtenção dos nanocristais de Si	18
2.1.1 Considerações gerais	18
2.1.2 Características das amostras	19
2.1.3 Parâmetros de implantação e tratamento térmico	21
2.1.3.1 Temperatura de implantação.....	21
2.1.3.2 Fluência de implantação.....	22
2.1.3.3 Temperatura de tratamento térmico.....	22
2.1.3.4 Tempo de tratamento térmico.....	22
2.1.3.5 Ambiente de tratamento térmico.....	22

2.2	Implantação iônica.....	23
2.2.1	Perfil de concentração dos íons implantados.....	23
2.2.2	Aspectos básicos de um acelerador de íons.....	25
2.3	Fotoluminescência (PL).....	26
2.3.1	Considerações gerais.....	26
2.3.2	Medidas de PL.....	27
2.3.3	Não-linearidades na PL.....	30
2.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	30
2.4.1	Aspectos gerais de um microscópio eletrônico de transmissão.....	31
2.4.2	Aspectos fundamentais.....	32
2.4.3	Obtenção das imagens.....	33
2.4.4	Preparação de amostras para TEM.....	35
 Capítulo 3 – Influência da densidade de potência de excitação.....		37
na fotoluminescência de nanocristais de silício		
3.1	Motivação	37
3.2	Resultados da PL em função da densidade de potência de excitação	39
3.3	Discussão dos resultados	42
3.4	Conclusões	44
 Capítulo 4 – Influência da temperatura de implantação na.....		46
fotoluminescência de nanocristais de silício		
4.1	Resultados de PL em função da temperatura de implantação.....	46
4.1.1	Intensidade dos picos de PL.....	49
4.1.2	Posição dos picos de PL.....	50
4.1.3	PL em função do tempo de tratamento térmico.....	51
4.1.4	PL em função da fluência de implantação.....	54
4.1.4.1	Tratamentos térmicos de 1 h.....	54
4.1.4.2	PL em função do tempo.....	57

4.2 Análises de TEM (propriedades estruturais)	59
4.3 Discussão dos resultados e conclusões	62
4.3.1 Efeito da temperatura de implantação	62
4.3.2 PL em função do tempo de tratamento térmico	65
4.3.3 Origem da PL	66
Capítulo 5 - Efeito do ambiente de tratamento térmico	70
5.1 Passivação com Hidrogênio	70
5.1.1 Introdução	70
5.1.2 Resultados	71
5.1.3 Discussão e conclusões	75
5.2 Tratamentos térmicos após irradiação	77
5.2.1 Introdução	77
5.2.2 Resultados	78
5.2.2.1 Tratamentos térmicos em atmosfera de N ₂	79
5.2.2.2 Tratamentos térmicos em atmosfera de Ar.....	82
5.2.3 Discussão e conclusões	84
Capítulo 6 – Conclusões gerais e perspectivas	87
Referências	92
Apêndice – Publicações referentes à tese	103

Resumo

Neste trabalho estudamos a influência da temperatura de implantação iônica nas propriedades estruturais e de luminescência de nanocristais de Si em matriz de SiO₂. Essas nanoestruturas, formadas por meio de implantação de Si em substratos de SiO₂ mantidos entre 25 e 800 °C e tratados à temperaturas ≥ 1100 °C, revelam uma intensa emissão de fotoluminescência (PL) à temperatura ambiente (RT). Os espectros de PL obtidos são compostos por duas bandas superpostas, uma na região do vermelho ($\lambda \sim 780$ nm) e outra no infravermelho próximo ($\lambda \sim 1050$ nm). Essa estrutura de PL é claramente revelada quando os espectros são medidos em regime linear de excitação (20 mW/cm²), onde temos a contribuição integral de toda a distribuição de nanopartículas. Verificamos que a temperatura de implantação, a partir de 400 °C, tem um efeito direto tanto na intensidade, quanto na posição relativa das bandas de PL. Análises de TEM revelam que amostras implantadas a quente apresentam uma distribuição de tamanhos de nanopartículas mais alargada e com diâmetros médios maiores em relação às implantadas a RT. Enquanto a banda localizada na região de λ maior segue um comportamento característico de emissão por efeitos de confinamento quântico, a emissão da banda na região de $\lambda \sim 780$ nm está associada à recombinação radiativa em estados interfaciais. De modo a investigar sistematicamente nosso sistema, realizamos um estudo do mesmo em função da fluência de implantação, temperatura e tempo de recozimento, cujos resultados mostram que a forma de linha do espectro de PL e sua intensidade são fortemente dependentes destas variáveis.

A realização de recozimentos posteriores das amostras em uma mistura padrão contendo hidrogênio intensifica consideravelmente a emissão da PL pela passivação de ligações pendentes em nanocristais que eram opticamente inativos. O aumento relativo da PL se apresentou mais significativo para a região de emissão de nanocristais maiores, tendo uma dependência com a temperatura de implantação e também com a duração do tratamento térmico subsequente à implantação. Além disso, investigamos também a influência do ambiente de recozimento na restauração da PL após um processo de pós-irradiação das amostras. Os resultados indicam que tratamentos a 900 °C em atmosfera de N₂ são mais eficientes na recuperação de ambas as bandas de PL do que em Ar. O processo de recristalização dos nanocristais ocorre em ambos ambientes de recozimento sem um crescimento adicional dos mesmos. A melhoria da PL apresentada pelas amostras tratadas em N₂ é devido a um efeito de passivação adicional, além da pura relaxação de tensões como ocorre no caso dos recozimentos em Ar.

Abstract

In this work we have studied the influence of the ion implantation temperature on the structural and luminescence properties of Si nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix. Such nanostructures, formed by means of Si implantation in SiO₂ substrates kept between 25 and 800 °C and post-annealed at temperatures ≥ 1100 °C, reveal an intense room temperature (RT) photoluminescence (PL) emission. The obtained PL spectra are composed by two superimposed bands; one peaked at the red ($\lambda \sim 780$ nm) and another one at the near infrared ($\lambda \sim 1050$ nm) region of the spectrum. This PL structure is fully revealed when the spectra are obtained in a linear regime of excitation (20 mW/cm²), where we can observe the total contribution of the whole nanoparticles distribution. We verify that the implantation temperature, in particular from 400 °C implantations, has a direct effect on the intensity as well as on the relative PL bands position. TEM analyses reveal that hot implanted samples, after annealing, present a broader nanoparticle size distribution with larger mean size diameters as compared to those obtained at RT implantation. The PL band located at the long wavelength side of the spectrum follows a behavior attributed to quantum confinement effects. On the other hand, the PL emission band peaked at $\lambda \sim 780$ nm is associated to radiative recombination in interfacial states. In order to investigate the present system we have performed a systematic study, where we changed the implantation fluence, annealing time and temperature. It is shown that all these parameters have a strong influence on the PL spectra.

Samples post-annealed in a forming gas atmosphere have their PL emission considerably intensified by the hydrogen passivation of optically inactive Si nanocrystals. The relative PL increase was more significant for the larger nanocrystals PL emission region. This effect was strongly dependent with the implantation temperature and also with the annealing time after the implantation. Moreover, we have performed a study about the annealing ambient influence on the PL recovery after an irradiation process of the samples. The results show that post-annealing carried out at 900 °C fully recovered the original PL. However, when the thermal treatment is performed in N₂ atmosphere the effect is stronger than in Ar one. The nanocrystals recrystallization process occurs in both annealing environments without an additional size increasing. The PL enhancement presented by samples annealed in N₂ is due to an additional passivation effect, further than the pure stress relaxation obtained when samples are annealed in Ar atmosphere.

Introdução

O silício tem sido o semicondutor líder na indústria microeletrônica, sendo sem dúvida, o material mais apropriado por apresentar inúmeras vantagens. Sua dominância sobre outros semicondutores está intimamente associada a suas excelentes propriedades materiais e de processamento e, também, à imensa base tecnológica que foi desenvolvida ao seu redor. É difícil encontrar um outro material que seja mais adequado para aplicações em microeletrônica capaz de substituir o Si. Entretanto, como emissor de luz, este semicondutor é extremamente ineficiente, e por esta razão não estabeleceu o mesmo nível de dominância em aplicações ópticas.

O desenvolvimento de uma tecnologia que permita integrar dispositivos ópticos e eletrônicos, de modo fácil e economicamente viável, sobre substratos de Si é algo que já vem sendo almejado há muito tempo. Um avanço neste sentido causaria um grande impacto na área de dispositivos visuais, comunicações, computação e toda uma gama de tecnologias relacionadas. O grande progresso na tecnologia da comunicação nos últimos anos resultou numa demanda crescente por funções optoeletrônicas integradas com circuitos eletrônicos. Dessa forma, seria possível acoplar as capacidades de processamento de informação da microeletrônica com as eficientes propriedades de interconexão da optoeletrônica. Para futuras aplicações em interconexões optoeletrônicas é necessário ter um material no qual a luz possa ser gerada, guiada, modulada, amplificada e detectada. Atualmente, dispositivos semicondutores emissores de luz são fabricados quase que exclusivamente de compostos semicondutores de banda direta, tal como arseneto de gálio (GaAs) ou fosfeto de índio (InP), que possuem uma eficiência óptica muito mais alta que Si.

A integração direta destes dispositivos sobre substratos de Si, além de seu alto custo, tem se mostrado bastante problemática. Uma solução alternativa para este problema seria melhorar a eficiência óptica do próprio silício, ou desenvolver um material opticamente eficiente compatível com a tecnologia desse semicondutor.

Nas duas últimas décadas uma considerável atividade de pesquisa tem sido dedicada ao estudo de diferentes métodos visando resolver a inabilidade física do Si de agir como um bom emissor de luz. Tem sido mostrado que suas propriedades de luminescência à temperatura ambiente podem ser melhoradas quando o mesmo se encontra na forma de

nanoestruturados, tais como, silício poroso [1–3], nanocristais de Si [4] e multicamadas Si/SiO₂ [5].

A origem exata da fotoluminescência (PL) em nanoestruturas de Si ainda está em debate, tendo sido atribuída a vários fatores, os quais podem ser geralmente agrupados em: (i) recombinação via efeitos de confinamento quântico de portadores nos nanocristais [6] e (ii) recombinação via estados ou defeitos radiativos de interface [7–10].

Na literatura existe um grande número de resultados relacionados ao estudo da fotoluminescência de nanocristais de Si em SiO₂, os quais são algumas vezes conflitantes. Por exemplo, já foi relatada a observação de intensa emissão de luz em filmes de SiO_x ($x \leq 2$) conforme depositados, sem qualquer recozimento [11]. Entretanto, a maioria dos experimentos realizados concorda que é necessário o tratamento térmico dos filmes a altas temperaturas ($T > 1000$ °C) de modo a observar uma PL significativa. Alguns autores também relatam que existe uma dependência do comprimento de onda do pico do espectro de fotoluminescência com a temperatura do tratamento térmico e/ou da composição dos filmes [12, 13], enquanto outros não observam nenhuma dependência [11, 14, 15]. Além disso, um outro fator que poderia interferir no entendimento do mecanismo de emissão seria causado pela excitação do sistema em regime não-linear. Quando esse regime é atingido algumas regiões do espectro de PL deixam de responder a aumentos na intensidade de excitação tendo sido alcançada a saturação na sua emissão. Como resultado as medidas de PL passam a não revelar a completa informação das propriedades de luminescência do sistema [16].

Nanoestruturas de silício podem ser produzidas por diferentes técnicas [5, 12, 17–22]. Dentre as quais, a implantação iônica vem sendo largamente utilizada devido a sua capacidade de controlar o número de íons introduzidos numa matriz com uma precisa distribuição em profundidade, além de ser compatível com a tecnologia de microeletrônica convencional.

Particularmente, com a técnica de implantação iônica, a formação de nanocristais de silício requer altas fluências de implantação (da ordem de 10^{17} Si/cm²) em uma matriz de SiO₂ e subsequente tratamento térmico a temperaturas superiores a 1000 °C. Vários parâmetros que controlam a formação dessas nanopartículas já foram estudados, destacando-se: (i) a fluência de implantação de Si; (ii) a temperatura de tratamento térmico após a implantação; (iii) a espessura da camada de óxido. Entretanto, um aspecto ainda não explorado na literatura é a implantação iônica de Si mantendo o substrato (SiO₂) em altas temperaturas. Uma investigação neste sentido pode fornecer informações relevantes com relação à formação de

nanoestruturas emissoras de luz e por consequência, possibilitar o estudo e a compreensão dos mecanismos que regem sua emissão.

No presente trabalho temos como foco a investigação da influência da temperatura de implantação nas propriedades ópticas e estruturais de nanocristais de silício. Entretanto, outros parâmetros são investigados buscando caracterizar o sistema em estudo de uma forma mais ampla e na tentativa de esclarecer os mecanismos básicos de sua luminescência. Com esta finalidade, camadas de 480 nm de óxido de silício crescidas sobre Si cristalino, foram implantadas em diferentes fluências com íons de Si, desde $0,35 \times 10^{17}$ até 4×10^{17} Si/cm², mantendo a temperatura do substrato constante durante o processo de implantação. Entretanto, as implantações foram realizadas em diferentes temperaturas, num intervalo de $25 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 800 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente à implantação, as amostras foram tratadas termicamente em diferentes intervalos de tempo ($10 \text{ min} \leq t \leq 900 \text{ min}$) e temperatura (1100, 1150 e 1200 °C), possibilitando a nucleação e crescimento dos nanocristais de Si.

Além disso, submetemos as amostras em estudo a um processo de hidrogenação (passivação) numa mistura gasosa (5 % H₂ e 95 % N₂) conhecida como *forming gas*. Com este procedimento temos por objetivo investigar e comparar a ativação de centros de luminescência opticamente inativos em amostras implantadas a quente e à temperatura ambiente. Adicionalmente, realizamos experimentos de pós-irradiação em amostras já implantadas e tratadas termicamente. Nesta etapa investigamos a influência da atmosfera de pós-recozimento na restauração da PL original das amostras irradiadas.

A caracterização estrutural das amostras em estudo, preparadas em diversas condições, foi realizada por meio de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), possibilitando a compreensão e confirmação de muitos dos resultados obtidos nas medidas de PL.

Salientamos que um estudo de fundamental importância no conhecimento de nosso sistema foi a investigação da região de linearidade de emissão espectral em função da densidade de potência de excitação utilizada. Assim, a realização das medidas de PL em regime linear de excitação nos possibilitou a percepção de resultados ainda não observados na literatura. Por outro lado, queremos destacar que este é o primeiro trabalho realizado em que se estuda a PL de nanocristais de Si em SiO₂ a partir de substratos implantados a quente.

Esta tese possui um total de 6 capítulos, sendo organizada na seguinte seqüência: no capítulo 1 são discutidos aspectos gerais de nanoestruturas de Si; no capítulo 2 são apresentadas as características das amostras em estudo, os parâmetros investigados, assim como os métodos experimentais utilizados na preparação e caracterização das amostras; no capítulo 3 é apresentado o trabalho relativo ao estudo da PL de nosso sistema em função da

densidade de potência empregada; posteriormente, no capítulo 4 são expostos os principais resultados referentes ao estudo da fotoluminescência de nanocristais de silício em função da temperatura de implantação, excesso de Si implantado, temperatura e tempo de tratamento térmico e, no capítulo 5, é investigado o resultado da passivação das amostras, bem como, o efeito do ambiente de tratamento térmico na restauração da PL após um processo de pós-irradiação. Em cada um dos capítulos 3, 4 e 5, após a apresentação dos resultados existe uma seção de discussão e conclusão dos mesmos. Finalizando, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões gerais e perspectivas deste trabalho.

O estudo desenvolvido nesta tese sobre a fotoluminescência de nanocristais de Si em matriz de SiO₂ tem um particular interesse tanto do ponto de vista de física básica, como também de alguma possibilidade para futura aplicação tecnológica.

Capítulo 1

Nanoestruturas de silício

Neste capítulo apresentamos alguns aspectos gerais de nanoestruturas de Si, iniciando pela motivação principal de seu estudo. Além da importância tecnológica do Si para a atual indústria microeletrônica, pesquisas em nanoestruturados de Si têm mostrado que este pode ser um potencial candidato para aplicações em optoeletrônica e fotônica. Em seqüência apresentamos as propriedades ópticas fundamentais que justificam o Si ter sido considerado por muito tempo como inadequado para tais aplicações. Na seção seguinte tratamos dos principais processos de recombinação em semicondutores. Posteriormente abordamos aspectos de confinamento quântico dos portadores, responsável pela melhoria da eficiência quântica para a luminescência em Si. Na última seção versamos sobre um assunto amplamente debatido na literatura que está relacionado aos mecanismos que regem a fotoluminescência em nanocristais de silício.

1.1 Motivação do estudo de nanoestruturas de silício

O sucesso atual da indústria microeletrônica tem sua base fundamentada sobre o silício. As inúmeras vantagens que este material apresenta, começando pela sua abundância natural aliado à possibilidade de ser altamente purificado, assim como suas excelentes propriedades mecânicas, químicas e elétricas, viabilizam fortemente seu emprego no processamento de dispositivos. Além disso, seu óxido natural, SiO_2 , tem a capacidade de passivar efetivamente a sua superfície, sendo um ótimo isolante e uma excelente barreira de difusão, além de ser altamente seletivo a ataques químicos em relação ao silício.

A integração do silício em escala ultralarga (*ultra large scale integration* –ULSI) é a base da microeletrônica e conduz o crescimento exponencial na potência e velocidade de microprocessadores (Lei de Moore [23]), sustentando o setor da tecnologia da informação.

Entretanto, nos últimos anos tem surgido uma preocupação no que se refere à continuidade do sucesso da indústria microeletrônica, com relação a aspectos fundamentais e de processamento. Um dos problemas fundamentais em questão é o chamado problema de interconexão que tende a impor um limite para a velocidade de operação de dispositivos microeletrônicos [24]. Ou seja, elétrons se movem entre transistores por meio de interconexão metálica e isto leva um tempo ínfimo, mas finito. Conforme as dimensões dos transistores forem diminuindo os elétrons gastarão mais e mais tempo se movendo ao redor do chip do que fazendo algo funcionalmente útil. Uma possível solução para isto e para os problemas associados com o aumento da complexidade da arquitetura de interconexões seria a utilização de interconexão óptica [25]. Devido ao grande investimento e base de conhecimento na tecnologia convencional do silício, qualquer ação no sentido de se por em prática o uso de interconexões ópticas precisa ser intimamente compatível com a tecnologia convencional. Em função da compatibilidade do silício com a indústria microeletrônica, uma solução excelente seria tê-lo também como emissor óptico. Esta é uma das principais motivações por trás das aplicações do Si em optoeletrônica. Uma outra motivação está na indústria das comunicações, pois a maioria dos componentes empregados correntemente em sistemas de comunicação são fortemente baseados em outras tecnologias. Atualmente, semicondutores de banda direta, em particular aqueles baseados em materiais do grupo III-V da tabela periódica, fornecem a tecnologia de emissão de luz que suporta sistemas de comunicação óptica e discos ópticos de armazenamento de dados para computadores, áudio, e sistemas de vídeo. Isto ocorre devido ao fato do silício ser um pobre emissor de luz. Hibridizar elementos do grupo III-V com a tecnologia convencional do silício parece ser uma boa possibilidade, no caso de não se ter um emissor de luz baseado no próprio silício. Entretanto, aplicar sistemas hibridizados a circuitos integrados de Si é tecnicamente difícil e envolve um considerável aumento na complexidade e custo de produção. A solução ideal, sem dúvida, seria que o próprio silício funcionasse como emissor de luz. Esta é razão pelo intenso interesse e atividades de pesquisa nos últimos 15 anos buscando diferentes estratégias para contornar essa inabilidade física do silício.

Atualmente, já é possível obter emissão de luz em Si a temperatura ambiente quando o mesmo está na forma de nanoestruturados [1-5], ou quando impurezas ativas selecionadas (tal como érbio [26]) e/ou novas fases (tal como dissilicetos de ferro [27]) são inseridas na rede cristalina do silício. Desse modo, nanoestruturados de Si, tal como silício poroso [1-3], nanocristais de silício [4], multicamadas Si/isolante/Si [5], nanopilares de Si [28], têm sido ativamente investigados na tentativa de melhorar as propriedades de emissão de luz deste material.

Na próxima seção descrevemos as propriedades ópticas que explicam a ineficiência deste semiconductor como emissor de luz.

1.2. Propriedades ópticas do silício

É importante entender porque o silício tem uma eficiência óptica tão baixa, sendo considerado por muito tempo inadequado para aplicações em optoeletrônica e fotônica. O diagrama de bandas do silício está ilustrado em sua forma padrão na figura 1.1, juntamente com a primeira zona de Brillouin de sua estrutura de rede (tipo diamante).

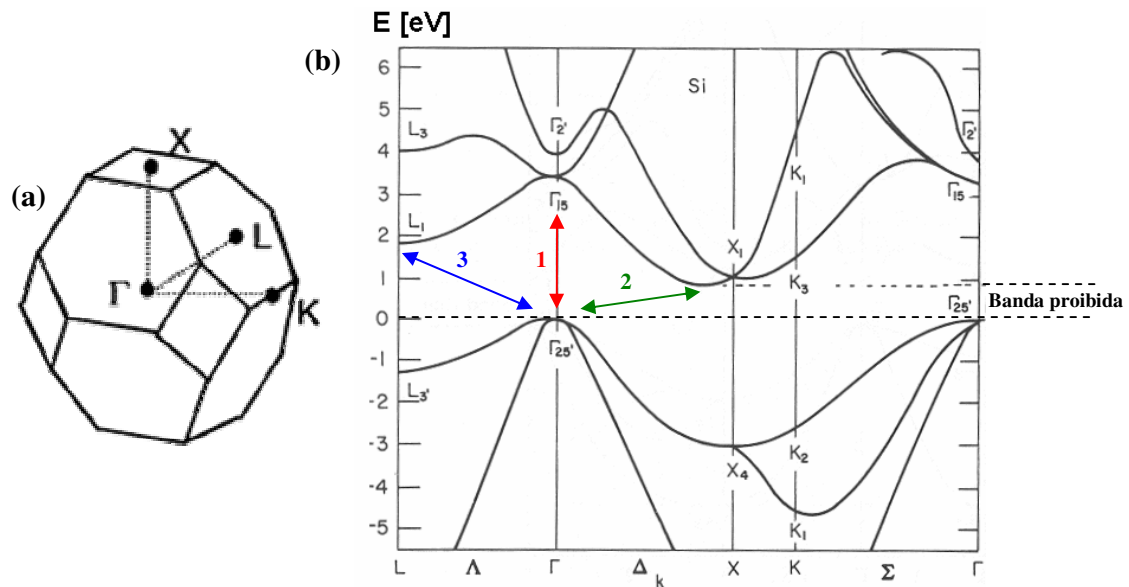


Figura 1.1: (a) Primeira zona de Brillouin para uma rede tipo diamante. (b) Diagrama padrão ilustrando a estrutura de bandas para o silício. O ponto de intersecção com a direção [100] é chamado X; K com a direção [110]; e L com a direção [111]. As setas numeradas em (b) indicam: transição direta (1), em $\Gamma_{25'} - \Gamma_{15}$ e transições indiretas (2 e 3), $\Gamma - X$ e $\Gamma - L$, respectivamente.

A estrutura de bandas, conforme ilustrado na figura 1.1, contém um número imenso de informações, mas o que queremos salientar no momento se refere à largura da banda proibida do silício que é de $\sim 1,12$ eV a 300 K e que o silício é um semiconductor de banda indireta, pois o máximo da banda de valência (em Γ) não coincide verticalmente com o mínimo da banda de condução (à esquerda de X) – veja a seta (2) indicada na figura 1.1.

A emissão de luz em um semiconductor envolve a excitação de um elétron da banda de valência preenchida à banda de condução vazia e subsequente recombinação do elétron com um estado vazio (ou lacuna) ao voltar à banda de valência. O processo de recombinação do

par elétron-lacuna (e-h) pode se dar de forma radiativa ou não-radiativa. Na recombinação radiativa energia é liberada como um fóton. A figura 1.2 ilustra de forma esquemática a recombinação radiativa em semicondutores de banda direta e indireta. Nesta ilustração, temos o diagrama de bandas de energia em função de k , onde, $\hbar k$ refere-se ao “*momentum* cristalino¹” do elétron. Em geral, o processo de recombinação deve conservar tanto a energia quanto o *momentum* cristalino. Este requisito é análogo à simultânea conservação de energia e *momentum* em uma interação clássica de dois corpos. Se elétron e lacuna estiverem localizados na mesma zona de Brillouin (mesmo valor de k), a taxa de recombinação radiativa através da banda proibida será grande e o tempo de vida radiativo τ_{rad} será curto (na faixa de nanosegundos) [29].

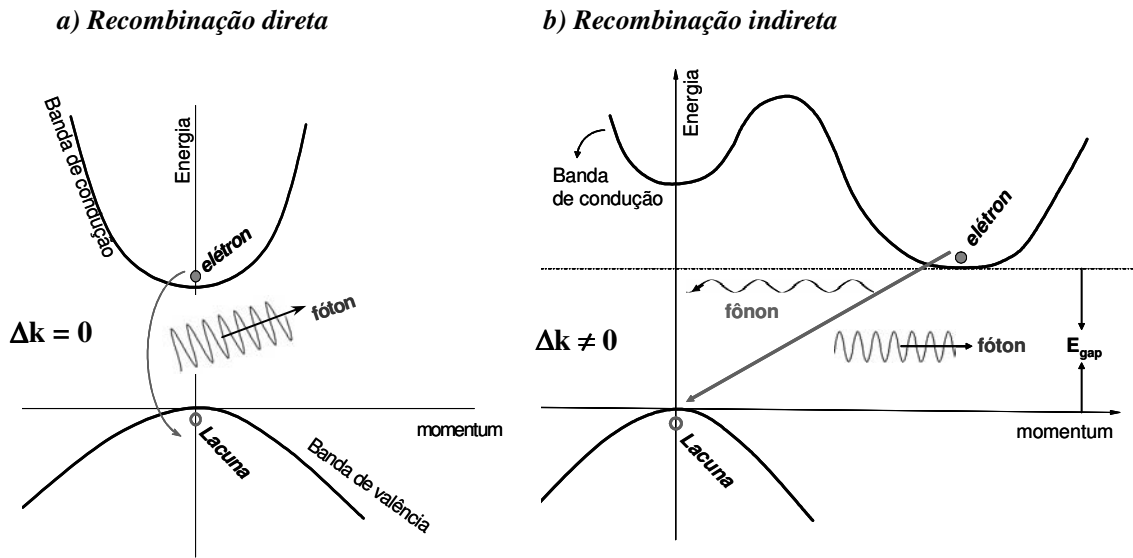


Figura 1.2: Ilustração esquemática dos processos de recombinação radiativa em semicondutores de banda: (a) direta e (b) indireta.

Em função do *momentum* de um fóton ser muito pequeno, a emissão de um fóton como resultado da recombinação de um par elétron-lacuna conserva k . Deste modo, processos ópticos em semicondutores de banda direta tendem a ser razoavelmente intensos. Este é o caso de semicondutores do grupo III-V e II-VI da tabela periódica, dos quais diodos emissores de luz (*light emission diodes* – LEDs) comerciais e lasers são feitos atualmente.

Por outro lado, em semicondutores de banda indireta, onde o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência ocorrem em pontos diferentes no espaço k , o

¹ *Momentum* cristalino é o análogo do *momentum* clássico em uma rede periódica.

momentum cristalino não pode ser conservado unicamente através de emissão ou absorção de fótons. Neste caso, para que Δk seja nulo, simultaneamente à emissão de um fóton é necessário que ocorra a emissão ou absorção de uma outra partícula, tal como um fônon (uma vibração da rede cristalina) [30]. Dentre o amplo espectro de fônons disponíveis, somente alguns serão mais efetivos em fornecer a variação de *momentum* necessária. Os modos de fônons relevantes incluem fônons ópticos transversais (TO, $E_{TO} \sim 56$ meV), fônons ópticos longitudinais (LO, $E_{LO} \sim 53,5$ meV) e fônons acústicos transversais (TA, $E_{TA} \sim 18,7$ meV). Além disso, existe uma certa probabilidade para tal interação, o que faz deste, um processo ineficiente. Este é um processo de segunda ordem e, portanto, muito menos provável do que as recombinações ópticas diretas, fazendo com que o tempo de vida radiativo seja mais longo, tipicamente da ordem de milisegundos.

A capacidade de um material emitir luz é geralmente quantificada pela eficiência quântica interna (η_{int}) que é a relação entre a probabilidade de que um par e-h excitado se recombinem radiativamente (η_{rad}) e a probabilidade total de recombinação do par e-h, seja radiativa ou não-radiativamente ($\eta_{rad} + \eta_{nãorad}$).

As eficiências típicas para o silício à temperatura ambiente têm sido muito menores que 0,001 %, enquanto que para LEDs baseados em GaAs rotineiramente se chega a 10 % e até 30 % em casos especiais. Conseqüentemente, isto leva à crença de que a obtenção de uma fonte de luz eficiente baseada em silício poderia não ser possível. Entretanto, principalmente através de inovações em ciências dos materiais, esta dificuldade tem sido contornada e a eficiência da fotoluminescência de elementos baseados em Si pode se aproximar dos 100% [4, 31], não ainda com LEDs, mas no mínimo sob experimentos controlados de laboratório.

1.3 Processos de recombinação em semicondutores

A probabilidade de recombinação de um par elétron-lacuna (e-h) com emissão de um fóton depende da competição entre processos radiativos e não-radiativos. Os únicos parâmetros mensuráveis são a eficiência da emissão, o tempo de vida dos portadores, e a cinética do processo de recombinação em resposta a um aumento na temperatura ou na concentração de portadores. Recombinação não-radiativa inclui processos extrínsecos tal como recombinação através de defeitos e impurezas do *bulk* e/ou ligações pendentes de superfície e fenômenos intrínsecos tal como emissão de elétrons Auger [32].

Uma grande variedade de processos Auger pode ocorrer, dependendo da natureza das possíveis transições e da concentração de portadores. Já no processo de recombinação de superfície, esta se comporta como uma forte perturbação da rede cristalina, criando muitas ligações pendentes (*dangling bonds*) as quais podem absorver impurezas da vizinhança. Portanto, altas concentrações de níveis profundos (níveis no centro da banda proibida) e rasos (próximo das bordas da banda proibida) podem ocorrer e agir como centros de recombinação. Defeitos e impurezas destroem a simetria translacional do silício cristalino, introduzindo no interior da banda proibida níveis profundos que agem como centros de aprisionamento para elétrons e lacunas. Estes níveis representam centros eficazes de recombinação não-radiativa para os portadores de carga. A energia da recombinação de elétrons e lacunas capturados por estes centros é liberada na emissão de um ou mais fônons.

Em função de sua rapidez, estes processos podem suprimir a recombinação radiativa muito mais facilmente em Si que em GaAs, por exemplo. O único modo de obter boas eficiências em luminescência em Si convencional é utilizar material de altíssima pureza, passivar sua interface com o *bulk* com grande cuidado ou isolá-la eletricamente do mesmo, e manter a densidade de e-h baixa o suficiente para minimizar a recombinação Auger [33, 34]. LEDs feitos usando este método alcançaram eficiências em potência da ordem de 1 % [34]. Entretanto, seu amplo uso parece improvável, pois Si de alta pureza tem custo elevado e a luminosidade destes LEDs, os quais são restritos às baixas densidades de injeção de portadores, é baixa.

Métodos para melhorar a emissão de luz em Si podem ser agrupados em duas categorias [35]: i) através da supressão dos meios de recombinação não-radiativa ou ii) da melhoria na taxa de recombinação radiativa. O uso de pontos quânticos (*quantum dots* – QDs) satisfaz ambos critérios e desta forma é provavelmente o caminho mais promissor para atingir alta eficiência em luminescência para o desenvolvimento de LEDs práticos e até mesmo lasers. É interessante salientar que este método de trabalhar com nanoestruturas de silício foi pioneiramente proposto por L.T. Canham em 1990 [1]. Ele mostrou que quando Si sofre um ataque eletroquímico parcial em solução de HF (ácido fluorídrico), a estrutura do material resultante (chamado Si poroso) é constituída por pequenos nanocristais ou nanofios mostrando, à temperatura ambiente, uma intensa luminescência na faixa do vermelho.

Em primeiro lugar, a localização espacial do par elétron-lacuna no espaço real, em um ponto quântico (tamanho reduzido), leva a uma expansão de suas funções de onda no espaço de *momentum*, aumentando, portanto, a superposição das mesmas na zona de Brillouin [36]. Deste modo, a taxa de recombinação radiativa pode aumentar por ordens de magnitude,

trazendo o tempo de vida radiativo para o domínio de micro ou até mesmo nanosegundo [35], tornando-se comparável aos semicondutores do grupo III-V. Para pontos extremamente pequenos (< 2 nm), a recombinação direta sem a participação de fônons pode até mesmo ser favorecida sobre a assistida por fônons [37]. Em segundo lugar, pontos quânticos contêm um número reduzido de átomos (de <100 para nanopartículas de ~ 1 nm de diâmetro a <1000 para pontos de ~ 3 nm). Imperfeições cristalográficas tal como defeitos pontuais ou mesmo discordâncias, que produzem recombinação não-radiativa, são improváveis de sobreviver dentro de pontos quânticos já que tendem a se mover à superfície dos mesmos, onde são eliminados via reconstrução da superfície.

O efeito do confinamento quântico de portadores será abordado em maiores detalhes na próxima seção.

1.4 Confinamento quântico em nanoestruturas de silício

Em semicondutores de banda indireta transições ópticas são permitidas somente se fônons são absorvidos ou emitidos de modo a conservar o *momentum* cristalino. O confinamento espacial de elétrons e lacunas dentro de um nanocristal resulta em uma expansão de suas funções de onda no espaço k , devido ao princípio da Incerteza de Heisenberg, permitindo assim transições ópticas nas quais fônons não são envolvidos. Investigações estruturais mostram que nanoestruturas de Si preservam a estrutura de rede tipo diamante do Si *bulk* e que embora passem a apresentar alta intensidade em fotoluminescência (PL), ainda se comportam como semicondutores de banda indireta [37].

O processo de absorção em um típico experimento de PL ocorre no núcleo do nanocristal e, como uma transição fundamental da banda de valência à banda de condução, sua energia é modulada por efeitos de confinamento quântico. Conforme o tamanho da nanopartícula é reduzido, ocorre um aumento na abertura da banda proibida, ou seja, o nível mínimo de energia de elétrons e lacunas se eleva, o que dá origem a um deslocamento no pico do espectro de PL para energias mais altas (*blueshift*) e, portanto, comprimentos de onda menores. Isto é atualmente um fato inquestionável para nanoestruturas de Si, sendo atribuído a efeitos de confinamento quântico dos portadores no poço de potencial tridimensional do nanocristal (as superfícies de um nanocristal, por exemplo) [1, 14, 38, 39]. Além do aumento

na largura da banda proibida, também ocorre uma discretização dos estados de energia às bordas de banda. A figura 1.3 ilustra esquematicamente este processo de forma qualitativa.

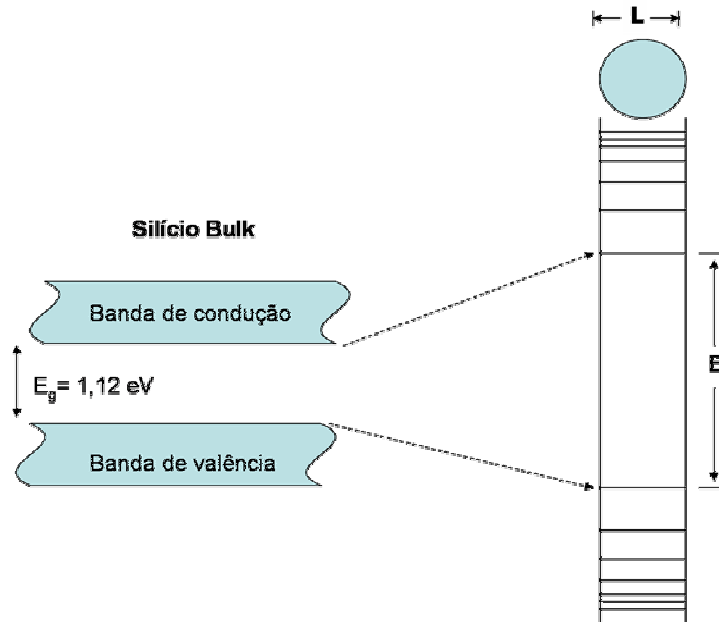


Figura 1.3: Ilustração mostrando o aumento da largura da banda proibida e quantização dos níveis energéticos em consequência de uma redução nas dimensões, a partir do silício *bulk* a um nanocristal de diâmetro L.

De um ponto de vista teórico, a determinação da energia real de confinamento (diferença de energia entre o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência) de um nanocristal de silício depende do método utilizado, e muitos fatores de correção, tal como a energia de interação eletrostática entre elétron e lacuna formando o éxciton ($\sim 1/L$), onde L se refere às dimensões da nanopartícula, a energia de interação de troca ente eles ($\sim 1/L^3$), a interação spin-órbita, e assim por diante [40]. Entretanto, todos estes métodos concordam razoavelmente bem em suas previsões com relação ao comportamento geral da energia de confinamento em função do tamanho do nanocristal [38, 40–51]. Esta afirmação pode ser melhor concebida através da figura 1.4 onde são mostradas várias curvas comparando resultados teóricos e experimentais coletados de referências encontrados na literatura [38, 42, 47, 50, 52–61].

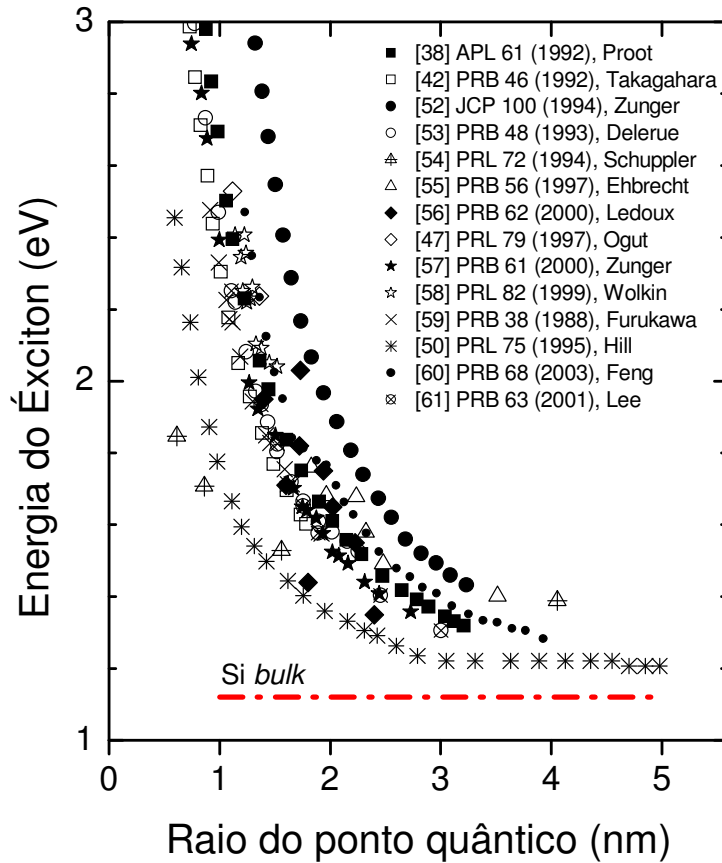


Figura 1.4: Vários resultados encontrados na literatura para a energia de confinamento do éxciton ².

Atualmente, o método de aproximação da massa efetiva (*effective mass approximation-EMA*) é um dos mais utilizados na determinação da estrutura eletrônica de pontos quânticos de Si devido a sua efetividade no tratamento de sistemas com muitos elétrons [51]. Um modo simplificado, então, de calcular as propriedades eletrônicas de nanopartículas de Si consiste em resolver a equação de Schrödinger tridimensional independente do tempo para um elétron em um poço de potencial quadrado infinito:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} \left[\mathbf{M}^{-1} \vec{\nabla} \Psi_n(\vec{r}) \right] + V(\vec{r}) \Psi_n(\vec{r}) = E_n \Psi_n(\vec{r}) \quad (1.1)$$

Nesta equação, $V(\vec{r})$ é o potencial de confinamento e \mathbf{M} é o tensor massa efetiva do elétron. Assumindo $V(\vec{r})$ nulo no interior do poço e infinito fora dele (essa é uma aproximação

² Figura adaptada de um original gentilmente cedido por Jeanlex Soares de Sousa (Pesquisador no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará – Física de materiais e dispositivos semicondutores – sistemas de baixa dimensionalidade).

razoável no caso de nanocristais de silício imersos numa matriz de SiO₂, onde a largura da banda proibida é cerca de 8 eV), temos então, para um poço de largura L, $\Psi(0)=\Psi(L)=0$. Dessa forma, obtemos a seguinte solução para as autofunções de energia:

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z} = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \text{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \text{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \text{sen}\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right) \quad (1.2)$$

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2M} \left[\left(\frac{n_x}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z}\right)^2 \right] \quad (1.3)$$

com $n_i = 1, 2, 3, \dots$

Maiores detalhes com relação à obtenção das equações 1.2 e 1.3 podem ser encontrados na referência [62]. A equação 1.3 fornece o acréscimo de energia do elétron a partir da energia da base da banda de condução do material *bulk*, ou seja, está relacionada à abertura da banda proibida devido ao confinamento espacial.

Um outro efeito produzido pelo confinamento quântico de portadores é o aumento da probabilidade associada a uma transição óptica. De fato, devido à redução de tamanho, a simetria translacional do sistema não é mais satisfeita e, como consequência, o momento cristalino não é mais um bom número quântico (regras de seleção são relaxadas para as transições eletrônicas em nanocristais). Ou seja, a probabilidade de uma transição vertical direta, banda a banda, não assistida por fônons, é aumentada [63].

Além disso, conforme o número de dimensões envolvidas no confinamento aumenta, a densidade de estados torna-se cada vez mais próxima daquela de um único átomo. Devido ao confinamento quântico nas diferentes direções existe uma mudança na função de onda que descreve o comportamento de elétrons e lacunas, e consequentemente também na densidade de estados, $g(E)$, que muda em função da energia E da partícula. Quando se passa de um sistema tridimensional 3-D (silício *bulk*) a um sistema zero-dimensional 0-D (pontos quânticos), a densidade de estados tende a se tornar similar a uma função delta de Dirac, produzindo deste modo, um aumento na probabilidade de um fóton ser emitido em um processo de recombinação do éxciton. Conforme ilustrado na figura 1.5 a densidade de

estados em sistemas de dimensionalidade 3-, 2- e 1-D tem uma dependência funcional com a energia respectivamente a $E^{1/2}$, E^0 e $E^{-1/2}$ [64].

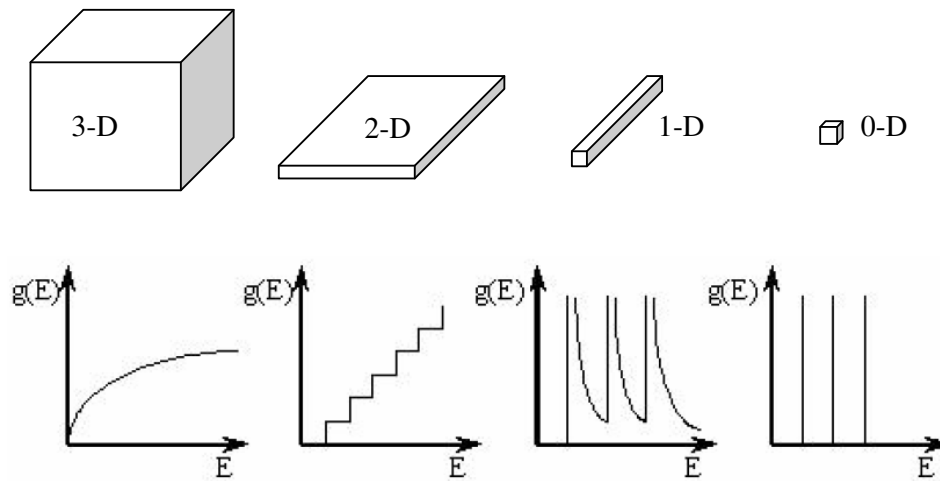


Figura 1.5: Densidade eletrônica de estados em semicondutores com 3, 2, 1 e 0 graus de liberdade para a propagação do elétron. Sistemas 2-, 1- e 0-D, são normalmente referidos como poços, fios e pontos quânticos, respectivamente.

A probabilidade total de uma transição radiativa por unidade de tempo pode ser expressa como o produto da intensidade do oscilador pela densidade de estados envolvidos na transição. Tem sido mostrado que a intensidade relativa das transições (*oscillator strength*) cresce exponencialmente quando o número de átomos de silício presentes nos nanocristais decresce [65], levando assim a um aumento da probabilidade total de recombinação radiativa. Ou seja, embora a densidade de estados diminua com a redução das dimensões, o aumento do *oscillator strength* domina, resultando num crescimento da seção de choque de absorção de um fóton pelo nanocristal [66].

1.5 Nanocristais de silício e sua fotoluminescência

1.5.1 Formação dos nanocristais

Iniciando com um óxido rico em Si, o qual pode ser obtido por deposição, *sputtering* ou implantação iônica, evaporação, etc., a separação parcial de fase (silício cristalino/óxido amorfo) é induzida através de tratamento térmico a altas temperaturas (> 1000 °C). A duração do tratamento térmico, a temperatura em que este é realizado e o conteúdo inicial de Si em

excesso determinam o tamanho final das nanopartículas, a dispersão em tamanho, que pode ser significativa, bem como sua natureza cristalina.

É importante salientar que tanto o tamanho médio quanto a densidade das nanopartículas formadas após o processo de tratamento térmico aumentam com a quantidade de excesso de Si presente no filme implantado. Isto está de acordo com um modelo proposto por Nesbit [67], onde a formação dos nanocristais de Si é imaginada em termos de uma nucleação inicial de pequenos clusters dentro da matriz, seguido por um processo de *Ostwald ripening*, o qual determina o crescimento de nanopartículas maiores às custas das menores. De acordo com este modelo, para uma temperatura e tempo de recozimento fixos, o diâmetro médio das nanopartículas depende somente da quantidade total de Si em excesso no matriz de SiO₂.

A dispersão em tamanho é comumente atribuída como sendo a fonte do alargamento da forma de linha da emissão, que é típica em espectros de PL de nanocristais de Si obtidos à temperatura ambiente. Porém, tanto métodos de deposição de nanopartículas seletivos em tamanho [68], quanto experimentos de luminescência em nanocristais de tamanho uniforme demonstram que a maior parte do alargamento da PL é de natureza intrínseca [31].

1.5.2 Mecanismos de emissão

Em relação ao amplamente debatido mecanismo de fotoluminescência de nanoestruturas de Si; embora ainda esteja em aberto, um consenso recente é que tanto confinamento quântico quanto recombinação em estados de interface desempenham papéis importantes [69]. Parece ser bem estabelecido que a posição do pico de PL varia com o tamanho das nanoestruturas de Si no esquema de confinamento quântico, enquanto que a emissão de estados de interface é considerada ser geralmente insensível ao tamanho das mesmas [70,71]. Nanocristais de Si bem caracterizados [70] e poços quânticos bidimensionais [71] fornecem evidências experimentais de que tanto centros emissores no núcleo quanto na interface dos mesmos, contribuem para a PL na região do vermelho e infravermelho pela variação do tamanho médio dos nanocristais de Si ou da espessura de multicamadas de Si. Todavia, ainda é uma tarefa muito difícil separar efeitos interfaciais de efeitos de confinamento quântico na emissão radiativa de sistemas de materiais (matrizes de óxido ricas em Si) complexamente estruturados em função da falta de um controle efetivo tanto do tamanho, quanto da distribuição de tamanho dos nanocristais, que é alargada.

Com relação ao efeito de estados de interface como uma função do tamanho dos nanocristais de Si, também existem conclusões controversas. Na referência [58] é considerado que o efeito de confinamento quântico domina em NCs com tamanhos maiores, enquanto que para nanocristais com tamanhos menores o efeito de estados de interface desempenha um papel importante. Em oposição, na referência [72] é relatado que existe um tamanho crítico para os nanocristais, abaixo do qual o efeito de confinamento quântico domina, e acima do qual efeitos de estados de interface prevalecem. A grande variedade de processos de síntese poderia ser a razão de diferentes explicações sobre a origem da luminescência de nanocristais de silício [73]. O primeiro caso é suportado por observações em pontos quânticos de Si poroso após exposição a oxigênio [58] e passivação controlada de nanocristais isolados [74]. Entretanto, existem poucos resultados experimentais para suportar o modelo relatado na referência [72].

Os maiores desacordos entre teoria e experimento são encontrados principalmente no limite de pequenos nanocristais quando a proporção superfície/volume torna-se grande, e estados eletrônicos interfaciais parecem dominar os processos ópticos, fazendo o *gap* óptico de nanocristais escalar com o tamanho dos mesmos, diferentemente do comportamento L^{-2} predito pelas teorias mais comuns como a teoria de massa efetiva e métodos k.p [75].

De qualquer forma, a correlação entre efeitos de confinamento quântico e estados de interface é um assunto em ativa discussão na literatura. Possivelmente ligações químicas sejam quebradas na interface Si/SiO₂ para reduzir tensões, formando assim ligações pendentes [76]. Uma única ligação pendente em um nanocristal de Si é suficiente para suprimir a emissão de luz do mesmo como um resultado da grande seção de choque deste defeito [77] para a captura do par e-h (um defeito por QD corresponde a uma concentração de $\sim 10^{20}$ cm⁻³ defeitos no Si *bulk*). A grande proporção superfície/volume em um ponto quântico (até 50% dos átomos podem estar na ou próximo à superfície) requer que a superfície seja bem passivada. Neste aspecto, SiO₂ é a matriz ideal para nanocristais de Si já que pode passar uma grande fração de ligações pendentes que causam extinção não-radiativa [78]. Entretanto, o tratamento térmico em *forming gas* padrão (mistura constituída por 95% de nitrogênio e 5% de hidrogênio) produz um efeito de passivação adicional sobre os defeitos não-radiativos na interface Si/SiO₂. Átomos de hidrogênio têm facilidade de se ligar quimicamente fechando as ligações pendentes que agem como centros de recombinação não-radiativa, obtendo, conseqüentemente, um aumento significativo na eficiência da luminescência de nanoestruturas de Si [78–80].

Capítulo 2

Métodos Experimentais

A finalidade deste capítulo é apresentar as características das amostras em estudo, os parâmetros investigados, assim como os métodos experimentais utilizados em sua preparação e caracterização. Na primeira seção tratamos da obtenção dos nanocristais de Si, onde são citados os principais métodos empregados atualmente, dando-se ênfase à implantação iônica, que foi a técnica utilizada neste trabalho. Ainda nesta seção são apresentadas as características das amostras obtidas por esta técnica, bem como as variáveis experimentais em estudo. As seções posteriores apresentam os conceitos fundamentais e detalhes básicos das técnicas e aparatos experimentais empregados neste trabalho (Implantação iônica, Fotoluminescência e Microscopia eletrônica de transmissão).

2.1 Obtenção dos nanocristais de Si

2.1.1 Considerações gerais

Nanoestruturas de silício podem ser produzidas por uma variedade de métodos, incluindo técnicas como implantação iônica [17-19], deposição por laser (*laser ablation*) [20], evaporação de fases gasosas (*chemical vapor deposition – CVD*, *plasma enhanced chemical vapor deposition – PECVD*) [12, 21], deposição por *sputtering* [22] e epitaxia molecular por feixe de íons (*molecular beam epitaxy – MBE*) [5]. Estes métodos geralmente residem na formação de um filme subestequiométrico de SiO_x ($x < 2$), ou na supersaturação de uma matriz de óxido de silício (SiO_2) com excesso de átomos de Si, seguido de um posterior tratamento térmico a alta temperatura para precipitar o excesso de Si em nanocristais. A escolha de filmes de SiO_2 como matriz para os nanocristais de Si é bastante conveniente uma vez que este é um excelente material para aplicações em dispositivos devido a sua resistência

mecânica, boa capacidade de passivar superfícies e produzir boas interfaces que agem como uma efetiva barreira de difusão.

Dentre estas técnicas, a implantação iônica apresenta vantagens por introduzir o excesso de silício na matriz de forma limpa e controlada, numa distribuição em profundidade precisa. Além disso, constitui um grupo de técnicas compatíveis com ULSI (*ultra large scale integration*), o que facilita o emprego destas estruturas em dispositivos que utilizam tecnologia microeletrônica convencional. Particularmente com esta técnica, a formação de nanocristais de silício em uma matriz de SiO₂ requer altas fluências de implantação de Si ($\sim 10^{17}$ at/cm²) e subsequente tratamento térmico com temperaturas superiores a 1000 °C.

2.1.2 Características das amostras

As amostras em estudo neste trabalho têm como ponto de partida uma matriz de SiO₂ de 480 nm de espessura, crescida termicamente sobre substratos de Si (100) por oxidação úmida a 1000 °C. O excesso de Si necessário à formação dos nanocristais foi obtido por meio de implantação de íons de Si⁺ a 170 keV. Esta energia foi escolhida de forma tal que o perfil (tipicamente gaussiano) do Si implantado tivesse um pico de concentração situado a aproximadamente 240 nm a partir da superfície da amostra, ou seja, no centro da camada amorfa de SiO₂, conforme ilustrado na figura 2.1.

As implantações foram realizadas em vácuo melhor que 10⁻⁶ Torr utilizando o acelerador de íons tipo Tandetron de 3 MV da UFRGS. Na seção 2.2 serão apresentados alguns conceitos básicos relativos à técnica de implantação iônica, bem como as principais características do tipo de acelerador utilizado.

Embora esta técnica forneça um controle preciso da distribuição em profundidade do excesso de Si implantado por meio da escolha da energia e fluência de implantação, a natureza estocástica do processo de freamento dos íons na matéria resulta em uma distribuição de Si aproximadamente gaussiana. Isto origina em consequência, uma distribuição em tamanhos nos nanocristais de Si na matriz, conforme ilustra o histograma da figura 2.2, obtido de uma amostra analisada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Este aspecto resulta em decorrência da nucleação e crescimento dos nanocristais ser dependente do grau de supersaturação local. O tamanho médio das nanopartículas é, portanto, dependente da profundidade na matriz, com nanocristais menores sendo formados nas caudas de concentração – veja a figura 2.3. Contudo, este método de síntese nos fornece um modo

simples e flexível de produzir nanocristais de silício, sendo bastante apropriado para a investigação experimental dos mesmos, bem como de suas propriedades.

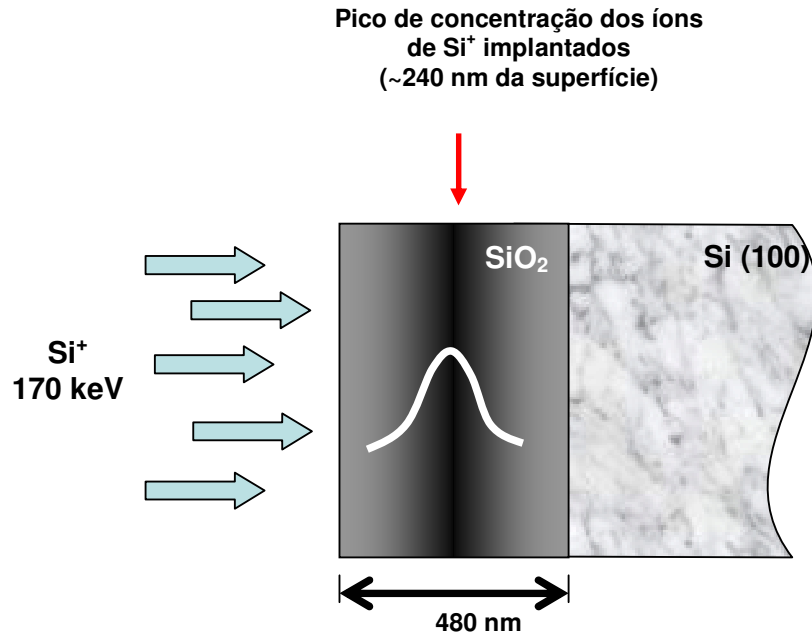


Figura 2.1: Ilustração do perfil da amostra e alcance projetado dos íons implantados.

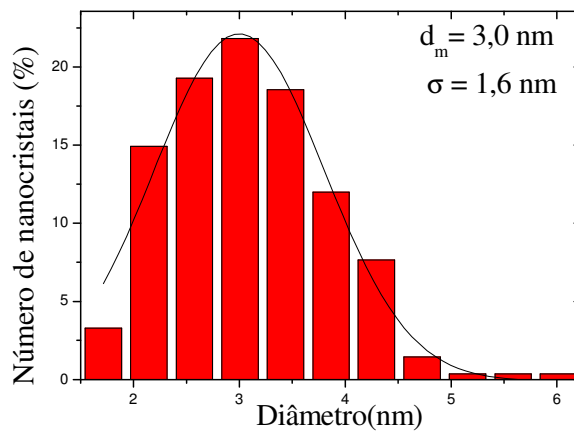


Figura 2.2: Distribuição típica de tamanhos de nanocristais de Si obtida por TEM de uma amostra implantada à temperatura ambiente com uma fluência de $1 \times 10^{17} \text{ Si/cm}^2$ e tratada termicamente a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h.

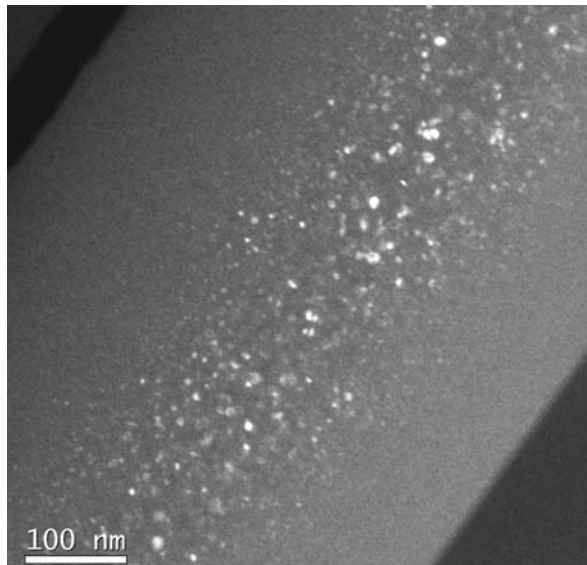


Figura 2.3: Micrografia obtida por TEM de uma amostra implantada com uma fluência de 3×10^{17} Si/cm^2 à temperatura ambiente e tratada a $1150\text{ }^\circ\text{C}$.

2.1.3 Parâmetros de implantação e tratamento térmico

Neste estudo variamos uma série de parâmetros, dentre eles, temperatura de implantação, temperatura e tempo de tratamento térmico e fluência de implantação, os quais descreveremos a seguir.

2.1.3.1 Temperatura de implantação

A influência da temperatura de implantação na formação de nanocristais de Si em matriz de SiO_2 , bem como seu efeito no comportamento da PL, é uma característica original do presente trabalho, visto a ausência de trabalhos prévios neste sentido. O estudo da influência da temperatura de implantação foi realizado em um amplo intervalo de temperaturas, desde $25\text{ }^\circ\text{C}$ até $800\text{ }^\circ\text{C}$.

2.1.3.2 Fluência de implantação

O estudo do efeito da fluência de implantação foi realizado num intervalo desde $0,35 \times 10^{17}$ Si/cm² até 4×10^{17} Si/cm², produzindo um excesso de Si na matriz de SiO₂ com um pico de concentração, respectivamente, de aproximadamente 3,5 at% a 40 at%.

2.1.3.3 Temperatura de tratamento térmico

Posteriormente à etapa de implantação iônica as amostras foram tratadas termicamente em ambiente de nitrogênio (~1 atm) em um tubo horizontal de quartzo de um forno convencional do laboratório do grupo de microeletrônica da UFRGS.

Efetuamos tratamentos térmicos de 1 (uma) hora a 1100, 1150 e 1200 °C com a finalidade de nuclear e crescer os nanocristais de Si. A temperaturas inferiores, tanto os resultados de PL quanto de TEM indicam que não ocorre a formação dos mesmos.

2.1.3.4 Tempo de tratamento térmico

Além do estudo em função da temperatura de tratamento térmico, realizamos um estudo em função do tempo de recozimento, desde 10 min até 15 h, nas amostras implantadas em diferentes fluências e tratadas a 1150 °C.

2.1.3.5 Ambiente de tratamento térmico

No mesmo conjunto de amostras estudadas em função do tempo de tratamento térmico também realizamos um estudo sobre passivação com hidrogênio a 475 °C em atmosfera composta por 5% de H₂ e 95% de N₂ (*forming gas*). Através deste procedimento foi possível obter um aumento significativo na intensidade da PL.

Realizamos também um estudo sobre a evolução da recuperação da PL original em amostras posteriormente irradiadas. Com esta finalidade, amostras implantadas a RT e a 600 °C tratadas a 1100 °C por 1 h sofreram um processo de irradiação com um feixe de Si⁺ a 2 MeV a uma fluência de 2×10^{13} Si/cm². Estudamos a recuperação da PL extinta realizando

tratamentos térmicos posteriores a 900 °C em atmosferas de N₂ ou Ar em intervalos de tempo desde 3,5 h até 20 h.

2.2 Implantação Iônica

A implantação iônica é uma técnica de processamento tecnológico de materiais pela qual íons de um dado elemento químico podem ser introduzidos energeticamente em uma matriz. Por ser um processo fora do equilíbrio termodinâmico, a implantação iônica constitui-se em alternativa única para produzir novos materiais, ligas e compostos metaestáveis, que não são obtidos por reações químicas ou tratamentos térmicos usuais. Esta técnica é amplamente empregada na fabricação de dispositivos semicondutores, tanto quanto em pesquisas com várias aplicações em ciências dos materiais. Esta seção tem a finalidade de tratar este tema de forma sucinta, sendo que para uma abordagem mais aprofundada são indicadas as referências [81, 82].

2.2.1 Perfil de concentração dos íons implantados

Os íons de um feixe produzido por um acelerador iônico (mais detalhes na seção 2.2.2) ao penetrarem num alvo sofrem sucessivas interações com os átomos e elétrons do mesmo. A transferência gradual de energia dos íons ao alvo resulta num processo de freamento até a completa interrupção de sua trajetória no interior do material, bem como numa mudança na direção inicial do feixe. Pode-se definir uma taxa de perda de energia do íon incidente por unidade de percurso no interior do alvo (dE/dx). Assume-se que a taxa de perda de energia ocorre devido a dois processos distintos e não-correlacionados denominados poder de freamento eletrônico e poder de freamento nuclear. No processo de freamento eletrônico, que é de natureza inelástica e domina no regime de altas energias (≥ 100 keV/uma), as interações ocorrem predominantemente com os elétrons do alvo. A perda de energia do íon se dá por processos de excitação eletrônica, ionização, transferência e/ou troca de elétrons com o alvo, fônons, etc. Por outro lado, o poder de freamento nuclear, que é de natureza elástica, está relacionado com colisões atômicas onde predomina a interação Coulombiana entre íon incidente e os átomos do alvo e as interações quânticas devido à interpenetração das nuvens

eletrônicas do sistema íon-alvo. Nesse processo o íon transfere energia cinética para os átomos do alvo, sendo responsável pela produção de danos (deslocamentos de átomos da rede). Assim, a perda de energia total dos íons na amostra pode ser representada por:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e, \text{ onde os índices representam, respectivamente, a parcela nuclear (n)}$$

e eletrônica (e) da taxa total de perda de energia.

Em vista desta perda de energia ser um processo estatístico, diferentes trajetórias serão percorridas pelos projéteis, sendo que alguns serão freados antes de um dado alcance médio projetado (R_p) no alvo, enquanto outros penetrarão mais profundamente. Desta forma, o perfil de concentração em função da profundidade dos íons implantados, $C(x)$, é tipicamente gaussiano, podendo ser caracterizado por um alcance médio projetado e um desvio padrão médio (ΔR_p), conforme equação 2.1:

$$C(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi\Delta R_p}} \exp\left[-\left(\frac{x - R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}}\right)^2\right] \quad (2.1)$$

onde Φ é a fluência ou dose de íons implantados por unidade de área.

Um dos programas mais conhecidos e utilizados para a simulação de processos de interação de íons com a matéria é o programa TRIM (*T*ransport of *I*ons in *M*atter) [82]. Este programa faz uso de métodos Monte-Carlo para simular a trajetória de um grande número de íons individuais dentro de um alvo amorfo. A figura 2.4 ilustra o perfil de implantação de íons de Si em um alvo de SiO₂ a partir de uma energia de 170 keV, simulado através deste programa, utilizando a versão SRIM-2003 [83].

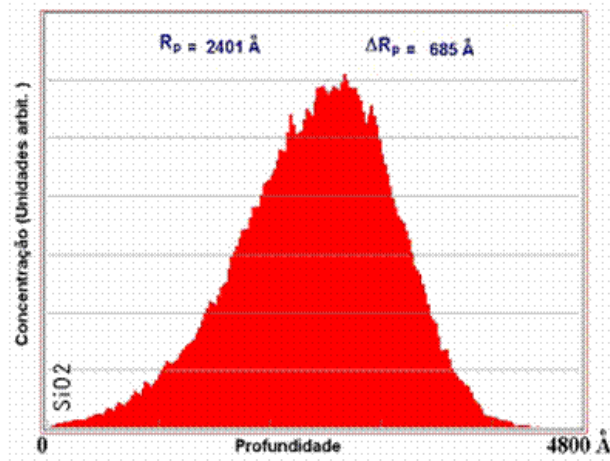


Figura 2.4: Simulação do perfil de implantação de Si obtido com o programa SRIM [83].

2.2.2 Aspectos básicos de um acelerador de íons

Existem os mais variados tipos de implantadores, diferenciando-se segundo a finalidade a que se destinam, correntes máximas utilizadas, versatilidade nos feixes gerados e acessórios dos sistemas. Estudos exaustivos de seus componentes são apresentados em vários textos [84–86].

Um implantador consiste em geral de uma fonte de íons na qual sólidos ou gases são ionizados; um campo eletrostático de extração dos íons; um sistema de aceleração; um sistema analisador onde estes íons são separados de acordo com sua massa atômica; e um sistema de varredura para distribuir os íons uniformemente sobre o alvo.

O laboratório de implantação iônica da UFRGS conta com um Implantador de 500 kV e um Acelerador tipo Tandatron de 3 MV. Nos deteremos a um maior detalhamento do acelerador tipo Tandatron, onde as implantações e irradiações de nossas amostras foram realizadas.

Neste equipamento é utilizada uma fonte de estado sólido para gerar a alta tensão no terminal, que pode ser de até 3 MV. Nesta tensão pode-se acelerar um íon uma vez ionizado até uma energia 6 MeV, após o mesmo sofrer uma troca de carga. Este acelerador possui duas fontes de íons independentes: uma para gases (tipo radiofrequência) e uma para sólidos (tipo *sputtering*). A fonte de gases funciona com base na ionização do gás, e troca de carga em um canal de Lítio, a partir do qual o íon fica com carga negativa para posteriormente ser acelerado. Na fonte de *sputtering* o processo de geração de íons e troca de carga se dá simultaneamente. Os íons negativos são gerados por bombardeamento do material em questão com íons Cs^+ , não necessitando neste caso do trocador de carga anteriormente à etapa de aceleração. Os íons gerados têm carga negativa antes de atingirem o imã injetor e são, portanto, acelerados por um potencial V que é positivo. No centro do tubo acelerador os íons sofrem uma troca de carga num dispositivo chamado *stripper* (veja ilustração na figura 2.5), tornando-se positivamente carregados, e então, repelidos por um potencial nqV , onde n é o grau de ionização do íon (simples, duplamente ionizado, etc). O gás no qual se faz a troca de carga é recirculado através de uma bomba turbomolecular, funcionando a muito baixa pressão.

O feixe de íons após passar por um imã injetor, onde a massa é selecionada, entra no tubo acelerador. Este tubo possui um alto sistema de isolamento elétrica obtido pela sua inserção dentro de um tanque de aço em uma atmosfera de SF_6 , a uma pressão de 7 bar. Entretanto, no interior do tubo acelerador a pressão é da ordem de 10^{-6} torr. A energia final dos íons

acelerados é dada por $E_0 = (1 + n)V$, onde V é a tensão terminal e n é o grau de ionização do íon em questão. O feixe é acelerado até um ímã seletor de carga e energia, que além de fazer uma seleção de carga, também direciona o feixe para a linha desejada, onde o alvo será irradiado ou implantado.

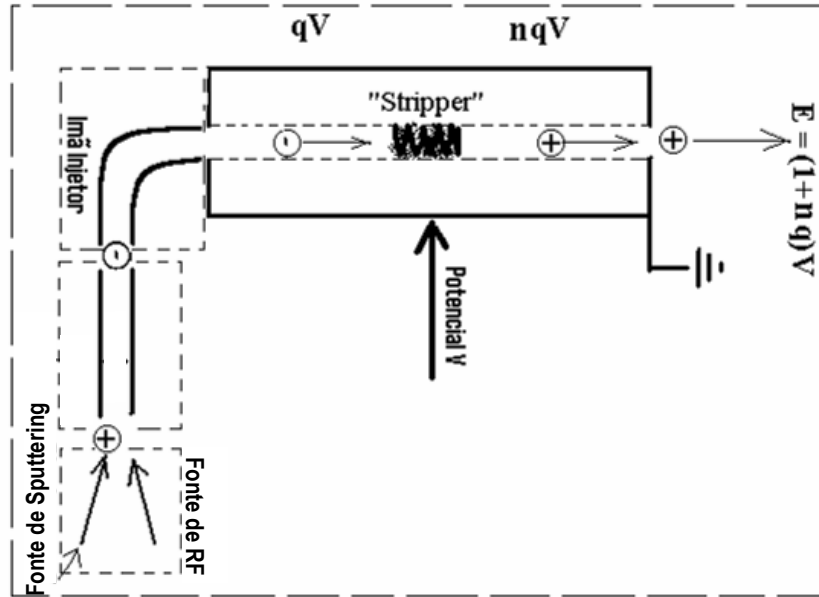


Figura 2.5: Processo de troca de carga em um acelerador tipo Tandemtron.

2.3 Fotoluminescência (PL)

O estudo das propriedades ópticas das amostras foi realizado através da técnica de espectroscopia de fotoluminescência (PL).

2.3.1 Considerações gerais

A espectroscopia de fotoluminescência é um método não-destrutivo de investigar a estrutura eletrônica de materiais. Um feixe luminoso incide numa amostra na qual é absorvido causando um desvio da condição de equilíbrio num processo chamado foto-excitação. Um

modo pelo qual esse excesso de energia pode ser dissipado pela amostra é através de emissão de luz (luminescência). No caso de excitação por fótons esta luminescência é chamada de fotoluminescência. A foto-excitação faz com que elétrons dentro do material se movam para estados excitados permissíveis. Quando estes elétrons retornam aos seus estados de equilíbrio seu excesso de energia é liberado podendo incluir emissão de luz ou não (processos radiativos e não-radiativos). A energia da luz emitida (fotoluminescência) relaciona-se à diferença de energia entre os dois níveis dos estados eletrônicos envolvidos na transição do estado excitado ao estado de equilíbrio.

A transição radiativa mais comum em semicondutores é entre estados localizados nas bandas de condução e valência, cuja diferença de energia é a largura da banda proibida (*band gap*). Entretanto, se a energia de excitação for menor que a largura da banda proibida nenhuma absorção óptica ocorrerá. Através de medidas de PL se pode realizar a determinação do *band gap* que é particularmente útil quando se trabalha com novos compostos semicondutores. Transições radiativas em semicondutores também envolvem níveis de defeitos localizados. A energia da fotoluminescência associada com estes níveis pode ser usada para identificar defeitos específicos e a intensidade da PL para determinar sua concentração.

O retorno à condição de equilíbrio, também conhecido como recombinação, pode envolver tanto processos radiativos quanto não-radiativos. Deste modo, análises de fotoluminescência podem auxiliar a compreender a física por trás dos mecanismos de recombinação.

2.3.2 Medidas de PL

As medidas de fotoluminescência apresentadas neste trabalho foram realizadas através de sistemas convencionais, tendo como fonte de excitação um laser de Ar ou uma lâmpada de Xe, ambos a 488 nm (2,54 eV). A maior parte das medidas foi realizada no sistema recentemente por nós implementado, no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, cujo diagrama esquemático está ilustrado na figura 2.6. Nesta montagem, a luz proveniente de uma lâmpada de Xe de 300 W passa por um monocromador (1) onde é feita a seleção do comprimento de onda de excitação. Após passar por filtros e fendas, na entrada e na saída deste monocromador, a densidade de potência do feixe luminoso ao atingir a amostra é de aproximadamente 20 mW/cm² (medida obtida através de um medidor de potência e da área

iluminada pelo feixe focalizado na amostra). Após passar por um filtro que elimina qualquer sinal proveniente do comprimento de onda de excitação, o sinal da emissão de PL proveniente da amostra é varrido por um segundo monocromador (2) e coletado em seqüência por um detector. O sinal é então enviado a um controlador (NCL) que faz a interface de todo o sistema, sendo operado por um PC rodando com o software *Spectrasense* a partir do qual é possível fazer a aquisição automática dos dados, bem como qualquer controle relativo à seleção de grades e seu posicionamento, tempo de integração, etc.

A detecção do sinal foi realizada através de um detector de Si com uma região de operabilidade em comprimentos de onda de 400 a 1080 nm e, quando necessário, um detector de InGaAs de 900 a 1700 nm. Nosso laboratório também está equipado com uma fotomultiplicadora com sensibilidade na região de 180 a 830 nm.

É importante salientar que todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, num mesmo ângulo de detecção e devidamente corrigidos em função de eficiências de grades e detectores utilizados.

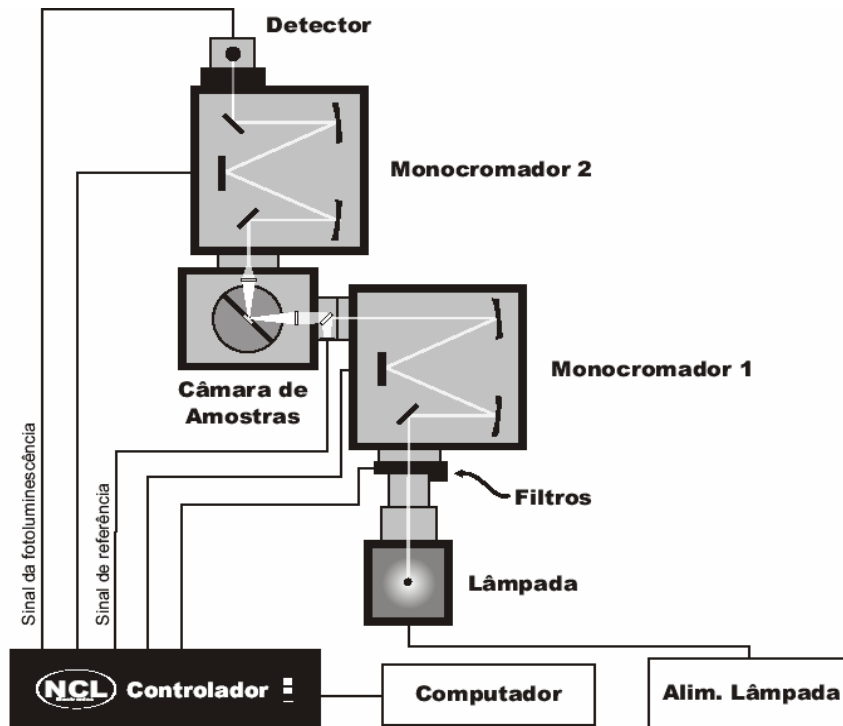


Figura 2.6: Esquema básico do equipamento de PL do laboratório de implantação iônica da UFRGS.

Alternativamente algumas medidas foram realizadas no Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp, onde se utilizou um laser de Ar (488 nm), mais especificamente nas medidas em que a potência de excitação foi alvo de estudo. Este equipamento, em relação ao descrito anteriormente, difere basicamente no fato de não possuir um monocromador para a excitação. Além disso, a densidade de potência do feixe de laser ao atingir a amostra pode ser ordens de grandeza superior. Neste caso, o controle da potência do laser foi feito através de um filtro circular de densidade neutra com o auxílio de um medidor de potência. Variamos a densidade de potência sobre a amostra desde $2 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ ($1,5 \mu\text{W}$) até 150 W/cm^2 (100 mW). A emissão da amostra é dispersa por um monocromador de 0,5 m e posteriormente detectada por um tubo fotomultiplicador resfriado.

A título ilustrativo, com a intenção de alertar o leitor para a questão do intervalo de resposta de um sistema de medida em função de sua eficiência, apresentamos na figura 2.7 os espectros de três amostras diferentes coletados, ora com um detector de silício, ora com uma fotomultiplicadora, utilizando-se o mesmo conjunto de grades (laboratório de PL–UFRGS).

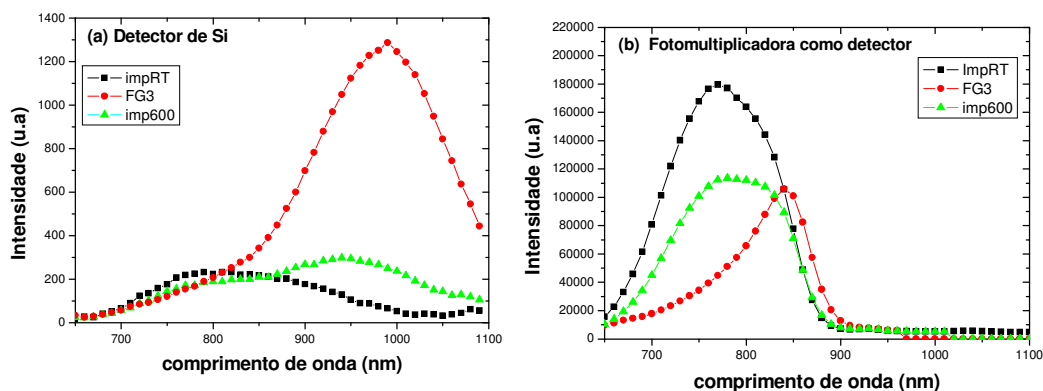


Figura 2.7: Espectros de PL das mesmas amostras comparando-se medidas obtidas com: (a) detector de silício e (b) fotomultiplicadora.

A eficiência desta fotomultiplicadora é ordens de grandeza maior que a do detector de silício, entretanto, cai a zero drasticamente a partir de 830 nm – veja figura 2.7 (b). Muitos trabalhos reportados na literatura, realizados em sistemas de nanopartículas similares ao nosso, utilizam este tipo de fotomultiplicadora. Neste caso, mesmo devidamente corrigidos, os espectros obtidos podem não expor a contribuição total da PL do sistema, dependendo da região de emissão.

2.3.3 Não-linearidades na PL

Em geral o uso de lasers como fonte de excitação em medidas de PL permite investigar, por exemplo, amostras fracamente luminescentes, o que não é convencionalmente possível com o uso de lâmpadas. Entretanto, com lasers normalmente se utilizam mais altas potências podendo ocorrer efeitos de não-linearidades na emissão. A figura 2.8 ilustra para um dado sistema esta questão da não-linearidade na emissão em função de um aumento na intensidade de excitação [87]. Numa faixa de baixas intensidades de excitação a luminescência cresce proporcionalmente à intensidade do laser até atingir um estágio de saturação, que é explicado por uma considerável depopulação do estado fundamental e uma simultânea saturação na população de estados excitados, o que corresponde a uma saturação da PL. Aumentando ainda mais a intensidade de excitação, além do nível de saturação, poderá ocorrer que níveis mais altos que aqueles responsáveis pela emissão sejam ativados e comecem a ser populados. Com o estado fundamental tendo sido depopulado, inicia-se uma depopulação dos estados excitados responsáveis pela emissão e, conseqüentemente, uma diminuição na intensidade da emissão – veja figura 2.8.

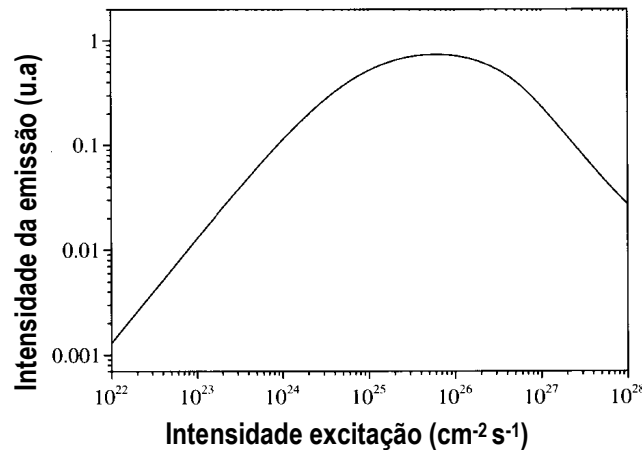


Figura 2.8: Intensidade de emissão de luminescência em função da intensidade de excitação de um sistema. Figura adaptada da referência [87].

2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As análises de TEM foram realizadas no microscópio JEOL-2010 de 200 kV do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. Através dessa técnica realizamos a

caracterização estrutural das amostras. Nesta seção são apresentados brevemente alguns aspectos gerais da técnica, bem como os detalhes básicos de um microscópio eletrônico de transmissão. Para uma leitura mais aprofundada consulte as referências [88–92].

2.4.1 Aspectos gerais de um microscópio eletrônico de transmissão

O microscópio eletrônico de transmissão é um análogo óptico ao microscópio convencional. Entretanto, em vez de um feixe luminoso temos um feixe de elétrons, e no lugar de lentes comuns temos lentes eletromagnéticas. Este tipo de microscópio pode fornecer uma alta resolução em imagem em função do comprimento de onda dos elétrons ser extremamente pequeno, quando comparado aos comprimentos de onda do espectro eletromagnético em geral. Além disso, elétrons sendo partículas carregadas podem ser facilmente defletidos em um campo magnético e também acelerados por um potencial elétrico aplicado. Quanto mais intenso o potencial elétrico (tensão de operação do microscópio), mais rápido os elétrons irão se mover, e pela relação de de Broglie mais curto será seu comprimento de onda (λ) e, portanto, melhor será a resolução (para uma tensão de 200 kV teremos $\lambda = 0,0251 \text{ \AA}$). A resolução de ponto em um microscópio eletrônico moderno fica em torno de 2 \AA , podendo chegar a 1 \AA .

Em um microscópio eletrônico um feixe de elétrons é emitido de um canhão eletrônico por emissão termiônica ou por emissão de campo e acelerado num tubo de alta tensão (200 kV no microscópio JEOL – 2010). Durante seu percurso até a amostra este feixe passa através de uma série de lentes eletromagnéticas que se encarregam de alinhar e focalizar o mesmo. Lentes condensadoras permitem o ajuste de iluminação da amostra, lentes objetivas definem detalhes microestruturais e lentes projetoras se destinam a magnificação da imagem. As informações estruturais da amostra provêm de eventos de difração do feixe de elétrons ao atravessarem a mesma e a interação entre os feixes espalhados permite a construção de uma imagem da amostra analisada por meio da formação de contraste. Na seção 2.4.3 são dados mais detalhes da obtenção de imagens em TEM.

2.4.2 Aspectos fundamentais

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é fortemente utilizada em ciências dos materiais, metalurgia e ciências biológicas.

Esta técnica está baseada na interação de um feixe de elétrons ao atravessar um alvo extremamente fino (< 60 nm). Vamos considerar muito brevemente as possíveis interações entre os elétrons de um feixe e os átomos de uma amostra sólida. Elétrons passando através da amostra podem ter um grande número de possibilidades de interação. Dentre elas: (i) não serem defletidos, ou seja, serem transmitidos sem interagir com qualquer átomo (feixe direto); (ii) serem defletidos sem perder nenhuma energia, isto é, serem elasticamente espalhados; (iii) perderem uma quantidade significativa de energia e serem provavelmente defletidos, sendo inelasticamente espalhados.

A figura 2.9 ilustra alguns dos processos de interação de um feixe de elétrons com a matéria.

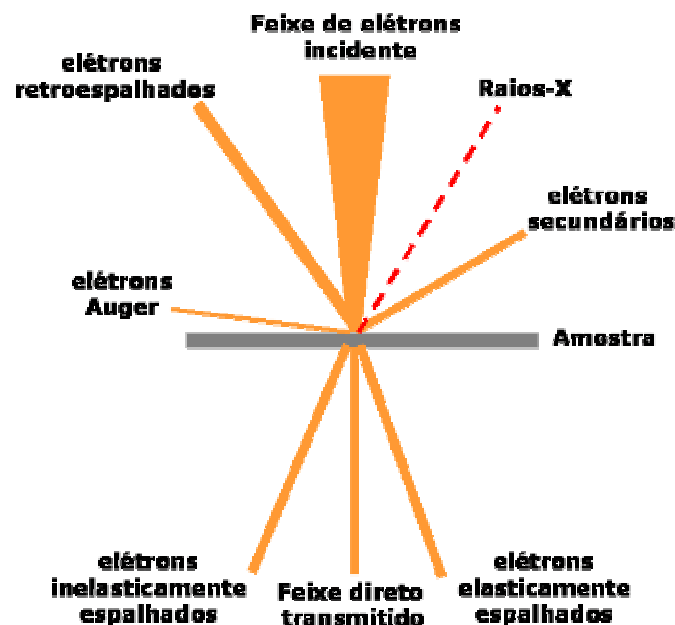


Figura 2.9: Ilustração de alguns dos processos de interação de um feixe de elétrons com a matéria.

Se todos estes tipos de elétrons se mantiverem e forem conduzidos até o estágio final contribuindo para formar a imagem, todas as regiões da amostra terão a mesma aparência. Ou seja, não seria possível observar nenhum contraste entre áreas de diferentes espessuras e diferentes composições. De modo a obter um contraste na imagem deve-se separar os elétrons espalhados dos não espalhados. Duas formas de espalhamento podem ocorrer: elástico e

inelástico. Os espalhamentos elásticos resultam da interação dos elétrons com o potencial coulombiano efetivo dos núcleos atômicos da amostra e podem ser coerentes ou incoerentes.

Nos espalhamentos inelásticos os elétrons do feixe incidente interagem com os elétrons da amostra sofrendo perda de energia (elétrons secundários, fônons, Raios-X, elétrons Auger). Os métodos analíticos de microscopia eletrônica utilizam os sinais de elétrons inelasticamente espalhados e raios-X para obter informação qualitativa e quantitativa de elementos na amostra. Já nos métodos de microscopia eletrônica de transmissão são utilizados os sinais provenientes de elétrons elasticamente espalhados dos feixes direto e difratado. Dentre estes métodos temos:

a) microscopia em campo claro (BF – *bright field*) e em campo escuro (DF – *dark field*), onde a informação obtida refere-se à caracterização de áreas cristalinas na amostra, defeitos e contornos de grão, análises de fases, tamanho de partículas;

b) microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) que permite a visualização direta de estruturas e defeitos.

c) difração de elétrons (ED) que permite a determinação de parâmetros de rede e simetrias de um cristal, orientação cristalina e análises de fases.

Uma das principais vantagens características de um microscópio eletrônico de transmissão é a possibilidade de obter informação no espaço real (modo de imagem) e no espaço recíproco (modo de difração) quase que simultaneamente.

2.4.3 Obtenção das imagens

Elétrons que passam pelo sistema de lentes condensadoras do microscópio são espalhados pela amostra que está situada no plano objeto das lentes objetivas – veja ilustração esquemática na figura 2.10. As lentes objetivas formam um padrão de difração no plano focal posterior (*back focal plane*) com elétrons espalhados pela amostra, combinando-os para gerar a imagem no plano de imagem (1ª imagem intermediária). Assim, padrão de difração e imagem estão simultaneamente presentes em TEM. Para obtenção do modo imagem, a abertura da objetiva é inserida de modo que somente um feixe de interesse seja transmitido, levando ao aumento de contraste.

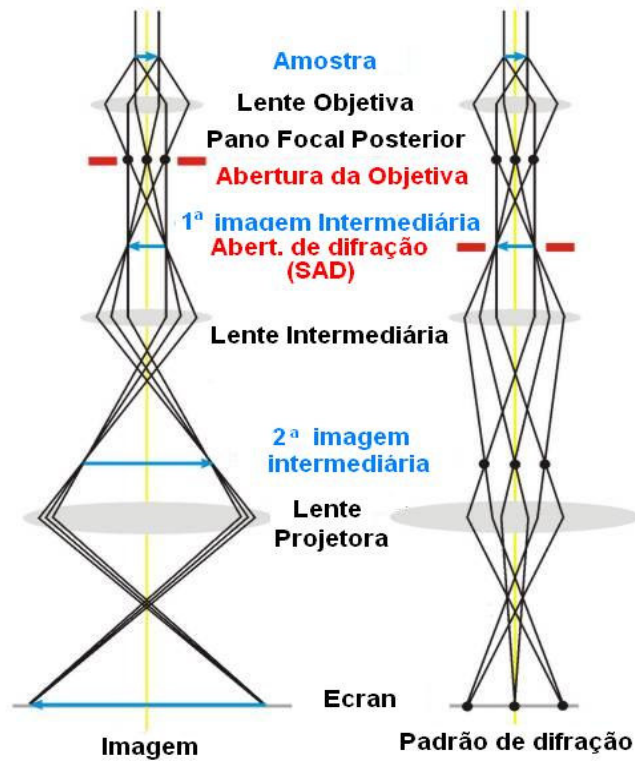


Figura 2.10: Representação esquemática simplificada de formação de imagem (à esquerda) e padrão de difração (à direita) em TEM. Figura adaptada de [92].

No modo de difração, a abertura da objetiva é retirada e introduzida a abertura para difração (seletor de área de difração – SAD) no plano da primeira imagem. Com esta abertura é possível selecionar os feixes provenientes da região de interesse na amostra para a formação do padrão de difração. A imagem, então, é formada pelas lentes intermediária e projetora, que reproduzem e magnificam a distribuição de intensidade do feixe de elétrons sobre uma tela fluorescente (Écran). Esta imagem pode ser gravada por exposição direta de uma emulsão fotográfica a esse feixe ou digitalizada por câmera CCD.

Quando a imagem é formada majoritariamente pelo feixe transmitido é denominada de imagem em campo claro (BF – *brigh field*). Caso a imagem se forme pela escolha de um feixe difratado em especial teremos a imagem em campo escuro (DF – *dark-field*).

A utilização de cada tipo de imagem e contraste dependerá da informação que se deseja obter da amostra. No caso de nanocristais de silício embutidos em uma matriz de óxido de silício temos o problema de baixo contraste entre os nanocristais e a matriz, devido à pequena diferença de números atômicos e densidade entre Si e SiO₂.

De modo a obter um melhor contraste utilizamos a formação das imagens em campo escuro (DFTEM). Para um material policristalino um conjunto de anéis aparecem no padrão

de difração a ângulos θ , portanto, planos que obedecem à reflexão de Bragg. O melhor contraste foi obtido localizando a abertura da objetiva a um certo raio a partir do centro do padrão de difração e selecionando o segundo e terceiro anéis do Si policristalino, conforme mostrado na figura 2.11. É importante salientar que neste modo de imagem somente uma fração dos nanocristais será observada em função da seleção dos planos de difração.

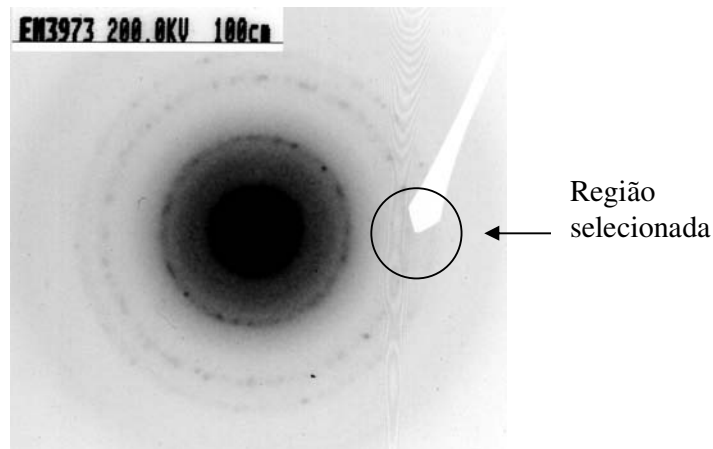


Figura 2.11: Padrão de difração de uma de nossas amostras. A região delimitada pelo círculo indica o grupo de anéis selecionados (2° e 3°) para posterior obtenção de imagem em campo escuro.

2.4.4 Preparação de amostras para TEM

A maioria dos materiais analisados por TEM requer uma extensiva preparação das amostras para torná-las finas o suficiente de modo que sejam transparentes ao feixe de elétrons. Isto faz com que estas análises sejam processos de um consumo de tempo relativamente grande, com uma baixa produtividade de amostras. Uma amostra para ser analisada por esta técnica deve ser capaz de suportar o alto vácuo no interior da coluna, não ser danificada pelo feixe de elétrons e sua estrutura não deve ser alterada durante a preparação.

As amostras em estudo nesta tese foram preparadas por polimentos mecânicos seguidos por desbastamento iônico. Duas geometrias podem ser utilizadas na preparação das amostras (planar e transversal). Na geometria em seção planar, figura 2.12 (a), o feixe de elétrons incidirá perpendicular à superfície da amostra, enquanto que na geometria em seção transversal, figura 2.12 (b) o feixe incide paralelo à superfície. No nosso caso não se pôde utilizar a preparação na geometria planar em função da distribuição dos nanocristais estar

localizada a aproximadamente 240 nm da superfície do óxido. Para que a amostra seja transparente ao feixe de elétrons a região analisada deve ter no máximo 100 nm de espessura – veja ilustração na figura 2.12 (a).

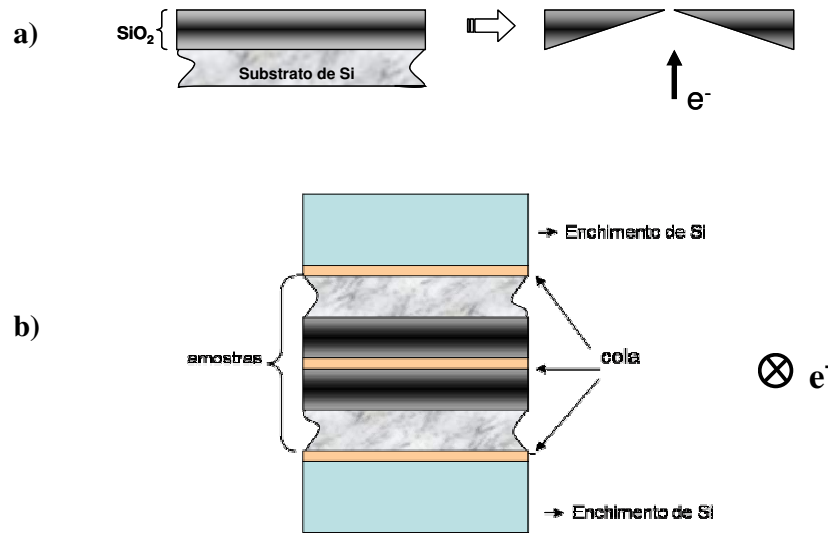


Figura 2.12: Perfil de amostras preparadas em geometria: (a) planar e (b) em geometria transversal. Nas figuras, em cada caso, a direção de incidência do feixe de elétrons está indicada.

A utilização da geometria em seção transversal possui a vantagem de possibilitar a visualização da distribuição dos tamanhos dos nanocristais em profundidade na amostra.

No final dos procedimentos de polimento mecânico, cujos detalhes não serão descritos aqui, a amostra tem a forma de um disco de 3 mm de diâmetro com a parte central tendo uma espessura da ordem de 5 a 10 μm . No estágio final de preparação, afinamento iônico, dois feixes de íons Ar com energia de cerca de 3 keV atingem o centro da mesma (por cima e por baixo) até a produção de um furo diminuto. As regiões de interesse na amostra serão as bordas do furo, as quais devem ser finas o suficiente de modo a permitir que os elétrons sejam transmitidos.

Capítulo 3

Influência da densidade de potência de excitação na fotoluminescência de nanocristais de silício

Iniciamos este primeiro capítulo de resultados experimentais tratando de um problema relevante, que na maioria das vezes não é investigado nos estudos de propriedades ópticas em sistemas de nanoestruturas de silício: o efeito da densidade de potência de excitação na emissão. Este é um aspecto de extrema importância, principalmente quando se busca fazer correlações entre propriedades ópticas e estruturais. Além disso, a presença de não-linearidades no espectro de PL pode dificultar o esclarecimento dos mecanismos que regem a luminescência de um dado sistema.

3.1 Motivação

Embora um dos objetivos principais deste trabalho seja o estudo da influência da temperatura de implantação na fotoluminescência (PL) de nanocristais de silício, resolvemos abordar primeiramente a questão do comportamento da PL frente à intensidade de potência utilizada. Este estudo foi realizado em função dos espectros de PL de nossas amostras apresentarem não-linearidades para densidades de potência normalmente empregadas em excitação com laser, da ordem de poucas dezenas de W/cm^2 .

Devido ao fato de nosso laboratório estar em fase de implementação, as medidas iniciais de PL foram realizadas no laboratório do Instituto Gleb Wataghin da Unicamp, utilizando como fonte de excitação um laser de Ar a 488 nm (2,54 eV). De forma inesperada, as mesmas amostras medidas em nosso sistema de aquisição do laboratório de Implantação Iônica (LII), onde se utiliza uma lâmpada de Xe monocromada a 488 nm como fonte de excitação, revelaram espectros de PL com uma forma de linha completamente diferente daqueles obtidos na Unicamp. Estes resultados se mostraram independentes do ângulo de

incidência do feixe luminoso ou de fatores de correções de grades e detectores utilizados. O comprimento de onda de excitação foi o mesmo nos dois casos, 488 nm.

A figura 3.1 mostra espectros típicos de PL de um conjunto de amostras implantadas a diferentes temperaturas, medidos em ambos laboratórios.

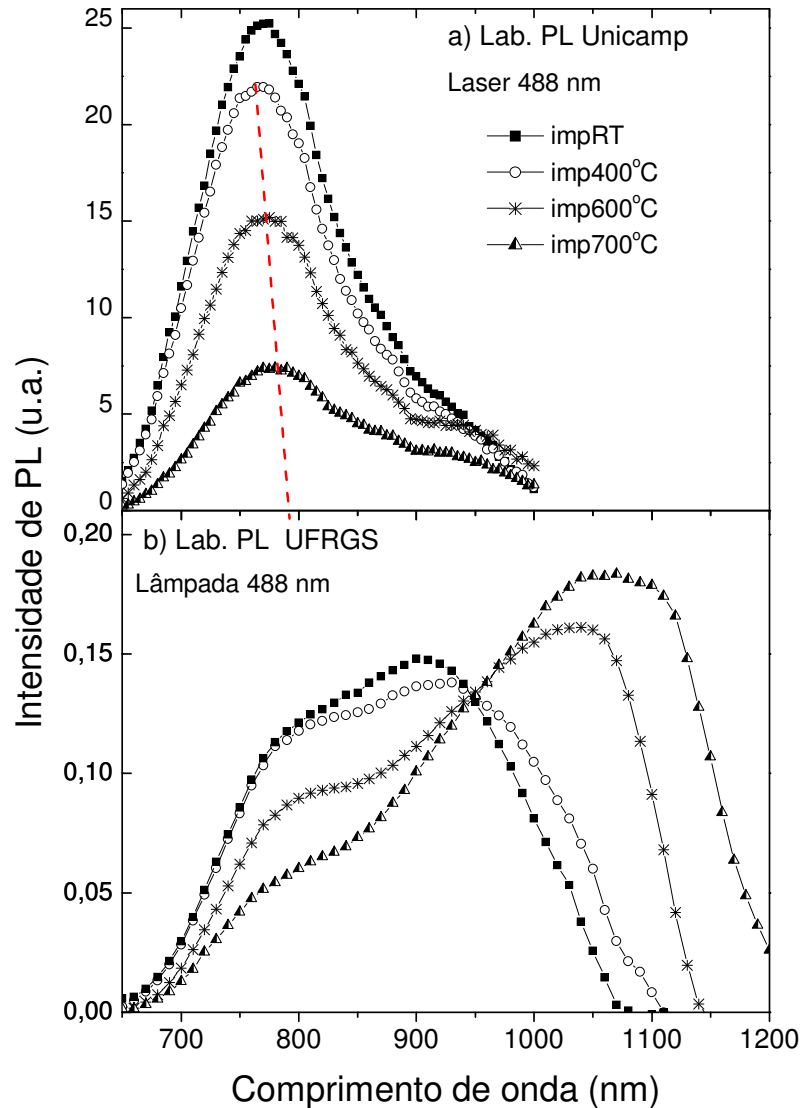


Figura 3.1: Espectros de PL de amostras implantadas em diferentes temperaturas e submetidas a tratamento térmico por 1 h a 1150 °C medidos (a) no Laboratório de PL da Unicamp e (b) no laboratório da UFRGS. A linha tracejada em (a) indica um ligeiro *redshift* no pico dos espectros. Os espectros foram devidamente corrigidos pelas eficiências dos respectivos sistemas de medida.

Conforme pode ser observado na figura 3.1(a), os espectros obtidos no laboratório de PL da Unicamp apresentam basicamente um único pico centrado ao redor de 780 nm (~1,6 eV), cuja intensidade diminui com a temperatura de implantação. Neste caso, todos os

espectros possuem uma forma de linha similar com um ligeiro deslocamento do pico de PL para comprimentos de onda mais longos (*redshift*), conforme indicado pela linha tracejada. Na figura 3.1 (b) estão apresentados os espectros obtidos no LII da UFRGS. Aqui o cenário é diferente, a forma de linha dos espectros é mais alargada apresentando uma estrutura composta por duas bandas. Em relação ao aumento na temperatura de implantação, a região do espectro localizada a comprimentos de onda mais curtos se comporta da mesma forma que na figura 3.1 (a). Enquanto que a outra região do espectro sofre um aumento de intensidade seguido de um deslocamento do pico para comprimentos de onda mais longos.

Existem trabalhos prévios na literatura que mostram que a fotoluminescência proveniente de nanoestruturas de Si é sensível à intensidade de excitação [93–96]. Além disso, são apontados dois regimes para a emissão [93, 94, 96]: i) um regime linear, onde a intensidade da PL cresce igualmente para todas as energias de detecção com a potência de excitação e ii) um regime de saturação dependente do comprimento de onda da emissão que começa a se manifestar após um certo aumento na densidade de potência de excitação. Entretanto, nos poucos relatos encontrados foi observado apenas um pequeno deslocamento do pico da PL para comprimentos de onda mais curtos (*blueshift*) em função de um aumento na intensidade do laser, não havendo referência alguma à mudança na forma do espectro. Por isso, a causa da diferença nos espectros obtidos nos dois sistemas de medida utilizados não é tão óbvia, mesmo sendo evidente que a densidade de potência no sistema com laser (15 W/cm^2) é maior que no sistema com lâmpada (20 mW/cm^2). Isto nos motivou a realizar um estudo da PL variando a intensidade de excitação do sistema utilizando como fonte um laser de Ar.

3.2 Resultados de PL em função da densidade de potência de excitação

Para estudar a dependência da PL com a densidade de potência utilizamos um laser de Ar (488 nm) passando por um filtro de densidade neutra antes de atingir a amostra. Deste modo, a densidade de potência foi variada num amplo intervalo. Na figura 3.2 estão mostrados espectros de PL, normalizados para o comprimento de onda de 780 nm, obtidos para diferentes densidades de potência, desde 15×10^{-3} a 15 W/cm^2 . Fora desta região não se observou mudança significativa na forma dos espectros. Nesta figura, tomamos como exemplo o caso de uma amostra implantada a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

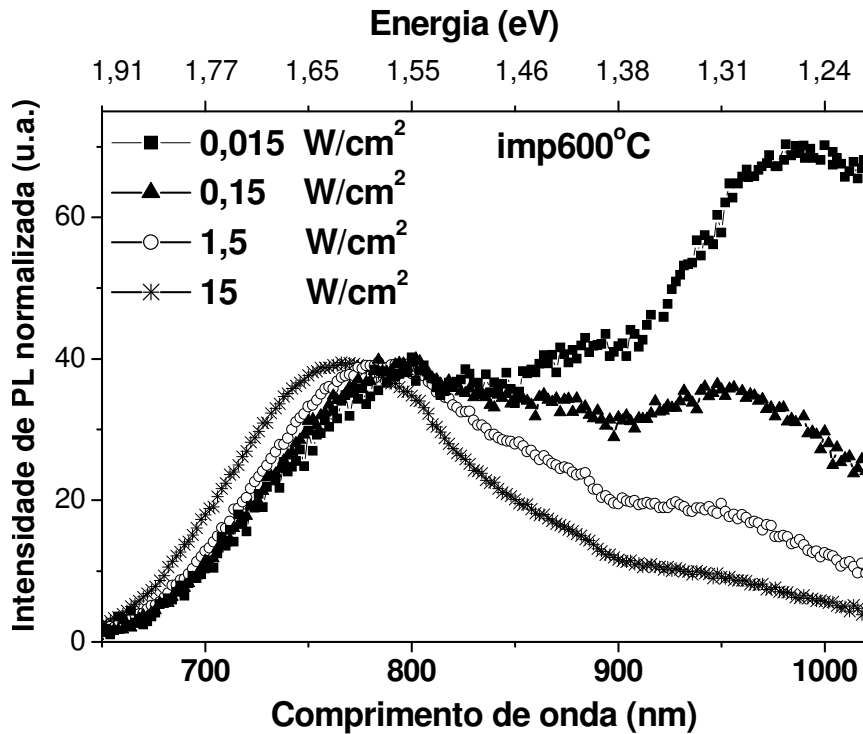


Figura 3.2: Espectros de fotoluminescência medidos em diferentes densidades de potência de excitação para uma amostra implantada a 600 °C e tratada termicamente a 1150 °C por 1 h. Os espectros foram normalizados a 780 nm pela amostra medida a mais alta densidade de potência.

Uma análise da figura 3.2 evidencia claramente a mudança significativa na forma do espectro de PL, que passa gradativamente a ter uma estrutura de duas bandas conforme a densidade de potência do laser diminui de 15 a 15×10^{-2} W/cm². Nitidamente, a emissão na região de mais baixas energias, que praticamente não se manifestava para as densidades de potência mais altas, começa a aparecer. Finalmente, no intervalo entre 15×10^{-2} e 15×10^{-3} W/cm² a estrutura espectral com pico localizado a 990 nm (~1,25 eV) torna-se claramente visível indicando uma forte emissão cuja origem pode ser atribuída à contribuição de nanocristais maiores. Além disso, podemos observar a partir da figura 3.2 que no intervalo de 15×10^{-3} a 15×10^{-2} W/cm² esta mesma banda sofre um deslocamento de aproximadamente 35 nm para comprimentos de onda mais curtos. Para densidades de potência menores a forma espectral não mais se modifica, indicando que o regime linear já foi alcançado a 15×10^{-3} W/cm². Esta afirmação é confirmada através do gráfico da figura 3.3 onde é mostrada a intensidade de fotoluminescência em função da densidade de potência de excitação para três comprimentos de onda de detecção, representando três diferentes pontos do espectro.

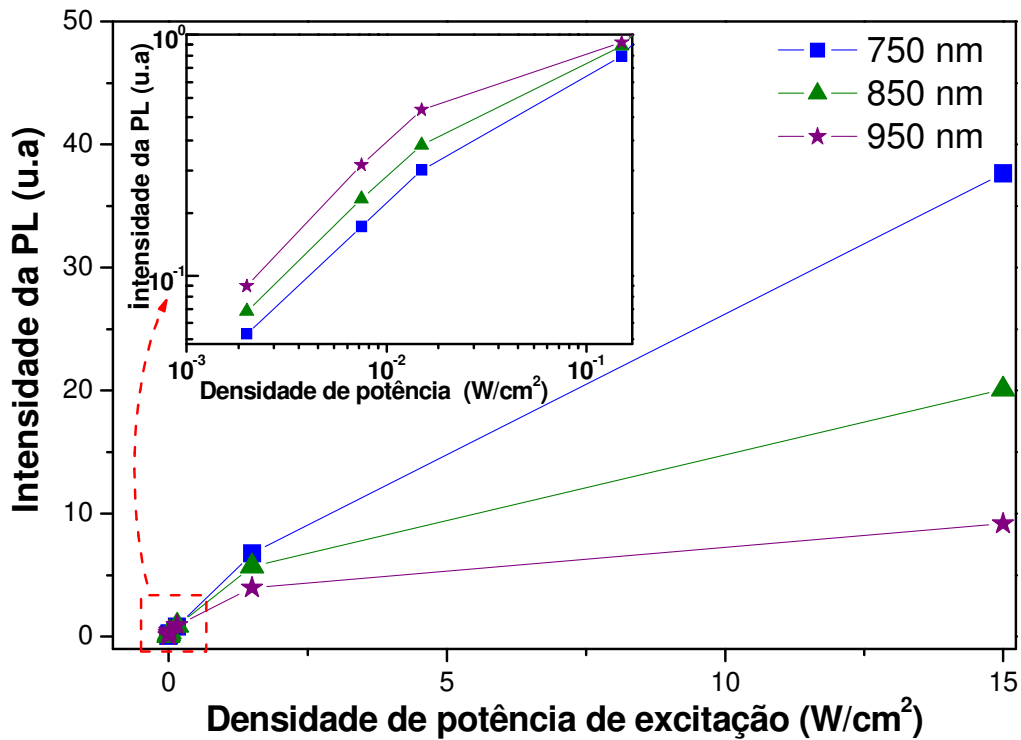


Figura 3.3: Intensidade de fotoluminescência versus densidade de potência de excitação para três diferentes comprimentos de onda (energias de detecção) dos espectros de uma amostra implantada a 600 °C e tratada a 1150 °C. A região de densidades de potência mais baixas está ampliada na figura.

A partir da figura 3.3 pode ser observado que a intensidade da PL satura primeiramente para comprimentos de onda mais longos conforme a densidade de potência é aumentada. Entretanto, um outro aspecto que deve ser destacado é que para a faixa de mais baixas densidades de excitação, conforme pode ser observado pela região ampliada do gráfico, a intensidade da PL cresce linearmente com a densidade de excitação desde 2×10^{-3} até 15×10^{-3} W/cm², apresentando a mesma tendência para os três comprimentos de onda destacados. Pode ser observado, ainda neste gráfico, que a transição do regime linear ao regime de saturação na intensidade da PL ocorre entre 15×10^{-3} e 15×10^{-2} W/cm², sendo mais pronunciada para a distribuição de tamanho de nanocristais que emitem a comprimentos de onda mais longos (nanocristais com diâmetro maior).

3.3 Discussão dos resultados

Conforme ilustrado pela figura 3.2, amostras implantadas a quente evidenciam um espectro de PL que é fortemente dependente da densidade de potência de excitação. No entanto, a mesma análise realizada para uma amostra implantada à temperatura ambiente não mostrou mudanças significativas na forma dos espectros, apenas um deslocamento na posição do máximo da PL de uns 20 nm para comprimentos de onda mais curtos quando passamos de 15×10^{-3} a 15 W/cm^2 . Esta diferença de comportamento está intimamente relacionada à distribuição de tamanhos dos nanocristais de Si na matriz de SiO_2 , gerada pelo processo de implantação. Na figura 3.4 podemos observar os respectivos histogramas de distribuição de tamanhos das nanopartículas, extraídos das micrografias obtidas por TEM, de uma amostra implantada à temperatura ambiente e uma amostra implantada a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Para a amostra implantada a RT, figura 3.4 (a), temos uma distribuição de tamanhos de nanopartículas com um diâmetro médio de 3,0 nm e uma largura a meia altura (σ) de 1,6 nm, enquanto que para a amostra implantada a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, figura 3.4 (b), estes valores são 3,8 e 2,2 nm, respectivamente.

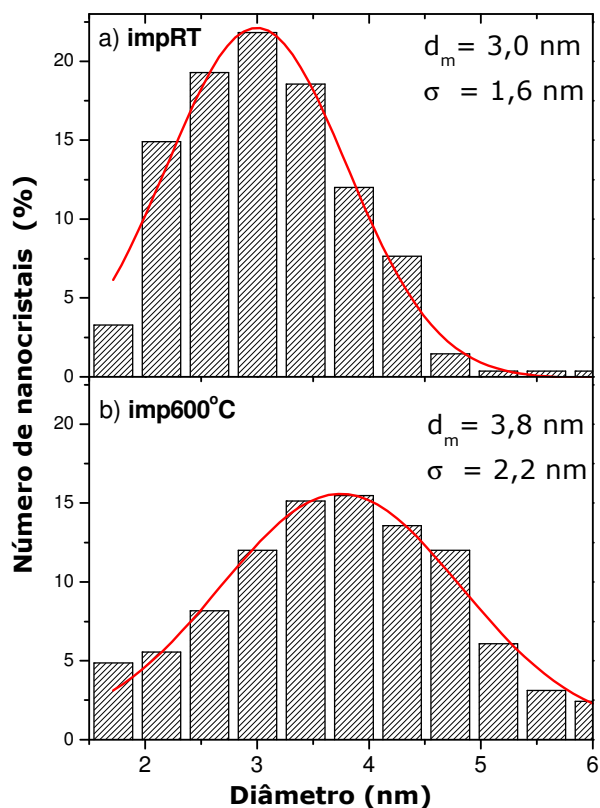


Figura 3.4: Histogramas de tamanho de nanocristais de Si obtidos por análises de TEM de amostras implantadas (a) a temperatura ambiente e (b) a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, ambas tratadas termicamente a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, por 1 h.

Assim como evidenciado pela comparação dos histogramas da figura 3.4, em geral amostras implantadas a quente apresentam uma distribuição de tamanhos que é mais alargada que em amostras implantadas à temperatura ambiente, possuindo nanocristais cujo tamanho médio é maior. É importante salientar que em amostras implantadas à temperatura ambiente, porém tratadas a 1200 °C, também se observa uma distribuição de tamanhos mais alargada e com nanocristais de diâmetro maior. Em consequência, foi verificado um comportamento similar da PL em função da densidade de potência, da mesma forma que em amostras implantadas a quente.

Os resultados apresentados neste capítulo podem ser explicados por um modelo onde é assumido que os processos de absorção e luminescência em cada nanopartícula são independentes das demais. Com relação a isso, já é fato bem estabelecido na literatura que nanoestruturas de Si, nas quais o mecanismo de emissão está fortemente associado a efeitos de confinamento quântico, apresentam diferentes dinâmicas de decaimento da PL dependente do tamanho das nanopartículas [66, 93, 95, 97]. O tempo de decaimento da PL torna-se mais curto conforme a emissão se dirige para energias mais altas (comprimentos de onda menores). Ou seja, o decaimento da PL ocorre a uma taxa mais rápida para nanocristais que emitem a comprimentos de onda mais curtos (nanocristais menores) quando comparado àqueles que emitem a comprimentos de onda mais longos (nanocristais maiores). A taxa de decaimento radiativo dependente do tamanho das nanopartículas pode estar correlacionada à energia de troca, Δ , do par elétron-lacuna, a qual também é dependente do tamanho. De acordo com o modelo proposto por Calcott et al. [98] que foi aplicado por Brongersma et al. [99] a sistemas de nanocristais de Si produzidos por implantação iônica, a interação de troca do par elétron-lacuna desdobra os níveis de energia excitônicos por uma diferença de energia Δ . O nível mais baixo de energia neste desdobramento é um estado tripleto e o nível superior é um estado singleto. O estado tripleto possui uma taxa de decaimento radiativo R_T muito menor que a taxa de decaimento R_S do estado singleto. O desdobramento de energia Δ , conforme mostrado na figura 3.5 (adaptada da referência [99]), aumenta com a energia de emissão, elevando consequentemente a relação R_S/R_T .

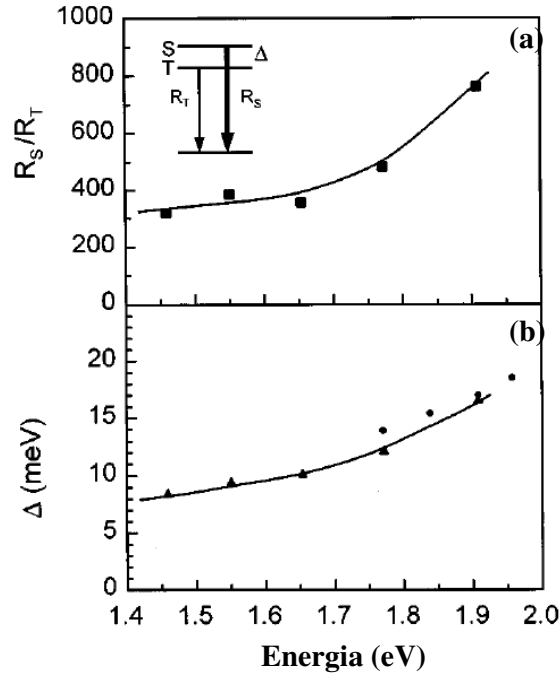


Figura 3.5: (a) Relação R_S/R_T entre taxas de decaimento radiativo de éxcitons confinados quanticamente em nanocristais de Si em função da energia de emissão, juntamente com um esquema dos níveis de energia de singleto e tripleto desdobrados devido à interação de troca e-h. (b) Energia de troca em função da energia de emissão. Esta figura foi adaptada da referência [99].

Deste modo, conforme a densidade de potência de excitação é aumentada, a primeira região do espectro a atingir a saturação da PL é aquela relativa à emissão a energias mais baixas, enquanto que as componentes do espectro correspondentes à emissão a energias mais altas continuam a emitir em regime linear. Por isso, a emissão dos nanocristais maiores torna-se oculta pela emissão proveniente dos nanocristais menores, que continua proporcional ao aumento na intensidade de excitação do laser.

Além disso, no regime de saturação processos Auger têm uma grande contribuição para a ocorrência de recombinação não-radiativa, extinguindo a PL. Este efeito tende a ser mais intenso para os nanocristais maiores, os quais possuem uma grande seção de choque para absorção e tempos de vida radiativos mais longos [96]. No efeito Auger, a energia liberada da recombinação de um par elétron-lacuna é imediatamente absorvida por um outro elétron na banda de condução, o qual dissipa esta energia pela emissão de fônons. Assim, esta colisão de três corpos envolvendo dois elétrons e uma lacuna, resulta em nenhuma emissão líquida de fótons. Uma grande variedade de processos Auger podem ocorrer, dependendo da natureza das possíveis transições e da concentração de portadores.

3.4 Conclusões

Neste capítulo investigamos a influência da densidade de potência de excitação na fotoluminescência de nanocristais de silício. Chamamos atenção para o caso de amostras implantadas a quente, onde a distribuição de tamanhos das nanopartículas é mais alargada e cujo diâmetro médio das nanopartículas é maior em comparação a amostras implantadas à temperatura ambiente. Nestes casos, para que possíveis não-linearidades na emissão sejam evitadas deve-se utilizar uma baixa densidade de potência de excitação visando obter a completa contribuição espectral da distribuição. Caso contrário, altas densidades de excitação podem levar a um regime de saturação da PL que começa a ter um efeito pronunciado para os comprimentos de onda mais longos do espectro. Como resultado, se obtém um espectro parcial de PL onde predominam as componentes da emissão provenientes de nanocristais menores. Ou seja, os espectros apresentados na figura 3.1 (a), embora apresentem uma intensidade bem maior em comparação àqueles mostrados em 3.1 (b), não representam a contribuição real de toda a distribuição de nanopartículas presentes na amostra.

Utilizando uma baixa densidade de potência de excitação, fora do regime de saturação da PL para toda a distribuição de tamanhos de nanopartículas, foi possível obter espectros de PL sem efeitos de não-linearidades. Neste caso, observamos em nossas amostras uma fotoluminescência fortemente dependente da temperatura de implantação e com uma estrutura de linha que pode ser reproduzida pela superposição de duas bandas. O efeito produzido pela temperatura de implantação na fotoluminescência de nanocristais de Si será investigado no próximo capítulo.

O presente estudo evidencia a importância de se considerar o regime de excitação em que um dado experimento foi realizado antes de fazer qualquer tipo de correlação entre propriedades ópticas e estruturais, assim como, quando se deseja utilizar um dado sistema para eventuais aplicações.

Capítulo 4

Influência da temperatura de implantação na fotoluminescência de nanocristais de silício

Neste capítulo apresentamos os principais resultados referentes ao estudo da fotoluminescência de nanocristais de silício em função da temperatura de implantação.

Este estudo foi realizado utilizando como fonte de excitação uma lâmpada de Xe a 488 nm incidindo na amostra a uma densidade de potência de 20 mW/cm^2 . Deste modo, as medidas de PL estão fora da região de saturação para qualquer comprimento de onda do intervalo de detecção. Iniciaremos por uma descrição dos resultados para uma fluência e tempo de recozimento fixos, em seqüência os dados em função do tempo de tratamento térmico, e posteriormente, em função da fluência de implantação. Também apresentamos a análise das propriedades estruturais obtidas por TEM e, finalmente, a discussão e conclusões dos resultados apresentados no capítulo.

4.1 Resultados de PL em função da temperatura de implantação

Tendo em vista os diversos parâmetros analisados iniciaremos pela descrição dos resultados de PL em função da temperatura de implantação para o caso de amostras implantadas com fluência de $1 \times 10^{17} \text{ Si/cm}^2$ e posteriormente tratadas por 1 h nas temperaturas de 1100, 1150 e 1200 °C. Esta fluência equivale a um excesso de Si no pico de implantação na matriz de aproximadamente 10 at%, sendo uma concentração normalmente utilizada em estudos clássicos de PL.

Na figura 4.1 estão mostrados espectros típicos de PL de amostras implantadas em diferentes temperaturas e posteriormente tratadas a 1100 °C por 1 h.

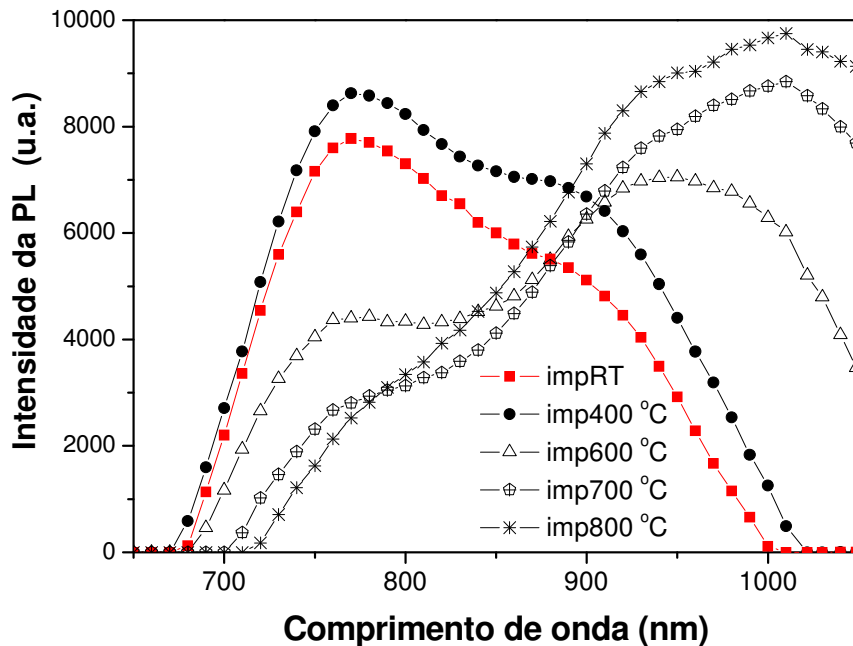


Figura 4.1: Espectros de PL de amostras implantadas a diferentes temperaturas e tratadas termicamente a 1100 °C por 1 h.

Os espectros de PL das amostras em estudo, independentemente da temperatura de implantação, apresentam uma larga emissão em comprimentos de onda, como pode ser observado na figura 4.1. Conforme já comentamos no capítulo 2, este aspecto está diretamente relacionado à ampla distribuição de tamanhos de nanocristais na matriz, pois o comprimento de onda de emissão é característico ao tamanho do nanocristal. Entretanto, a largura da distribuição de tamanhos aumenta com a temperatura de implantação. Por outro lado, os espectros evidenciam duas bandas de emissão, em particular para temperaturas de implantação superiores a 400 °C. Uma observação da figura 4.1 mostra outros dois aspectos interessantes: (i) o aumento na temperatura de implantação provoca um deslocamento dos espectros para comprimentos de onda mais longos (*redshift*) e (ii) a partir de temperaturas de implantação de 400 °C a forma dos espectros muda consideravelmente. De fato, a banda localizada na região de comprimentos de onda mais curtos diminui de intensidade, enquanto aquela localizada a comprimentos de onda mais longos aumenta sua intensidade com a temperatura de implantação.

De modo a quantificar os resultados de PL obtidos modelamos os espectros através da superposição de duas gaussianas, obtendo uma curva de ajuste em boa concordância com os pontos experimentais. Com este procedimento determinamos a posição dos picos (λ_1 e λ_2) e

suas respectivas intensidades (I_1 e I_2) nas duas bandas de luminescência, conforme ilustrado na figura 4.2.

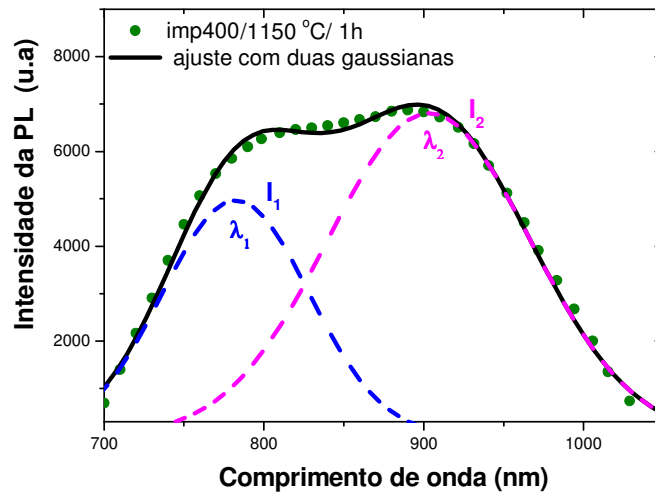


Figura 4.2: Ilustração do procedimento de ajuste com duas gaussianas para obtenção do comprimento de onda e intensidade dos picos que compõem as duas bandas de PL.

O tratamento térmico realizado a altas temperaturas (ao qual nos referiremos simplesmente como tratamento térmico) também modifica a forma de linha da PL. Este aspecto é ilustrado na figura 4.3, onde mostramos os espectros de PL de uma amostra implantada à temperatura ambiente (RT), figura 4.3 (a), e os respectivos espectros de uma amostra implantada a 600 °C, figura 4.3 (b), para as temperaturas de tratamento térmico de 1100, 1150 e 1200 °C.

Podemos verificar, em cada caso, que um aumento na temperatura de tratamento térmico induz um deslocamento de todo o espectro no sentido de comprimentos de onda mais longos (*redshift*). Além disso, a banda localizada na região de comprimentos de onda mais curtos torna-se menos evidente para os tratamentos realizados a 1200 °C. Amostras submetidas a tratamentos térmicos a temperaturas inferiores a 1100 °C exibem um sinal de PL extremamente fraco; sendo nulo para recozimentos feitos a 900 °C.

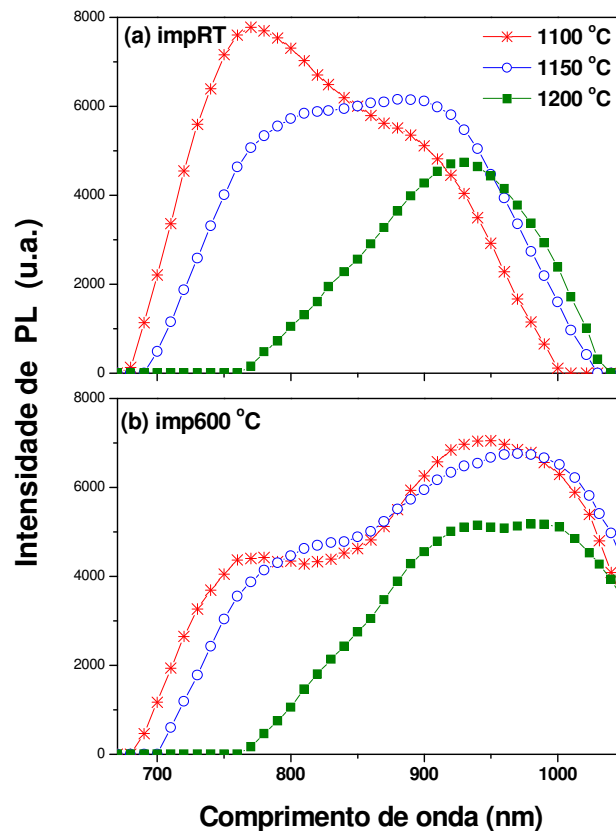


Figura 4.3: Espectros de PL de amostras tratadas termicamente por 1 h a 1100, 1150 e 1200 °C após implantações a: (a) temperatura ambiente (RT) e (b) 600 °C.

4.1.1 Intensidade dos picos de PL

Nos gráficos da figura 4.4 estão representadas as intensidades (I_1 e I_2) dos picos de ambas as bandas de PL em função da temperatura de implantação após tratamentos térmicos a 1100, 1150 e 1200 °C. Com relação à intensidade do pico referente à banda localizada na região de comprimentos de onda mais curtos (I_1) podemos observar que este sofre um ligeiro aumento com a temperatura de implantação até 400 °C e, a partir daí, diminui fortemente independente do tratamento térmico. Porém, para uma temperatura de implantação fixa, a intensidade desta banda diminui com a temperatura de tratamento térmico – veja figura 4.4.

Por outro lado, a intensidade do pico 2 (I_2) aumenta com a temperatura de implantação, sendo este comportamento também independente da temperatura de tratamento térmico, com exceção às amostras implantadas a 800 °C e tratadas a 1150 e 1200 °C, que apresentam uma diminuição na intensidade do sinal de PL.

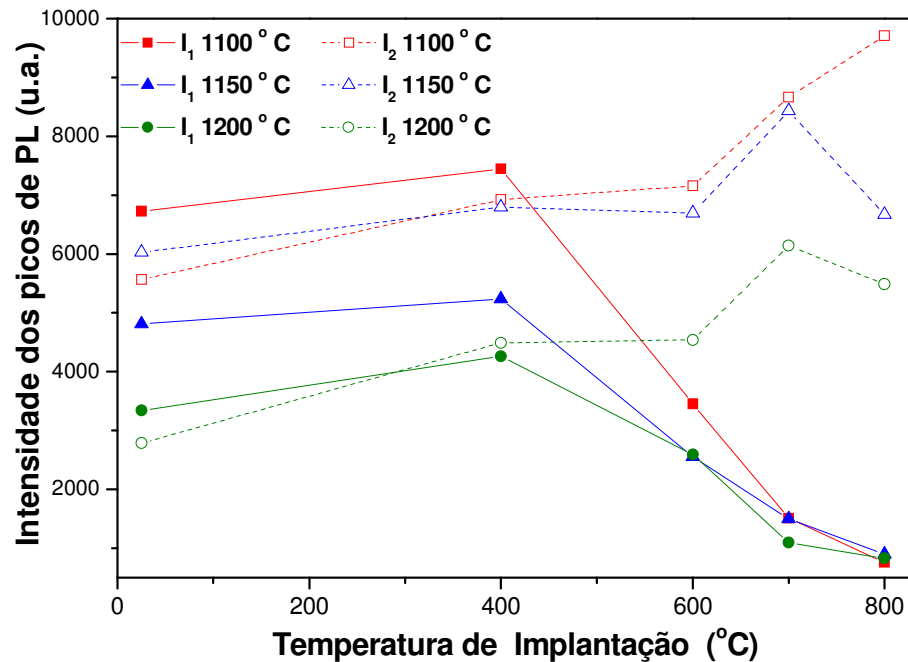


Figura 4.4: Intensidade dos picos de PL (I_1 e I_2) em função da temperatura de implantação de amostras tratadas a 1100, 1150, 1200 °C. Esses dados foram obtidos pelo procedimento de ajuste dos espectros com duas gaussianas. As linhas contínuas (pico 1) e tracejadas (pico 2) servem apenas como guia aos olhos do leitor.

4.1.2 Posição dos picos de PL

No gráfico da figura 4.5 mostramos as posições (λ_1 e λ_2) dos picos de PL em função da temperatura de implantação para os tratamentos térmicos de 1100, 1150 e 1200 °C. Nesta figura é importante observar que existem dois tipos de deslocamento do espectro para comprimentos de onda mais longos (*redshifts*). Um deles está diretamente relacionado ao aumento na temperatura de tratamento térmico e o outro, ao aumento da temperatura de implantação. Podemos observar que o aumento na temperatura de tratamento térmico provoca um *redshift* em ambos os picos (λ_1 e λ_2). Entretanto, para uma dada temperatura de tratamento térmico o aumento na temperatura de implantação praticamente não altera a posição do primeiro pico (λ_1). Apenas para a amostra recozida a 1200 °C é que se observa um deslocamento deste pico a partir de implantações realizadas a 600 °C. Além disso, nas amostras tratadas a 1200 °C, a diferença entre as posições dos picos 1 e 2 é menor em comparação aos demais tratamentos térmicos, o que faz com que a estrutura de duas bandas seja menos evidente nos espectros destas amostras, conforme já foi ilustrado na figura 4.3.

Um outro aspecto interessante mostrado na figura 4.5 é o efeito da temperatura de implantação. Isto é evidenciado pelo intenso deslocamento para o vermelho, sofrido pelo pico 2 (λ_2), a partir de implantações realizadas a 400 °C. Porém, para implantações entre 700 e 800 °C, a posição deste pico tende a se tornar estável.

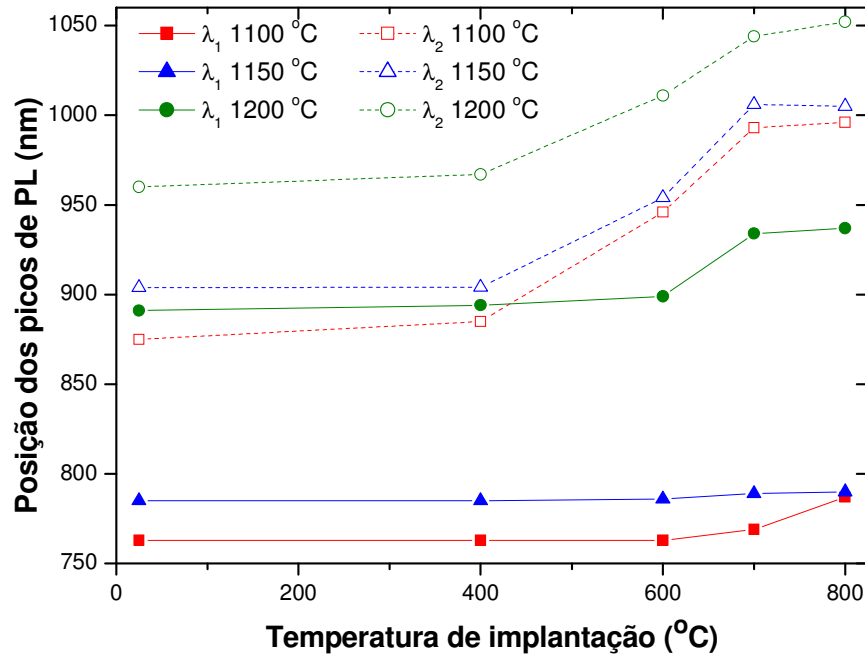


Figura 4.5: Posição dos picos de PL (λ_1 e λ_2) em função da temperatura de implantação de amostras tratadas a 1100, 1150, 1200 °C. Estes dados foram obtidos pelo procedimento de ajuste dos espectros com duas gaussianas. As linhas contínuas (pico 1) e tracejadas (pico 2) servem apenas como guia aos olhos do leitor.

4.1.3 PL em função do tempo de tratamento térmico

O tratamento térmico à alta temperatura, além de auxiliar na nucleação e crescimento dos nanocristais, também tem um papel importante na melhoria da interface dos mesmos com a matriz (rearranjo da interface). Geralmente este é realizado em N_2 à pressão de uma atmosfera, sendo o ambiente padrão de recozimento utilizado neste trabalho.

Estudos de PL em nanocristais de Si implantados à temperatura ambiente em função do tempo de tratamento térmico têm mostrado na literatura resultados experimentais conflitantes. Por exemplo, já foi relatado: (i) aumento na intensidade da PL para longos tempos de tratamento térmico (da ordem de horas), sem variação na posição do pico [100], ou (ii) aumento, seguido de redução na intensidade do pico de PL após um certo tempo de recozimento, com seu deslocamento para comprimentos de onda mais curtos (*blueshift*) [101],

ou, ainda, sem deslocamento do mesmo [102] e (iii) saturação da PL, com *blueshift* para um excesso de silício de cerca de 10 at% (mesma concentração que estamos discutindo até o momento), ou *redshift* para uma concentração de cerca de 1 at% [103]. Em nenhum desses casos foi relatado mudança na forma do espectro de PL. Este quadro caracteriza um dos motivos de ainda não se ter um modelo bem aceito para explicar a fotoluminescência de nanoestruturas de Si. A causa destas controvérsias pode estar associada ao fato das medidas terem sido feitas utilizando densidades de potência de excitação fora do regime linear de emissão, conforme discutido no capítulo 3.

Nossas medidas de PL, realizadas em regime linear (20 mW/cm^2), evidenciam um comportamento da PL completamente diferente dos citados anteriormente. Na figura 4.6 mostramos espectros típicos de amostras que foram submetidas a diferentes tempos de recozimento. Para comparação são mostrados espectros de PL de uma amostra implantada a RT e de outra, implantada a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

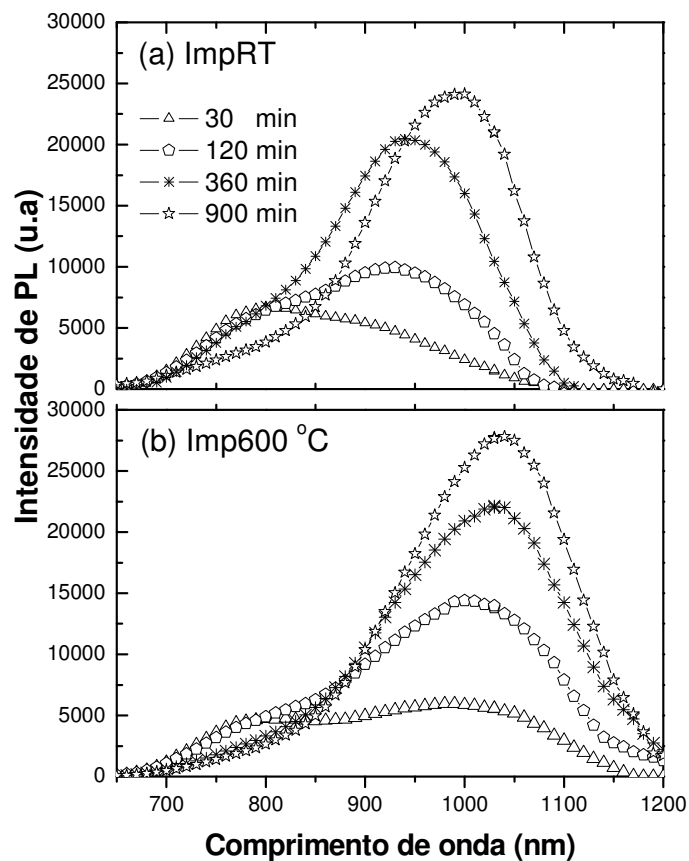


Figura 4.6: Espectros típicos de PL de amostras implantadas: (a) à temperatura ambiente e (b) a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, tratadas a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes intervalos de tempo e medidas a 20 mW/cm^2 .

Em ambos os casos pode ser observado que a forma do espectro muda com o tempo de tratamento térmico, com um considerável aumento na intensidade do pico localizado na região de comprimentos de onda mais longos (pico 2).

Para tempos prolongados de tratamento térmico a estrutura de duas bandas torna-se menos pronunciada, já que a intensidade da banda de mais baixa energia localizada por volta de 780 nm (~ 1.6 eV) diminui, conforme o espectro estende-se para comprimentos de onda mais longos.

A evolução temporal da intensidade de PL está sumarizada na figura 4.7, onde comparamos os resultados para uma amostra implantada a RT e para uma amostra implantada a 600 °C utilizando o procedimento de ajuste do espectro por duas curvas gaussianas, conforme foi demonstrado na figura 4.2. O comportamento da intensidade da PL para as outras temperaturas de implantação é muito semelhante.

Na figura 4.7 podemos observar que a intensidade do pico 1 (I_1) aumenta até cerca de 30 min de tratamento térmico e depois diminui mantendo-se praticamente constante.

Com relação ao pico 2 (I_2), é observado um rápido aumento em sua intensidade nas primeiras horas de tratamento térmico seguido por uma tendência à saturação a partir de 6 h. Além disso, as intensidades, no caso das amostras implantadas a quente, são ligeiramente superiores às das amostras implantadas a RT, independente do tempo do tratamento térmico.

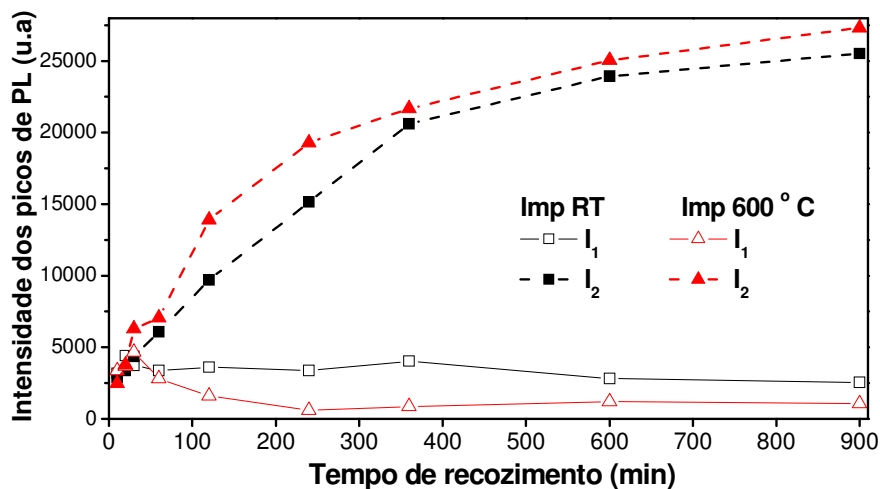


Figura 4.7: Evolução temporal da intensidade de ambos os picos de PL (I_1 e I_2) para amostras implantadas à temperatura ambiente e a 600 °C, tratadas a 1150 °C. As linhas contínuas (pico 1) e tracejadas (pico 2) são utilizadas como guia ao leitor.

Quanto à posição dos picos de PL, na figura 4.8 podemos observar que o pico 1 (λ_1), independente do tempo de recozimento, permanece localizado por volta de 780 nm, tanto para a amostra implantada à temperatura ambiente quanto para a amostra implantada a 600 °C.

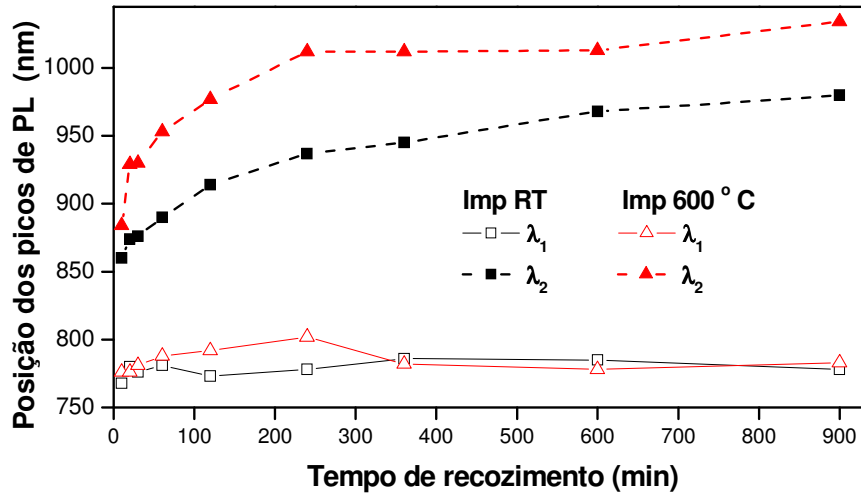


Figura 4.8: Evolução temporal da posição dos picos de PL (λ_1 e λ_2) para uma amostra implantada à temperatura ambiente e uma amostra implantada a 600 °C tratadas a 1150 °C. As linhas contínuas (pico 1) e tracejadas (pico 2) são utilizadas como guia ao leitor.

Por outro lado, a evolução temporal da posição do pico 2 (λ_2) mostra um deslocamento gradual para comprimentos de onda mais longos, apresentando uma tendência à saturação por volta de 6 h de tratamento térmico. Este comportamento é praticamente independente da temperatura de implantação. Entretanto, a posição deste pico na amostra implantada a RT é, em média, cerca de 60 nm inferior em relação à amostra implantada a quente – veja a figura 4.8.

4.1.4 PL em função da fluência de implantação

4.1.4.1 Tratamentos térmicos de 1 h

Um outro estudo realizado neste trabalho foi sobre o efeito da fluência de implantação na fotoluminescência dos nanocristais. Foram utilizadas fluências de Si⁺ desde $0,35 \times 10^{17}$ até 4×10^{17} Si/cm², o que corresponde a um excesso de Si no pico de concentração (no alcance projetado dos íons implantados) em relação à matriz de aproximadamente 3 at% a 40 at%,

respectivamente. Nesta investigação variamos também a temperatura e o tempo de tratamento térmico. Iniciaremos tratando dos resultados referentes aos recozimentos de 1h.

Na figura 4.9 mostramos espectros típicos de PL de amostras que foram implantadas a 600 °C a diversas fluências, subseqüentemente tratadas a 1100 °C por 1h. De modo a obter uma melhor visualização, a região correspondente aos comprimentos de onda de 650 a 950 nm nos espectros apresentados em 4.9 (a) está expandida na figura 4.9 (b). Podemos observar que para a menor fluência utilizada ($0,35 \times 10^{17}$ Si/cm²) o espectro de PL exibe praticamente uma única banda. Entretanto, conforme a fluência é aumentada, a forma dos espectros muda consideravelmente. A banda localizada na região de comprimentos de onda mais curtos, cuja posição é praticamente constante, apresenta um máximo de intensidade para $\Phi = 0,5 \times 10^{17}$ Si/cm², que diminui consideravelmente com o aumento da fluência implantada. Por outro lado, a segunda banda do espectro aumenta de intensidade, passando por um máximo em $\Phi = 3 \times 10^{17}$ Si/cm², e em seqüência, para $\Phi = 4 \times 10^{17}$ Si/cm², diminui significativamente, com seu pico deslocando-se para a direita cerca de 200 nm desde $0,5 \times 10^{17}$ até 4×10^{17} Si/cm².

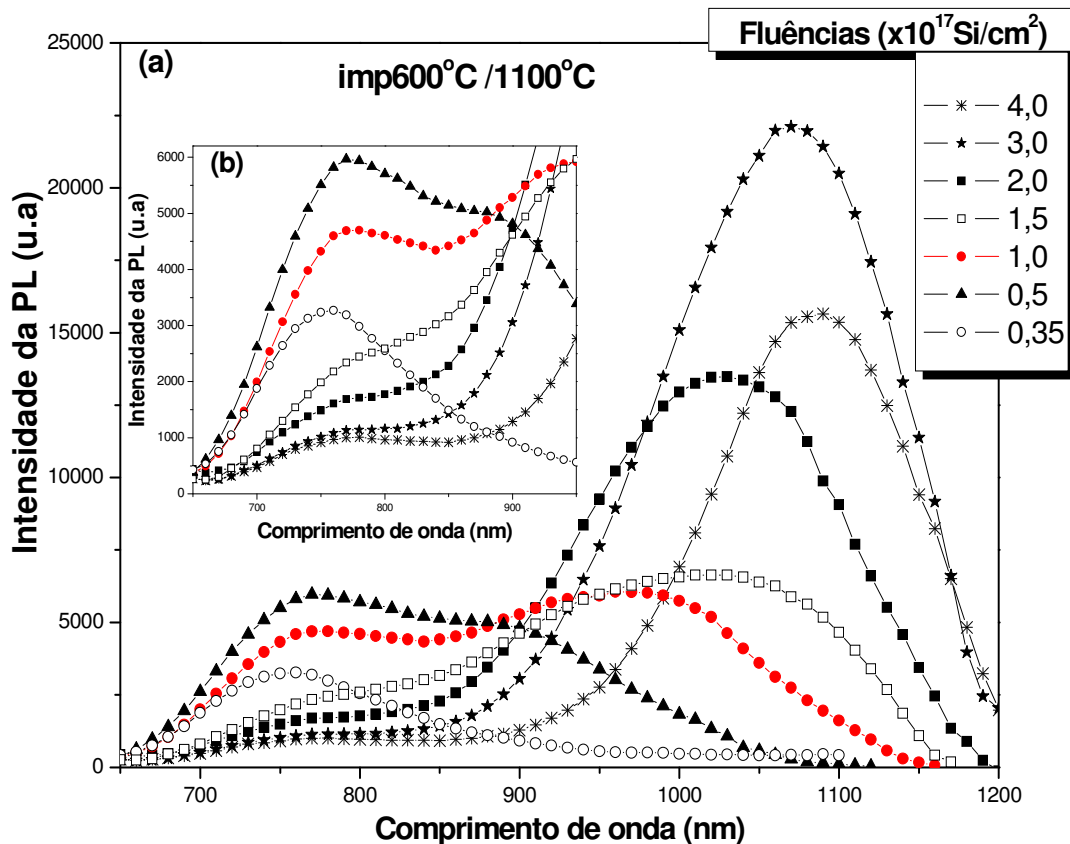


Figura 4.9: (a) Espectros típicos de PL de amostras implantadas a 600 °C e posteriormente tratadas a 1100 °C por 1 h para diferentes fluências implantadas. (b) Esta inserção corresponde aos espectros de PL mostrados em (a) expandidos na região de 650 a 950 nm.

Utilizando o procedimento de ajuste dos espectros por duas curvas gaussianas, mostramos na figura 4.10 os dados referentes à posição e intensidade dos picos de PL para as fluências estudadas de amostras implantadas à temperatura ambiente e a 600 °C, tratadas termicamente a 1150 °C. Para implantações realizadas até 400 °C o comportamento da PL é semelhante à amostra implantada a RT e para as demais temperaturas de implantação, é análogo ao da amostra implantada a 600 °C. Para as outras temperaturas de tratamento térmico o comportamento da PL é muito semelhante.

De modo a facilitar a comparação dos resultados, os gráficos mostrados na figura 4.10 estão na mesma escala. Podemos observar que amostras implantadas a quente apresentam as maiores intensidades de PL na região da segunda banda (pico 2) com um máximo para a fluência de 3×10^{17} Si/cm². A tendência da curva de intensidade do pico 1, conforme pode ser acompanhado nas figuras 4.10 (a) e 4.10 (b), é manter-se praticamente constante, sofrendo apenas um ligeiro decréscimo com a fluência.

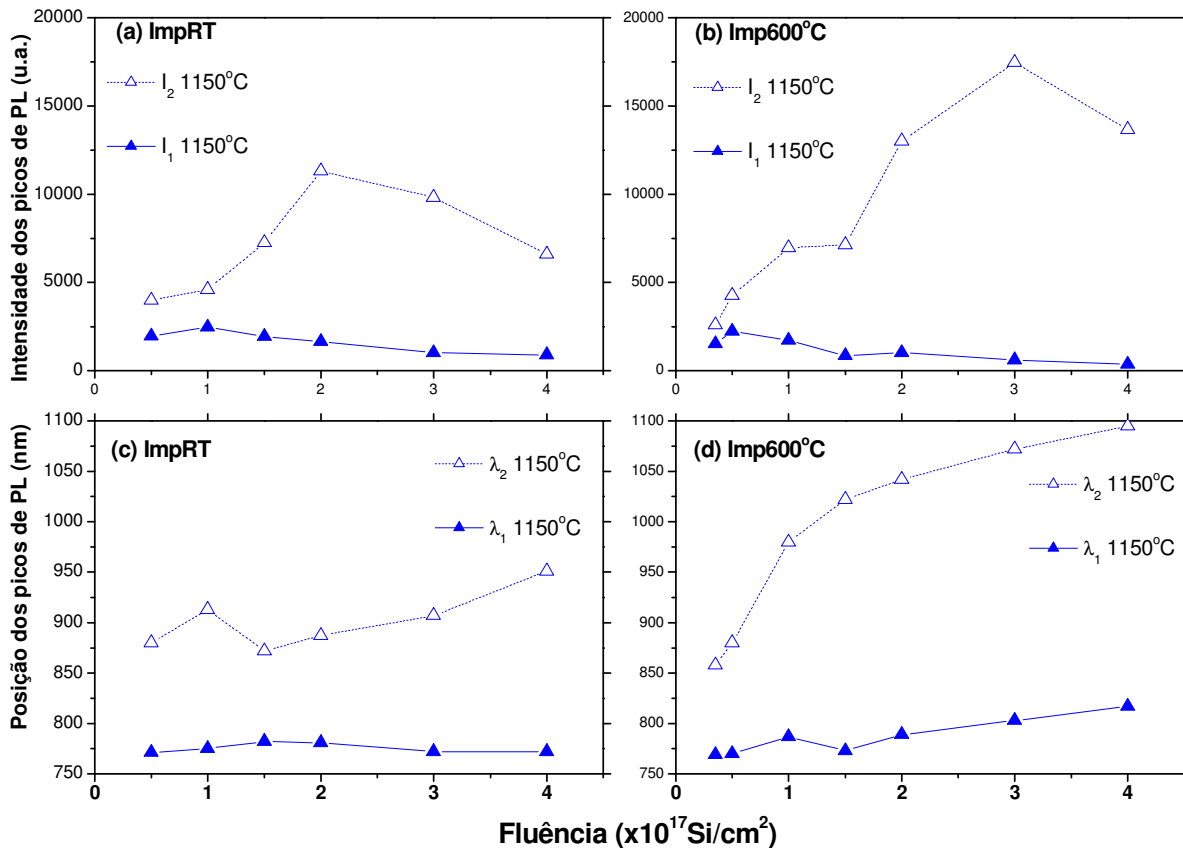


Figura 4.10: (a) e (b) Intensidade e (c) e (d) posição dos picos de PL de amostras implantadas, respectivamente, à temperatura ambiente e a 600 °C, tratadas por 1h a 1150 °C.

Quanto à posição dos picos, o pico 2 desloca-se no sentido de comprimentos de onda mais longos, sendo esta característica mais acentuada para amostras implantadas a quente. Além disso, independente da fluência, o comprimento de onda do pico 2 é sempre superior em comparação à amostra implantada à temperatura ambiente. Por outro lado, o pico 1 quase não altera sua posição com a fluência de implantação.

4.1.4.2 PL em função do tempo de recozimento

Nesta seção analisamos o comportamento da PL em função do tempo de tratamento térmico para os diferentes excessos de Si implantados a partir de 1×10^{17} Si/cm². Na figura 4.11 apresentamos (na mesma escala) os gráficos de intensidade da PL em função do tempo de recozimento de amostras implantadas à temperatura ambiente e a 600 °C. Neste caso, estamos mostrando apenas a intensidade do máximo da PL (λ_2) já que a intensidade do pico 1 segue o mesmo comportamento mostrado na figura 4.7, chegando a ser uma ordem de grandeza menor que o pico 2, sendo esta tendência ainda mais acentuada com o aumento da fluência de implantação.

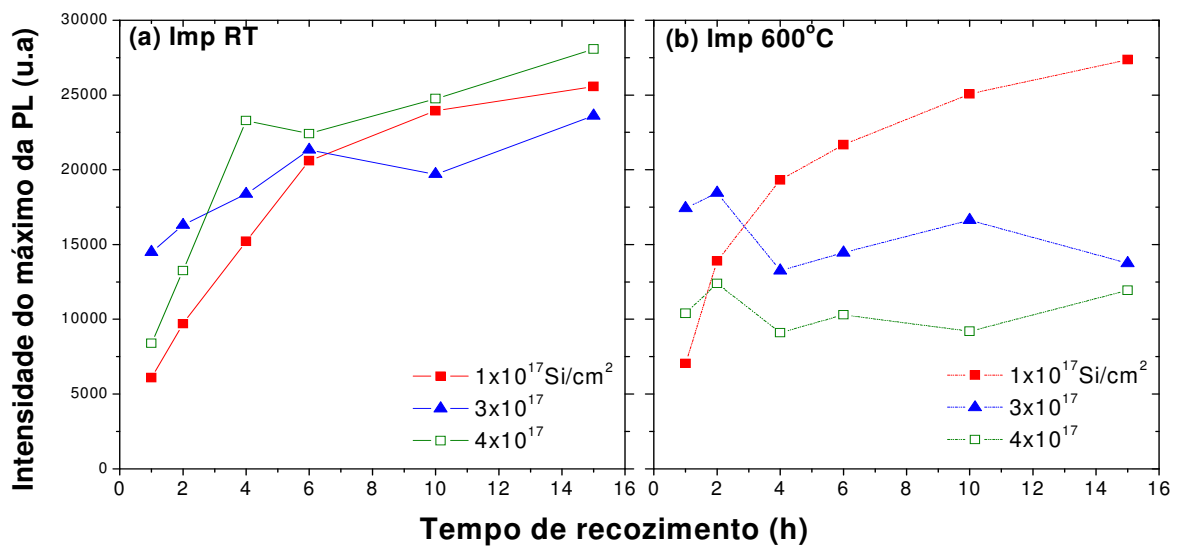


Figura 4.11: Intensidade do máximo de PL para diferentes fluências em função do tempo de tratamento térmico realizado a 1150 °C para amostras implantadas a (a) RT e (b) 600 °C. Os pontos referentes à fluência de 2×10^{17} Si/cm² não estão representados, porém, têm uma tendência bastante similar em comparação às fluências mais altas.

Ao analisar a figura 4.11, observando o comportamento das amostras implantadas a RT, constata-se que em todos os casos a intensidade da PL aumenta com o tempo de recozimento, mostrando uma disposição à saturação a partir de $t = 6$ h. No caso das amostras implantadas a quente a situação é bem diferente. Enquanto que para $\Phi = 1 \times 10^{17}$ Si/cm² a intensidade da PL aumenta com o tempo de recozimento, para as fluências mais altas se observa um ligeiro aumento de I_2 até $t = 2$ h, que diminui posteriormente, mantendo-se constante a partir de 4 h de recozimento. Finalmente, uma comparação entre as figuras 4.11 (a) e 4.11 (b) mostra que enquanto o comportamento da PL é bastante semelhante no caso de $\Phi = 1 \times 10^{17}$ Si/cm², o mesmo não acontece para as fluências mais altas. De fato, após 3 h de recozimento as intensidades de PL das amostras implantadas a RT são significativamente maiores que as das correspondentes amostras implantadas a quente.

Com relação à posição do máximo da PL, podemos verificar na figura 4.12 que este sofre um deslocamento com a fluência para a região de comprimentos de onda mais longos, independente do tempo de recozimento. Para as amostras implantadas a quente, no caso de fluências mais altas, a posição do máximo da PL sofre uma ligeira diminuição a partir de 4 h de recozimento, estabilizando-se em seguida. As fluências de 2×10^{17} e 3×10^{17} Si/cm² não estão representadas, possuindo um comportamento similar intermediário às fluências mostradas na figura 4.12.

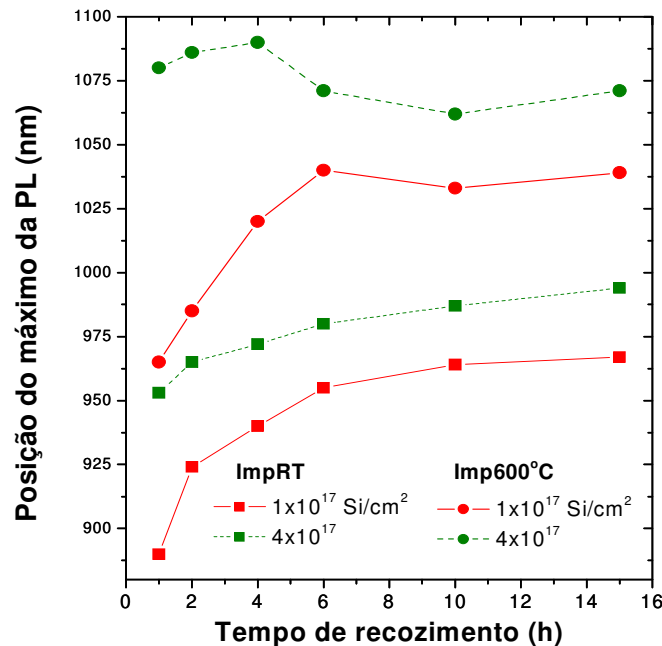


Figura 4.12: Comparação das posições de máximo de PL para as fluências de 1×10^{17} (linhas contínuas) e 4×10^{17} Si/cm² (linhas tracejadas) de amostras implantadas à temperatura ambiente e a 600 °C, em função do tempo de recozimento à 1150 °C.

4.2 Análises de TEM (propriedades estruturais)

A informação estrutural sobre o diâmetro médio e distribuição em tamanho dos nanocristais de Si presentes na matriz de SiO₂ foi obtida por meio de análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) numa configuração de campo escuro em geometria de seção transversal das amostras, possibilitando visualizar sua distribuição de tamanhos em profundidade.

Análises de TEM das amostras conforme implantadas, ou seja, sem a etapa de tratamento térmico posterior, não revelaram a presença de nanocristais de Si, mesmo no caso das mais altas temperaturas de implantação utilizadas (800 °C). Podemos verificar que o tamanho e a distribuição final das nanopartículas na matriz são fortemente influenciados pelos parâmetros de implantação (fluência e temperatura) e parâmetros de tratamento térmico (temperatura e tempo de recozimento).

Na figura 4.13 estão mostradas imagens de TEM onde podemos observar diretamente o efeito de alguns destes parâmetros na formação dos nanocristais. Para comparação, em cada caso, o tempo e a temperatura de tratamento térmico utilizados são os mesmos. Na figura 4.13 (a) e 4.13 (b) estão lado a lado imagens de amostras implantadas, respectivamente, a RT e a 600 °C, ambas a uma mesma fluência (4×10^{17} Si/cm²). Nitidamente se pode constatar que a implantação a quente produz como efeito um crescimento no tamanho final das nanopartículas. Uma análise mais detalhada das imagens de TEM por meio de histogramas revela ainda que um aumento na temperatura de implantação também produz um alargamento na distribuição de tamanhos (σ). Já na figura 4.13 (c) está a imagem de uma amostra implantada a 600 °C com uma fluência duas vezes menor. Uma análise de TEM em alta resolução (HRTEM) da mesma amostra apresentada em 4.13 (c) identifica na figura 4.13 (d) a presença de nanocristais esféricos, onde se podem observar planos cristalinos cuja separação é consistente com a de uma rede do tipo diamante (3,1 Å).

Um aumento no tempo de tratamento térmico após implantação também produz como resultado final nanocristais com diâmetros médios maiores, conforme pode ser observado na figura 4.14. Nas figuras 4.14 (a) e 4.14 (c) representamos os histogramas correspondentes às observações de TEM realizadas em amostras implantadas a RT tratadas termicamente por tempos diferentes. O mesmo é ilustrado nas figuras 4.14 (b) e 4.14 (d) para amostras implantadas a quente. Uma comparação entre as figuras (a) e (c) mostra que mesmo em amostras implantadas a RT, um aumento no tempo de recozimento leva a um aumento do

tamanho médio e da dispersão em tamanhos dos nanocristais. Para as amostras implantadas a quente, aumenta o tamanho médio das nanopartículas, porém a dispersão permanece estável com o tempo de recozimento. Resumidamente, embora para um mesmo tempo de tratamento térmico, amostras implantadas a quente sempre exibam nanopartículas com diâmetros médios maiores, a dispersão em torno do tamanho médio tende a ser independente da temperatura de implantação para longos tempos de tratamento térmico (da ordem de 10 h).

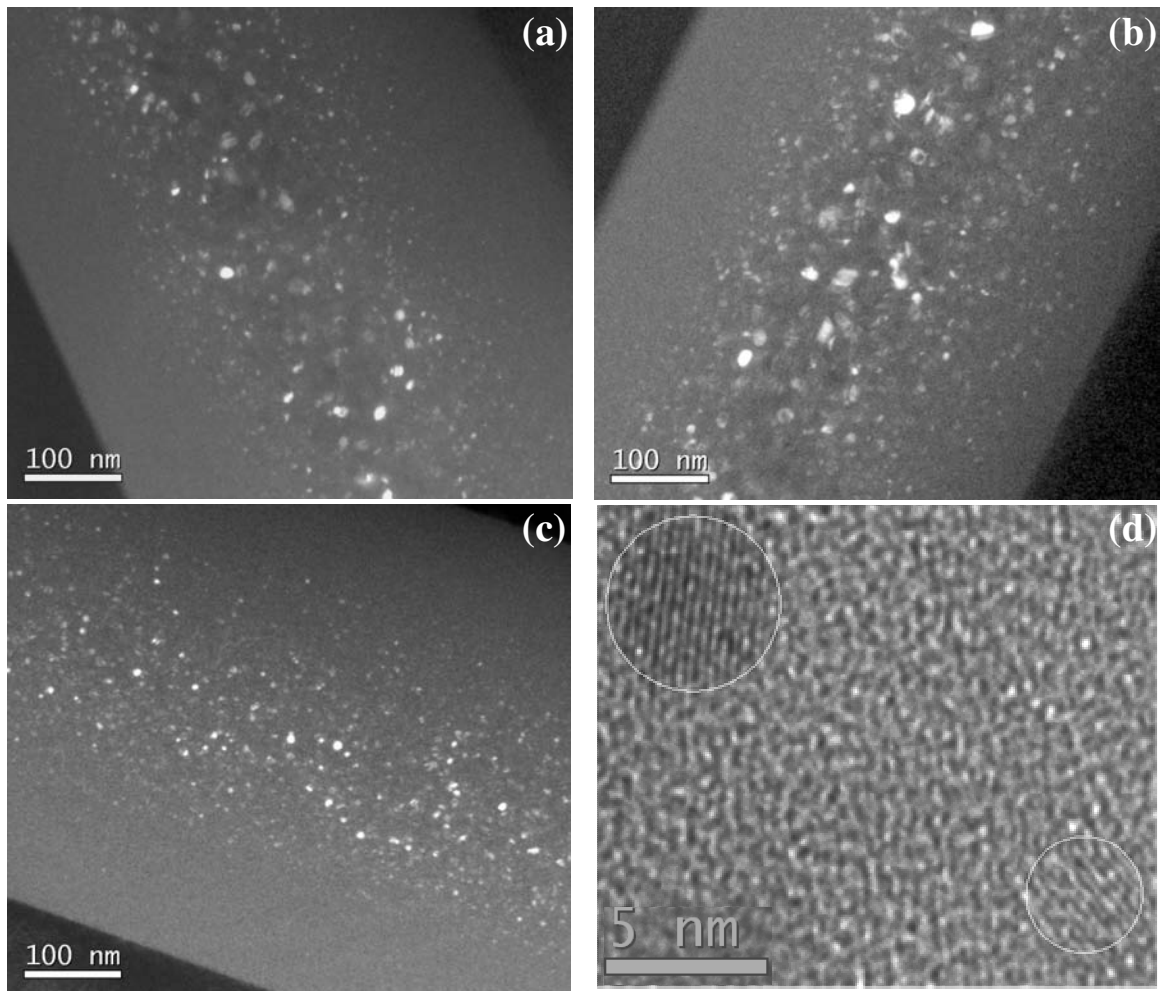


Figura 4.13: Micrografias de TEM em seção transversal de nanocristais de Si em SiO₂ obtidas em contraste de campo escuro. As imagens referem-se à amostras que foram tratadas termicamente a 1150 °C por 1 h, após terem sido implantadas nas fluências e temperaturas, respectivamente, de: (a) 4×10^{17} a RT, (b) 4×10^{17} a 600 °C e (c) 2×10^{17} a 600 °C. (d) Imagem obtida em alta resolução da amostra apresentada em (c). O espaçamento de rede nos nanocristais mostrados em (d) é de 3,1 Å, consistente com a separação em uma rede tipo diamante.

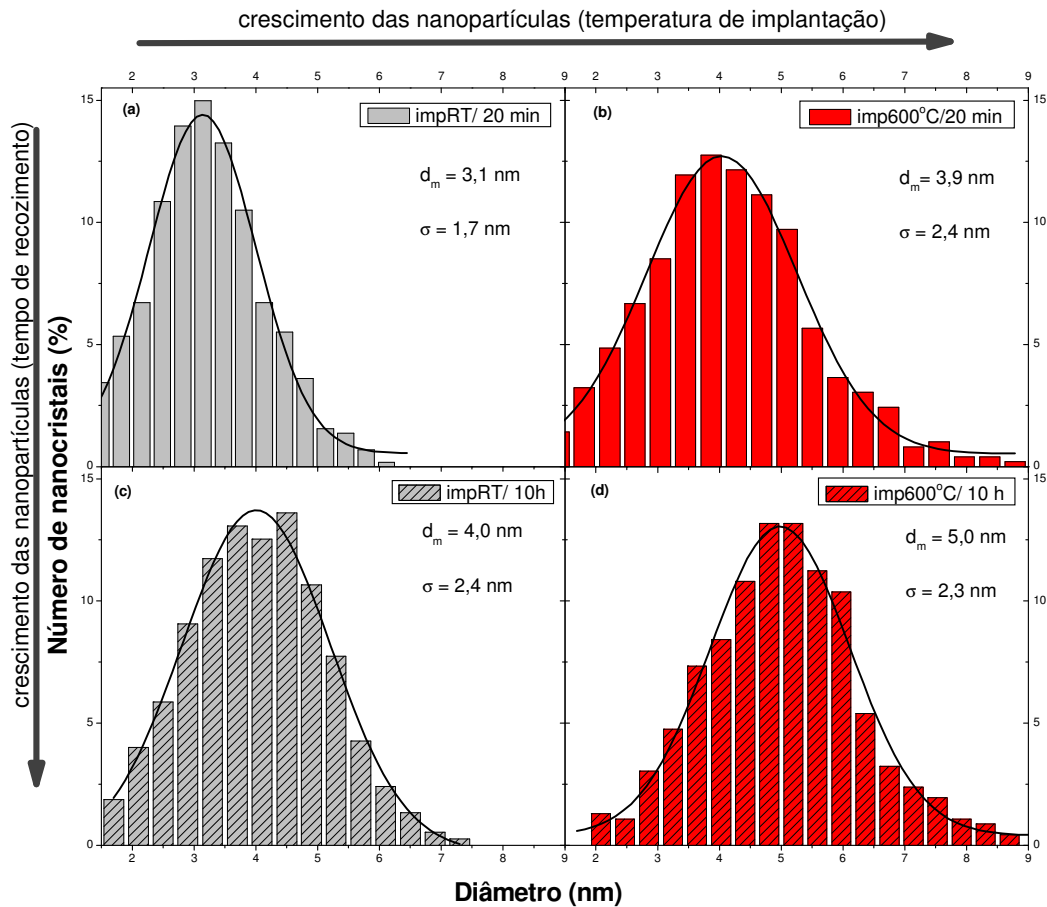


Figura 4.14: Histogramas obtidos de análises das imagens de TEM de amostras implantadas a: (a) e (b) temperatura ambiente e (c) e (d) 600 °C, com uma fluência de 1×10^{17} Si/cm². Estes histogramas referem-se a amostras que foram tratadas termicamente a 1150 °C. Em (a) e (b) por 20 min e em (c) e (d) por 10 h.

No gráfico da figura 4.15 estão resumidos, em função da fluência de implantação, os resultados das análises das micrografias de TEM provenientes dos histogramas. Embora os pontos mostrados nesta figura apresentem uma barra de erro de 10 %, que é inerente da técnica de análise, a tendência é nítida: amostras implantadas a quente produzem como efeito um aumento no tamanho médio dos nanocristais, independente da fluência de implantação. Para uma mesma temperatura de implantação, conforme era de se esperar, com o aumento da fluência o tamanho médio das nanopartículas aumenta. A figura 4.15 (b) mostra que a dispersão de tamanhos, além de ser maior para amostras implantadas a quente, também cresce com a fluência.

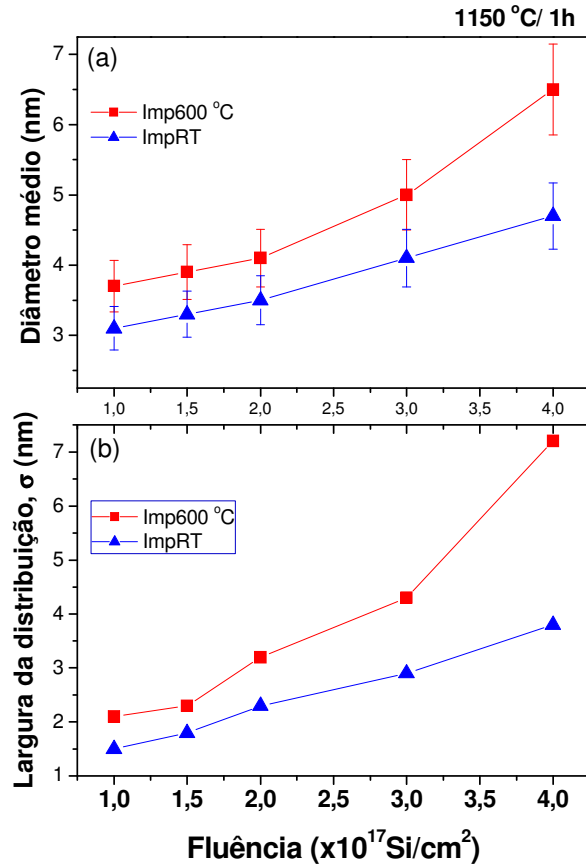


Figura 4.15: Resultados das análises de TEM para amostras implantadas a RT e a 600 °C. (a) diâmetro médio das nanopartículas e (b) largura da distribuição de tamanhos em função da fluência de implantação. A barra de erro em (a) é de 10 %.

4.3 Discussão dos resultados e conclusões

4.3.1 Efeito da temperatura de implantação

Nossos resultados de PL mostram que independente da temperatura de implantação os espectros apresentam a característica de serem compostos por duas bandas. Porém, este comportamento se torna particularmente evidente quando a temperatura de implantação é superior a 400 °C.

A principal característica das amostras implantadas a quente, em especial para tratamentos térmicos de curta duração (até 2 h), é a proeminência da banda localizada na região comprimentos de onda de mais longos (menor energia do espectro). Em comparação com a amostra implantada à temperatura ambiente, para uma mesma fluência e nas mesmas condições de tratamento térmico, o máximo desta banda nas implantações a quente é sempre

mais intenso e deslocado para comprimentos de onda maiores. Observamos que o aumento na temperatura de implantação produz uma notável mudança na forma de linha dos espectros de PL, tanto em intensidade como em λ . Deslocamentos no espectro de PL são normalmente relacionados com variações na distribuição de tamanhos das nanopartículas presentes na amostra, seguindo um mecanismo de emissão associado a efeitos de confinamento quântico, conforme discutido no capítulo 1.

As análises de TEM confirmam um aumento tanto no diâmetro médio das nanopartículas como um alargamento na distribuição de tamanhos na matriz em função da temperatura de implantação. Embora observações de TEM de amostras implantadas, inclusive à temperatura de 800 °C, não mostrem qualquer evidência da formação de nanocristais, acreditamos que o aumento na temperatura de implantação tenha como efeito o desenvolvimento de centros de pré-nucleação dos nanocristais de Si na matriz. Estas nanopartículas pré-nucleadas desempenhariam um papel importante na etapa posterior de tratamento térmico a alta temperatura, possibilitando a formação de um maior número de centros de nucleação que na amostra implantada à temperatura ambiente. O espaçamento entre os centros seria menor, o que facilitaria o processo de crescimento a partir do excesso de silício depositado na matriz. Portanto, a difusão do excesso de Si na matriz pode vir a ser facilitada pela temperatura de implantação, pois a estabilidade de cristais de dimensões nanométricas depende do balanço entre seu volume e energia livre de superfície, fazendo, conseqüentemente, com que seu ponto de fusão seja muito menor que a temperatura de fusão convencional para o material *bulk* [63, 104]. Deste modo, nas amostras implantadas a quente, nanopartículas maiores seriam formadas após o tratamento térmico a alta temperatura, o que realmente é observado por TEM. Em resumo, as implantações a quente produzem como conseqüência a geração de um número maior de nanocristais, com diâmetro médio maior e numa distribuição de tamanhos mais alargada do que aquelas obtidas por implantação a RT.

No início deste estudo, realizamos testes com tratamentos térmicos em temperaturas inferiores a 1100 °C (900 °C a 1050 °C) nas amostras implantadas a alta temperatura, entretanto, o sinal de PL foi extremamente fraco e por meio de TEM não detectamos qualquer formação de nanocristais. Isto ocorre porque, mesmo que as amostras tenham sido implantadas a alta temperatura, a separação de fase (processo de crescimento do nanocristal) só ocorre a partir de 1100 °C.

O efeito da temperatura de implantação, tanto na intensidade, quanto na posição relativa das bandas de PL, começa a ser perceptível a partir de implantações realizadas a 400 °C, originando uma mudança na forma de linha da PL. Diferentes fatores determinam a

intensidade da banda de PL e sua posição, dentre eles: a densidade de nanocristais na matriz, seu tamanho médio, a natureza da interface nanocristal/SiO₂, processos não-radiativos competitivos, etc. Podemos atribuir uma seção de choque de absorção a cada nanocristal, que por sua vez está relacionada ao produto da intensidade relativa da transição (*oscillator strength*) pela densidade eletrônica de estados às bordas de banda. Conforme o tamanho da nanopartícula diminui, aumenta a intensidade relativa da transição (maior probabilidade de transição não-assistida por fônons), porém ocorre uma redução na densidade de estados. Para um certo tamanho esse produto será máximo. Ou seja, existe um tamanho crítico para o qual a intensidade da PL é máxima. Este tamanho tem uma analogia com o raio de Bohr que, se enquadrando no caso de confinamento quântico forte, corresponderia a nanocristais de diâmetros de até ~ 5 nm. Por exemplo, vemos na figura 4.4 que as maiores intensidades de PL são obtidas para os recozimentos a 1100 e 1150 °C, independente da temperatura de implantação. Fixando-se os demais parâmetros, o tamanho médio das nanopartículas cresce com a temperatura de recozimento, conforme evidenciado pelo *redshift* dos espectros e por análises de TEM. Deste modo, é a estas temperaturas de recozimento onde temos o maior número de nanopartículas fotoluminescentes. Analisando ainda a figura 4.4, a intensidade da PL do pico 2 a 1150 °C é muito similar a de 1100 °C; no entanto, sofre um decréscimo a partir de implantações a 700 °C. Isto pode indicar que nestas condições a distribuição de nanopartículas já teria ultrapassado seu tamanho médio crítico para o qual se tem o máximo de emissão.

O deslocamento do pico 2, (λ_2) na figura 4.5, para comprimentos de onda maiores em função da temperatura de implantação está associado ao crescimento das nanopartículas com esta temperatura. Entretanto, existe uma saturação para implantações a partir de 700 °C, pois pode ocorrer que as nanopartículas maiores formadas sejam opticamente inativas, em função do seu elevado tamanho.

No estudo em função da fluência, o efeito da temperatura de implantação continua visivelmente presente. Além disso, conforme mostramos na figura 4.9, a mudança na forma dos espectros com a fluência é inédita, mesmo para amostras implantadas a RT. Em estudos realizados em sistema de nanocristais produzidos por implantação à temperatura ambiente em condições semelhantes, não observaram uma variação na posição do pico da PL com a fluência [103], provavelmente em função das amostras terem sido medidas em alta densidade de potência de excitação. O deslocamento do espectro de PL com a fluência para a região de λ mais longos é esperado em função do aumento no excesso de Si presente na matriz produzir nanocristais de tamanho médio maior – veja a figura 4.15.

Na figura 4.10, independente da fluência, tanto a intensidade quanto a posição dos picos apresentam valores maiores para as amostras implantadas a quente. Além dos fatores já discutidos, um outro efeito da temperatura de implantação, seria o de proporcionar a formação de nanopartículas com estrutura mais relaxada, tendo um grau menor de tensões internas e/ou superficiais. Isto poderia influenciar diretamente na luminescência já que existem relatos de que tensões afetam a concentração e morfologia de defeitos na interface Si/SiO₂ [105] e esses defeitos afetam na intensidade da PL.

4.3.2 PL em função do tempo de tratamento térmico

Conforme já foi mencionado na seção 4.1.3, o tratamento térmico posterior à alta temperatura das amostras implantadas produz nucleação e crescimento dos nanocristais na matriz, mas também tem seu papel no rearranjo da interface, melhorando a qualidade da mesma e diminuindo tensões.

Para as amostras implantadas à temperatura ambiente, o comportamento da PL para as diferentes fluências é muito semelhante em função do tempo de recozimento – veja figuras 4.11 e 4.12. Ou seja, tanto a intensidade da PL quanto o máximo do pico tendem à saturação por volta de 6 h de recozimento. Esta tendência pode estar relacionada ao fato de que o excesso de Si disponível à formação dos nanocristais disperso na matriz começa a diminuir por ser incorporado aos mesmos, conforme o tempo de recozimento é aumentado. Também existe a possibilidade dos nanocristais, em função de seu aumento de tamanho com o tempo de recozimento, começarem a atingir o tamanho ideal na distribuição para o qual se tem a máxima emissão.

Para o caso das amostras implantadas a quente, o tamanho médio inicial dos nanocristais é maior do que nas amostras implantadas à temperatura ambiente. Desse modo, o comportamento observado na figura 4.11 condiz com o fato de que o tamanho médio crítico da distribuição, nas amostras implantadas a 600 °C, já tenha sido atingido para a fluência de 3×10^{17} Si/cm², nas duas primeiras horas de tratamento térmico. Por outro lado, para a fluência de 1×10^{17} Si/cm² a intensidade continua aumentando com o tempo de recozimento, tendendo à saturação da mesma forma que na amostra implantada à temperatura ambiente, porém, apresentando uma intensidade maior em relação à mesma.

Quanto à posição do máximo da PL, para a amostra implantada a 600 °C nas fluências mais altas, ocorre um ligeiro deslocamento deste no sentido de comprimentos de onda mais

curtos, em oposição ao esperado. Podemos supor que isto seja devido ao fato dos nanocristais no centro da distribuição na matriz, onde se encontra o maior excesso de Si, já terem ultrapassado o tamanho máximo para o qual ainda se tem a possibilidade de transições não assistidas por fônons, simplesmente diminuindo a emissão característica dessa região. Porém, simultaneamente, as nanopartículas presentes nas bordas da distribuição do excesso de Si implantado, que possuem tamanhos menores, continuariam emitindo, permanecendo luminescentes.

Em relação ao pico localizado na região de comprimentos de onda mais curtos do espectro de PL, sua intensidade tende a diminuir em função da temperatura de implantação, da fluência, da temperatura e do tempo de tratamento térmico. Por outro lado, sua posição praticamente não se altera, ficando por volta dos 780 nm (~1,6 eV). Este comportamento será discutido na próxima seção, estando associado com sua possível origem.

4.3.3 Origem da PL

Nos gráficos da figura 4.16 correlacionamos os diâmetros médios de amostras analisadas por TEM com as respectivas posições (energias) dos picos de PL. Observa-se que a posição do pico 1 (quadrados cheios) praticamente não varia, ficando em torno de 1,6 eV. Para os pontos experimentais referentes ao pico 2 para a amostra implantada a 600 °C, figura 4.16 (a) (círculos abertos), existe uma boa concordância com a curva teórica contínua, que se refere ao cálculo da energia de confinamento do éxciton por meio da teoria de aproximação de massa efetiva. Neste caso, conforme discutido na seção 1.4 do capítulo 1, assumindo um potencial de barreira infinita, a energia de recombinação do éxciton para um ponto quântico tridimensionalmente confinado pode ser expressa como $E = E_{\text{bulk}} + C/d^2$, onde E_{bulk} é a largura da banda proibida para o Si *bulk*, d é o diâmetro da nanopartícula e C é o parâmetro de confinamento.

Os dados mostrados na figura 4.16 (a) são mais bem ajustados pela equação $E = 1,14 + 0,78/d^2$. O parâmetro de confinamento de 0,78 vem do termo $(\hbar\pi)^2/2m$ na equação 1.1. Onde, $\frac{1}{m} = \frac{1}{m_{\text{eff}}} + \frac{1}{m_{\text{heff}}}$, sendo $m_{\text{eff}} = 0,81 m_e$, a massa efetiva do elétron e $m_{\text{heff}} = 0,18 m_e$ a massa efetiva da lacuna e m_e a massa do elétron. As massas efetivas são assumidas serem isotrópicas nas três direções.

A curva pontilhada vem da referência [50], e refere-se a cálculos pela aproximação *tight-binding*, incluindo a interação Coulombiana do par e-h de forma não-perturbativa na resolução do Hamiltoniano *tight binding* padrão. Neste caso, os pontos experimentais do pico 2 da amostra implantada à temperatura ambiente, figura 4.16 (b), é que têm uma melhor concordância com esta curva. Entretanto, se utilizássemos o método da massa efetiva com o mesmo parâmetro de confinamento, porém, calculado para o estado excitado de $n = 2$, o fator 0,78 ficaria multiplicado por 4 e, então, a curva resultante coincidiria com os pontos experimentais desta amostra. Portanto, o método correto, ou o modelo teórico que melhor se ajusta aos pontos experimentais, é uma questão que continua em aberto.

Porém, independente do método utilizado para ajustar os pontos experimentais referentes à posição (energia) do pico 2 na figura 4.16, podemos observar que o comportamento apresentado por este pico está associado à recombinação de portadores no interior dos nanocristais devido a efeitos de confinamento quântico, enquanto que a energia de emissão do pico 1 não apresenta uma dependência com o diâmetro das nanopartículas.

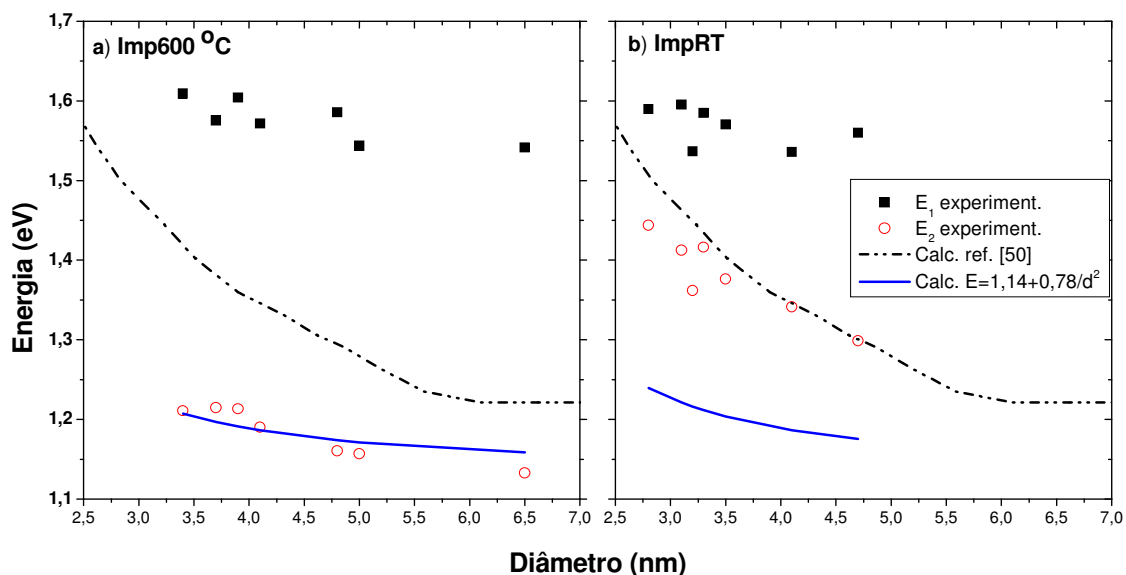


Figura 4.16: Correlação entre diâmetro médio obtido por TEM e energia dos picos de PL das respectivas amostras. Em (a) amostra implantada a 600 °C e em (b) amostra implantada à temperatura ambiente. As linhas contínua e pontilhada representam cálculos diferentes para a energia de confinamento do éxciton.

Entretanto, deve-se ter cautela em correlacionar propriedades estruturais obtidas por TEM com propriedades ópticas de medidas de PL. Primeiro porque nanocristais menores que 1 nm de diâmetro são de difícil observação em TEM e segundo, porque esta técnica não fornece uma distinção entre nanopartículas fotoluminescentes ou não.

A partir deste ponto iremos discutir uma possível explicação para a emissão da banda com pico em torno de 1,6 eV. Embora a matriz amorfa de SiO₂ tenha *gap* direto, esta não contribui para a PL, pois seu *gap* é > 8 eV e a energia utilizada na excitação é de 2,54 eV. Entretanto, esta camada de óxido de silício desempenha funções importantes: i) reduz o número de ligações pendentes na interface Si/SiO₂ que agem como centros de recombinação não-radiativa; ii) efetua o confinamento quântico dos portadores fotogerados dentro do núcleo cristalino da nanopartícula devido à sua ampla largura de banda; iii) é responsável pela criação de novos estados eletrônicos na região interfacial (estes estados surgem devido à interconexão entre átomos de oxigênio da camada amorfa de SiO₂ e o núcleo cristalino de Si). A taxa da composição química da região interfacial varia entre SiO₂ amorfo (Si:O =1:2) e Si cristalino (Si:O =1:0). Ou seja, esta região contém quantidades não estequiométricas de átomos de oxigênio. Cálculos *ab initio* [106, 107], indicam que átomos de oxigênio podem reduzir a largura da banda proibida a valores menores que aqueles do núcleo cristalino, tornando possível o aprisionamento e recombinação nesta região, de elétrons, lacunas e éxcitons fotogerados.

O comportamento do pico 1, em nossos estudos, sugere estar ligado ao fato da existência de estados radiativos situados na região da interface Si/SiO₂. Estes estados radiativos são comumente denominados defeitos ou estados de interface. Este aprisionamento de carga em estados de interface ocorreria até um determinado tamanho de nanopartícula, tornando a energia da emissão independente do tamanho das mesmas. Isto pode ser mais bem entendido seguindo o raciocínio a seguir. Suponhamos que em uma dada nanopartícula, ou numa distribuição, a recombinação por efeito de confinamento quântico dos portadores devesse ocorrer naturalmente a uma dada energia com um pico, digamos em 1,8 eV. Entretanto, na região interfacial existem estados eletrônicos com um centro de captura (um poço) em 1,6 eV. Neste caso, fótons com energia superior a 1,6 eV gerados pela recombinação dos portadores, que teriam sido aprisionados nesta região, não seriam emitidos. Sendo estes estados interfaciais centros de recombinação radiativa, teríamos como resultado uma reemissão em 1,6 eV, cuja intensidade dependeria do número desses portadores capturados. Somente seria visível uma emissão dependente do tamanho das nanopartículas para fótons gerados por nanocristais de tamanhos maiores, que emitissem a uma energia inferior a 1,6 eV.

No sentido de reforçar e melhor entender essa idéia, podemos recorrer à referência [58]. Neste cenário, um estado localizado na interface Si/SiO₂ captura o elétron, a lacuna, ou ambos, onde, então, se recombinam radiativamente. Um exemplo disto envolveria ligações

Si=O formadas pelo contato dos pontos quânticos com átomos de oxigênio da matriz. Os estados eletrônicos associados com esta ligação na interface aparecem dentro da banda proibida, contanto que o tamanho do ponto quântico seja pequeno o suficiente, conforme ilustrado na figura 4.17 (a), adaptada da referência [58]. A captura do elétron e da lacuna (para diâmetros < 2 nm – regiões 2 e 3, figura 4.17) é suposta ocorrer numa escala de tempo muito curta (tempos típicos de aprisionamento podem ser tão curtos quanto picosegundos [108]). A figura 4.17 (b), mostra que quando isto acontece a energia da PL medida aumenta muito mais lentamente que a largura da banda proibida e eventualmente satura. Na figura 4.17 (b) (referência [58]) é mostrado o gráfico da energia da PL calculada (linhas) e medida (círculos) em função do diâmetro para pontos quânticos de Si passivados com H (curva superior) e pontos quânticos de Si contendo no mínimo uma ligação de superfície Si=O. Os dados concordam com os cálculos da figura 4.17 (a).

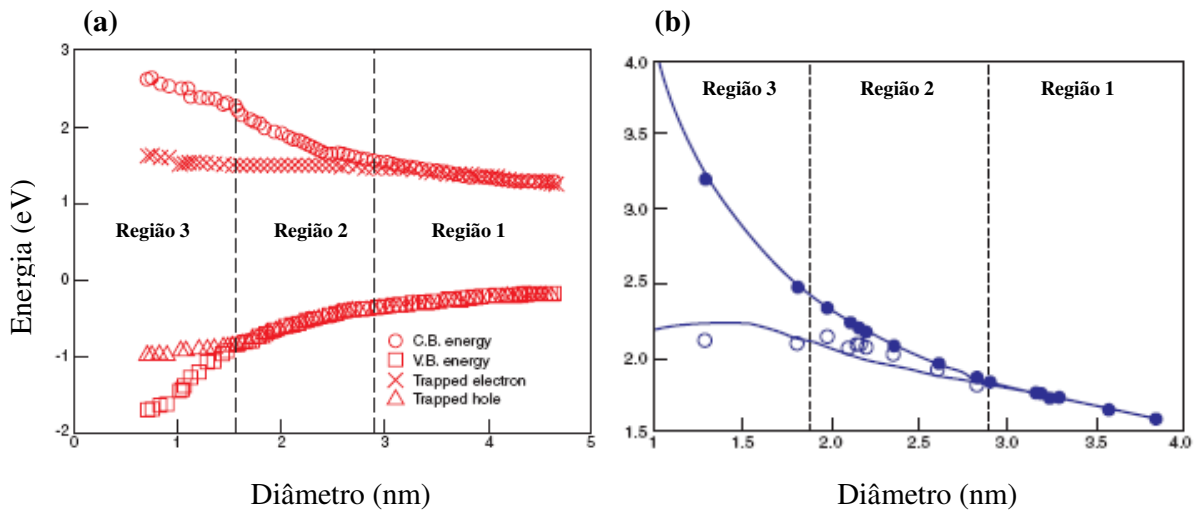


Figura 4.17: (a) Níveis de energia da banda de condução e da banda de valência calculados para pontos quânticos de Si passivados com Hidrogênio e níveis de energia calculados associados com um elétron e uma lacuna capturados na ligação Si=O da interface. Conforme o tamanho diminui e a largura da banda proibida aumenta devido ao confinamento quântico, os níveis da ligação Si=O aparecem dentro da banda proibida. (b) Energia da PL calculada (linhas) e medida (círculos) para pontos quânticos de Si passivados com H (curva superior) e pontos quânticos de Si contendo no mínimo uma ligação de superfície Si=O. Os dados concordam com os cálculos da figura 4.17 (a). Figura adaptada da referência [58].

Capítulo 5

Efeito do ambiente de tratamento térmico

Neste capítulo apresentamos os resultados referentes ao estudo realizado sobre a influência do ambiente do tratamento térmico na fotoluminescência dos nanocristais de Si. Inicialmente trataremos do caso em que as amostras foram submetidas a um processo de passivação com hidrogênio (*forming gas – FG*), onde obtivemos um considerável aumento no sinal da PL. Posteriormente, na seção seguinte, comparamos o efeito de se realizar o recozimento em atmosferas de N₂ ou Ar, subsequente a uma etapa de pós-irradiação das amostras.

5.1 Passivação com Hidrogênio

5.1.1 Introdução

A passivação de estados não-radiativos e defeitos na interface Si/SiO₂ é um método eficaz de aumentar a eficiência radiativa em nanocristais de Si sem afetar o mecanismo de emissão. Por exemplo, uma única ligação pendente é suficiente para extinguir a PL de um nanocristal de Si [77]. Em particular centros de defeitos do tipo P_b (*paramagnetic centers*), mais comumente ($\bullet\text{Si} \equiv \text{Si}_3$), simbolizando o caso de três átomos de Si ligados a um outro com uma ligação covalente em aberto, são conhecidos por serem a maior fonte de aprisionamento de carga na interface Si/SiO₂. Existem vários relatos na literatura que confirmam o aumento na eficiência radiativa da PL de nanoestruturas de Si, através de sua passivação com hidrogênio pela realização de tratamentos térmicos em FG padrão (mistura com 95 % de N₂ e 5 % de H₂) [19, 80, 109, 110].

A investigação do comportamento de amostras implantadas a quente em comparação com amostras tratadas à temperatura ambiente, utilizando este tipo tratamento térmico, tem

por objetivo aumentar o conhecimento sobre as propriedades ópticas de nossas amostras. Por um lado, gostaríamos de responder à questão se amostras produzidas por implantação a quente são mais opticamente ativas, possuindo menos defeitos não-radiativos de interface. Por outro lado, em função da temperatura de implantação ter sido variada, seria interessante observar o efeito efetivo da passivação nesse tipo de amostras.

O processo de passivação das amostras foi realizado a 475 °C numa mistura gasosa padrão contendo 95% de N₂ e 5% de H₂ à pressão de 1 atm. A realização deste experimento foi testada numa dado conjunto de amostras utilizando vários intervalos de tempo em FG. Apesar de observar que o tempo mínimo necessário nesse processo para se obter o máximo em intensidade de PL é de 20 min, optamos por realizar esses tratamentos durante 1 h. É importante destacar que este processo não produz modificação na distribuição de tamanhos das nanopartículas [111], conforme também verificamos por TEM. Além disso, se realizarmos um tratamento térmico posterior à temperatura de 1150 °C é eliminado totalmente o efeito da passivação em hidrogênio, trazendo os espectros de PL a sua forma original antes da passivação. Também cabe salientar que os espectros, tanto antes quanto após a realização de FG, são estáveis, não sofrendo alteração com o tempo de armazenamento das amostras, diferentemente do que tem sido relatado para Si poroso.

5.1.2 Resultados

Os espectros de PL apresentados na figura 5.1 nos dão uma mostra da evolução da PL após a realização de tratamento em FG. Em 5.1 (a) temos espectros das amostras originais que foram implantadas a RT e a 600 °C e tratadas por 30 min a 1150 °C. Em 5.1 (b) estão os espectros das respectivas amostras após o processo de passivação em FG. Na figura 5.1 (b) o máximo da escala, no eixo vertical do gráfico, é 20 vezes maior do que em 5.1 (a). Não só a intensidade dos espectros aumenta significativamente como também sua forma varia, diferente de outros resultados encontrados na literatura. A mudança na forma da PL se dá principalmente em virtude do deslocamento sofrido pelo pico 2 para comprimentos de onda mais longos. Os espectros foram ajustados com duas gaussianas, porém, concentraremos nossa descrição ao pico 2, visto que a evolução do pico 1 é estável, sem variação de posição, apenas duplicando sua intensidade após passivação.

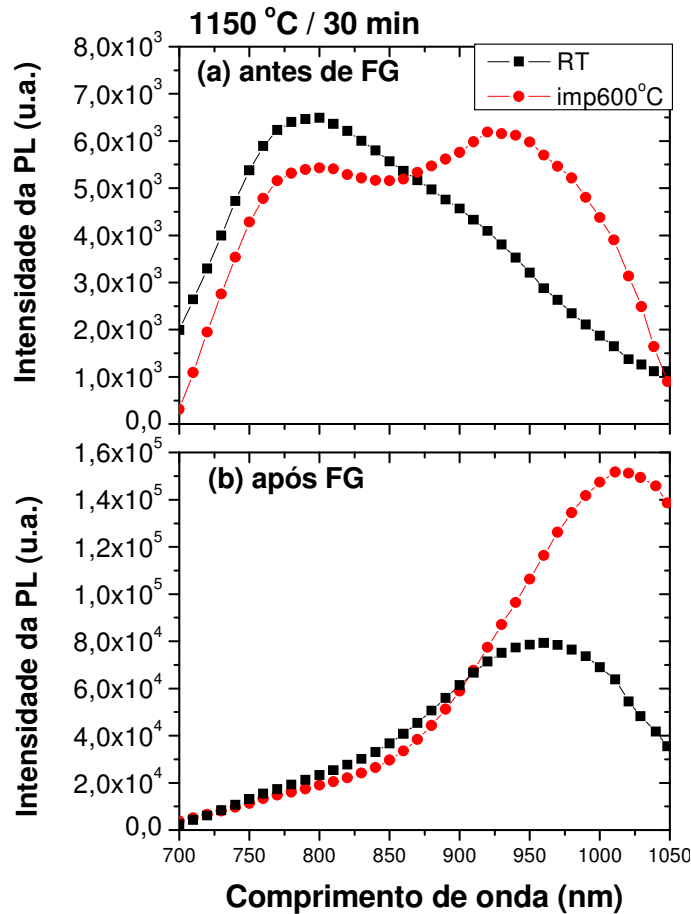


Figura 5.1: Espectros de PL de amostras implantadas a RT e a 600 °C (1×10^{17} Si/cm²) tratadas termicamente à 1150 °C por 30 min. (a) Espectros antes da realização do tratamento em FG e (b) após o referido tratamento.

Na figura 5.2 mostramos a intensidade e a posição do máximo da PL, antes e após o processo de passivação, em função do intervalo de tempo em que as amostras foram previamente tratadas a 1150 °C. Podemos observar na figura 5.2 (a) que o efeito do tratamento em FG, no aumento da intensidade da PL, evolui com o tempo de pré-recozimento a 1150 °C. Contudo, para amostras que foram previamente recozidas a partir de 2 h existe uma tendência à estabilização da PL. Além disso, o aumento da intensidade do máximo da PL é mais pronunciado para amostras implantadas a 600 °C, sendo em média o dobro, comparado às amostras implantadas à temperatura ambiente. Após tratamento em FG a posição do máximo da PL exhibe um deslocamento de cerca de 60 nm para comprimentos de onda mais longos – veja figura 5.2 (b).

Na verdade, a mudança na forma espectral após o processo de FG ocorre em função de que o aumento na intensidade da PL não é uniforme para todos os centros emissores,

existindo uma passivação preferencial correspondendo à região de emissão das nanopartículas maiores, ou seja, no sentido de comprimentos de onda mais longos. De forma a melhor elucidar este aspecto, apresentamos na figura 5.3 gráficos obtidos tomando-se a razão entre os espectros de amostras passivadas em relação às respectivas amostras não passivadas. Na figura 5.3 (a) mostramos alguns resultados deste processo para o caso de amostras implantadas a 600 °C (1×10^{17} Si/cm²) tratadas em diferentes intervalos de tempo a 1150 °C e passivadas posteriormente por 1 h. Podemos observar nitidamente a tendência do aumento relativo da PL ser intensificado para a região de comprimentos de onda maiores e, além disso, ser dependente do tempo em que as amostras foram previamente recozidas a 1150 °C.

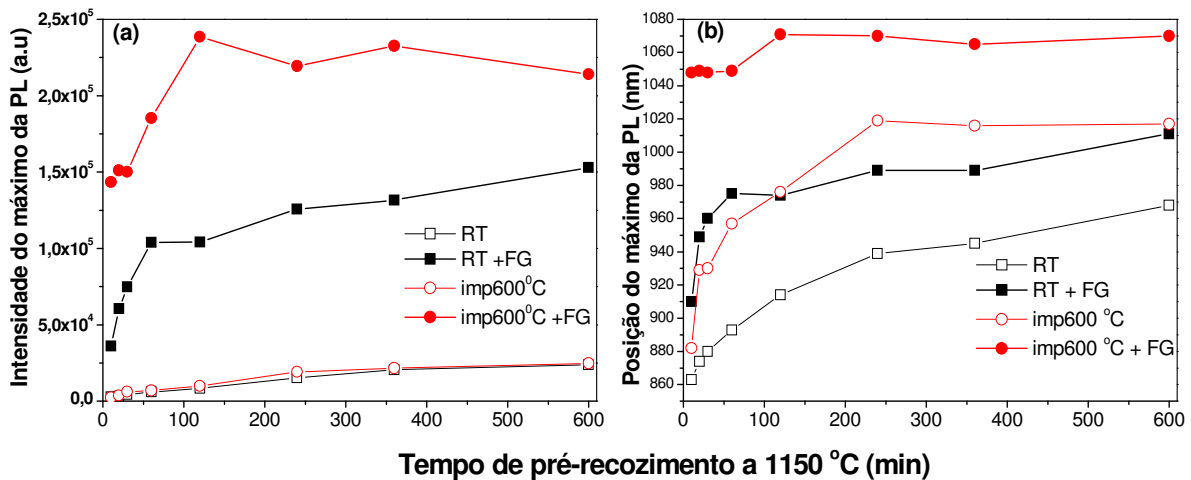


Figura 5.2: Comparação dos resultados de PL de amostras implantadas a RT e a 600 °C (1×10^{17} Si/cm²) antes e após etapa de tratamento em FG. (a) Intensidade e (b) posição do máximo da PL. Símbolos abertos e fechados correspondem, respectivamente, aos resultados antes e após o tratamento em FG.

Para a região de comprimentos de onda até aproximadamente 800 nm, o aumento relativo na intensidade da PL é da ordem de 2 vezes e quase não difere em função do tempo de tratamento térmico prévio à passivação – veja figura 5.3. Entretanto, a partir de 800 nm o acréscimo relativo no sinal da PL aumenta significativamente com o comprimento de onda, sendo este comportamento mais pronunciado para amostras que, previamente à passivação, foram recozidas por intervalos de tempo mais curtos. Um outro aspecto importante a ser salientado é mostrado na figura 5.3 (b), onde comparamos uma das curvas apresentadas na figura 5.3 (a), referente a uma amostra implantada a 600 °C previamente tratada a 1150 °C por 2 h, com a de uma amostra implantada à temperatura ambiente, tratada nas mesmas

condições. O comportamento observado para a amostra implantada a RT é o mesmo, possuindo, entretanto, um maior acréscimo relativo na intensidade da PL. Comparando-se pontos das duas curvas, por exemplo, para $\lambda = 950$ nm se obtém uma diferença de quase 40 %. Esta diferença deixa de ser significativa quando comparamos estes resultados para amostras que foram submetidas a longos tempos de pré-recozimento a 1150 °C (da ordem de 10 h).

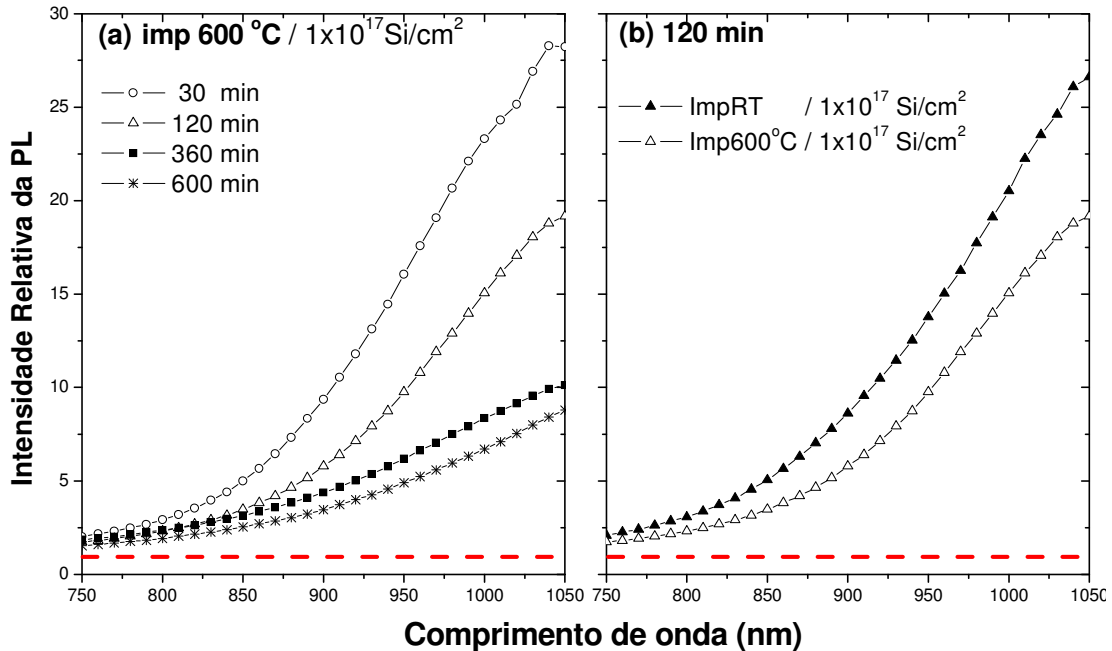


Figura 5.3: Curvas de aumento relativo da intensidade da PL obtidas tomando-se a razão entre os espectros de amostras tratadas em FG em relação aos espectros das respectivas amostras não passivadas. (a) Comparação destas curvas para amostras implantadas a 600 °C e previamente recozidas por diferentes intervalos de tempo. (b) Comparação de curvas referente a uma amostra implantada a RT e outra implantada a 600 °C, ambas previamente recozidas a 1150 °C por 2 h. A linha tracejada indica a normalização realizada em relação a cada espectro original, antes da passivação.

As amostras implantadas em outras fluências e recozidas por diferentes intervalos de tempo, cujos resultados foram descritos no capítulo 4, também sofreram tratamento térmico posterior em FG. A evolução na forma dos espectros tem a mesma tendência ilustrada na figura 5.1, ou seja, os espectros apresentam um aumento expressivo em sua intensidade, principalmente na região de comprimentos de onda mais longos, para onde ocorre um grande deslocamento do máximo da PL. Na figura 5.4 ilustramos a evolução do máximo da intensidade da PL e de sua posição para as diferentes fluências implantadas a 600 °C, em

função do tempo de tratamento térmico a 1150 °C, após realização do processo de passivação com hidrogênio.

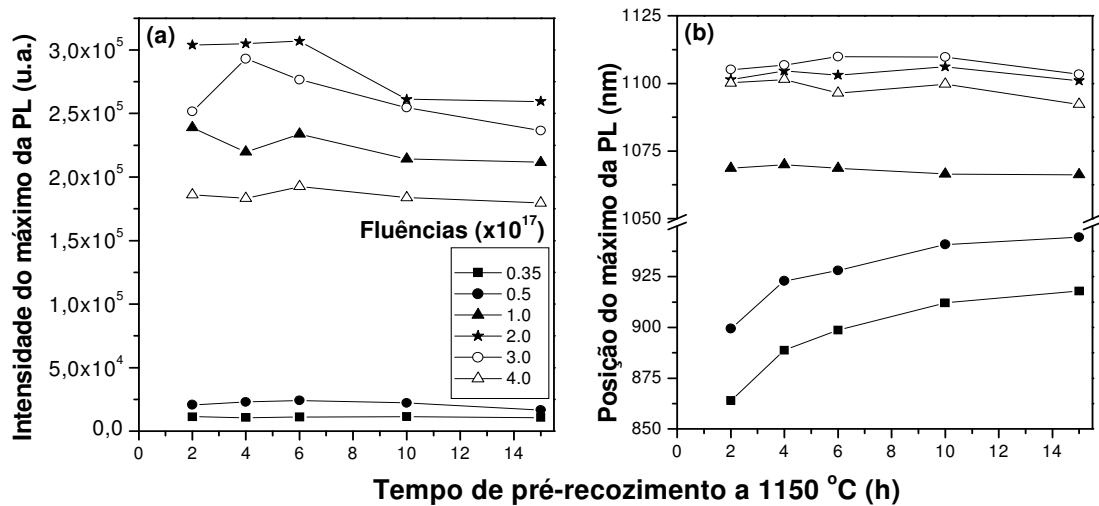


Figura 5.4: (a) Intensidade e (b) posição do máximo da PL de amostras implantadas a 600 °C em diferentes fluências em função do tempo de pré-tratamento térmico a 1150 °C após o processo de passivação em hidrogênio.

Na figura 5.4 (a) podemos observar que o máximo da PL apresenta suas maiores intensidades para a fluência de 2×10^{17} Si/cm², sofrendo um ligeiro decréscimo a partir de tratamentos térmicos prévios de 6 h, acontecendo o mesmo para a fluência de 3×10^{17} Si/cm². Para as demais fluências as intensidades do máximo da PL quase não variam em função do tempo de pré-tratamento térmico a 1150 °C. Com relação à posição do pico da PL, figura 5.4 (b), verifica-se um deslocamento para comprimentos de onda maiores em função da fluência, porém, para as três fluências mais altas este deslocamento é bem mais suave, apresentando uma inversão a partir de 3×10^{17} Si/cm². O deslocamento do pico em função do tempo de recozimento só se destaca para as duas fluências mais baixas, tendendo a se estabilizar a partir dos tratamentos prévios de 10 h. Por outro lado, para as fluências mais altas existe uma leve tendência do pico se deslocar em sentido contrário a partir desse mesmo intervalo de tempo. As amostras implantadas à temperatura ambiente seguem um comportamento bastante similar àquele apresentado na figura 5.4.

5.1.3 Discussão e conclusões

A primeira questão que gostaríamos de discutir é com relação à variação na forma de linha espectral da PL. Em função das análises de TEM confirmarem que não houve modificação na distribuição física de tamanhos das nanopartículas, a mudança na forma da PL ocorreu, portanto, pela ativação de nanocristais que antes da passivação não apresentavam luminescência. Caso a forma espectral tivesse se mantido constante significaria que durante o processo de hidrogenação da matriz de SiO₂ nenhum centro emissor adicional teria sido ativado. O comportamento ilustrado na figura 5.3 evidencia que o deslocamento do máximo da PL para comprimentos de onda mais longos é causado pelo aumento considerável na emissão dos nanocristais maiores após o tratamento em FG. Este aspecto é atribuído ao fato de nanocristais maiores terem uma maior área superficial e, deste modo, estarem mais sujeitos a conter defeitos que atuam como centros não-radiativos que eliminam a PL [110]. Em resumo, o que ocorre é um aumento na quantidade de nanocristais maiores que já estavam presentes na matriz, mas eram inativos, e que passaram a emitir. Os mecanismos de emissão e absorção não são afetados pela passivação em hidrogênio, continuando a ocorrer por processos de confinamento quântico dos portadores nos nanocristais.

O tratamento térmico após implantação auxilia na melhoria da qualidade da interface entre os nanocristais e a matriz. Conforme relatado na literatura, existe uma correlação inversa entre a concentração de centros de defeitos não-radiativos (centros P_b) e a evolução da PL com o tempo de tratamento térmico após implantação [80]. Isto explica o aumento relativo da PL diminuir com o tempo em que as amostras foram previamente recozidas – veja figura 5.3 (a). Podemos estender esta explicação para o comportamento apresentado na figura 5.3 (b) ao compararmos o aumento relativo da PL de uma amostra implantada a quente com o de uma amostra implantada à temperatura ambiente, sugerindo que os nanocristais crescidos em amostras implantadas a quente possuem uma concentração menor de centros de defeitos não-radiativos. A pré-nucleação produzida pela temperatura de implantação poderia favorecer o crescimento de nanocristais com menos tensões internas. Em função de essas tensões afetarem a concentração e morfologia de defeitos na interface Si/SiO₂ [105], qualquer mudança no nível de tensões poderia influenciar na luminescência. A comparação de medidas de tempo de vida da PL de amostras implantadas a quente e implantadas à temperatura ambiente auxiliaria a confirmar esta suposição, pois o tempo de vida da PL também apresenta uma correlação inversa com a concentração de centros não-radiativos.

Agora abordando o caso de passivação das amostras implantadas em diversas fluências (figura 5.4), onde se verifica a existência de um limite máximo na intensidade da PL para a fluência de 2×10^{17} Si/cm². Embora o tratamento em FG ative a emissão de nanocristais não luminescentes e preferencialmente dos maiores por tenderem a conter mais defeitos, existirão nanocristais que mesmo passivados não vão emitir. Conforme foi discutido no capítulo 4, existe um tamanho crítico médio na distribuição de nanopartículas para o qual a emissão é máxima. É sabido que efeitos de confinamento quântico somente tornam-se significativos (confinamento quântico forte) quando as dimensões dos nanocristais são da ordem, ou menores que o raio de Bohr dos éxcitons (~5,0 nm) [112]. Desse modo, poderá ocorrer que para as fluências mais altas (e também no caso de tempos longos de recozimento ~ 10 h) o tamanho médio dos nanocristais que apresentam fotoluminescência, após a passivação, não coincida com o tamanho médio físico da distribuição, mesmo que o tamanho médio das nanopartículas aumente com a fluência. Seria, por exemplo, o caso dos nanocristais presentes nas bordas do perfil de implantação na camada de SiO₂ apresentarem luminescência e aqueles no centro da matriz terem sua luminescência inativa em função do tamanho das nanopartículas nesta região ter ultrapassado o diâmetro comparável ao raio de Bohr dos éxcitons. Isto explicaria a redução na intensidade da PL e o deslocamento do seu máximo para comprimentos de onda menores.

5.2 Tratamentos térmicos após irradiação

5.2.1 Introdução

Nesta seção apresentamos os resultados referentes à investigação sobre a influência do ambiente de tratamento térmico na recuperação da PL após as amostras passarem por uma etapa de irradiação.

Primeiramente, é importante destacar que já existem trabalhos na literatura ([79] e suas citações) onde é relatado que a escolha do ambiente de recozimento durante a formação de nanocristais de Si em matriz de SiO₂ tem forte influência na emissão da PL. Os autores fazem uma comparação de amostras tratadas por 1 e 16 h em ambientes de N₂, Ar e FG a 1100 °C, mostrando que os espectros de PL, que apresentam um único pico, sofrem variações em sua intensidade e posição de acordo com as condições de recozimento das mesmas.

Por outro lado, existem relatos sobre a formação e aniquilação de defeitos produzidos por irradiação em nanocristais de Si obtidos por PECVD [113]. Os autores mostram que há uma fluência crítica de irradiação (dependente do íon utilizado) para a qual a PL é extinta e que através da realização de um tratamento térmico posterior entre 800 e 1200 °C, em um determinado intervalo de tempo, a recuperação total na intensidade original da PL é obtida.

Conforme já foi observado nos resultados apresentados até o momento, o espectro de PL de nossas amostras apresenta uma estrutura característica de duas bandas, diferente dos trabalhos citados nos parágrafos anteriores onde se observa uma única banda de luminescência. Além disso, no trabalho da referência [79] a matriz utilizada é um tipo de sílica fundida (*fused-silica plates*) e os nanocristais estudados em [113] não são produzidos por implantação iônica.

Afora as diferenças dos sistemas, nossas amostras constituem um meio interessante para investigar a origem da PL de nanocristais de Si em função dos espectros de PL apresentarem essa estrutura de duas bandas. De acordo com nossas discussões e conclusões até o momento, a banda localizada na região de energia mais alta do espectro está relacionada à emissão de estados radiativos de interface. O processo de pós-irradiação, produzindo amorfização dos nanocristais e interferindo nas ligações químicas da matriz poderia, de alguma forma, modificar a interface e isso se refletiria diretamente na emissão dessa banda após o processo de recristalização em diferentes ambientes de tratamento térmico. Por outro lado, o processo de irradiação e posterior recristalização poderia influenciar no tamanho das nanopartículas, o que resultaria em mudanças na posição da segunda banda da PL.

Portanto, no mínimo três questões surgem motivando esta investigação: i) Qual seria o comportamento de ambas as bandas de PL após irradiação (amorfização) e um subsequente recozimento a 900 °C (recristalização)? ii) O ambiente do posterior tratamento térmico teria algum efeito sobre a recuperação da PL? iii) A distribuição de tamanho das nanopartículas, que é mais alargada em amostras implantadas a quente, teria algum papel no processo de recuperação da PL?

Buscando responder a estas questões, amostras implantadas e tratadas termicamente a 1100 °C foram posteriormente irradiadas tendo sua fotoluminescência totalmente extinta. Posteriormente foram tratadas termicamente a 900 °C por diferentes intervalos de tempo em diferentes ambientes de recozimento. Finalmente, trabalhamos com amostras implantadas a diferentes fluências nas temperaturas de implantação ambiente e 600 °C, de modo a investigar se a distribuição de tamanhos das nanopartículas influi na recuperação da PL.

5.2.2 Resultados

O processo de irradiação foi feito utilizando-se feixe de íons de Si^+ numa fluência total de $2 \times 10^{13} \text{ Si/cm}^2$ a uma energia de 2 MeV. Essa energia é suficiente para que a maioria dos íons transponha a camada de 480 nm de SiO_2 . A fluência empregada foi determinada com base na referência [113], onde os autores relatam ter obtido total amorfização nos nanocristais de Si. Através das análises de TEM realizadas em nossas amostras constatamos a ausência de nanoestruturas cristalinas após o processo de irradiação.

Posteriormente à irradiação as amostras foram submetidas a um tratamento térmico adicional a 900 °C, em atmosfera de N_2 ou Ar, por diferentes intervalos de tempo até obter a estabilização do espectro de PL. No estudo realizado na referência [113] os autores mostram que o tempo necessário à recristalização é menor conforme se aumenta a temperatura de recozimento de 800 a 1200 °C. Optamos por recozimentos a 900 °C porque esta temperatura, por um lado, não é suficiente para produzir crescimento das nanopartículas e, por outro, os tratamentos térmicos não precisam ser tão longos quanto a 800 °C.

5.2.2.1 Tratamentos térmicos em atmosfera de N_2

Na figura 5.5 comparamos os espectros de PL, antes e após o processo de irradiação com subsequente tratamento a 900 °C em N_2 , de uma amostra que havia sido implantada a 600 °C a uma fluência de $0,35 \times 10^{17} \text{ Si/cm}^2$ e recozida a 1100 °C por 1 h. A presença de uma única banda de luminescência por volta de 780 nm, neste caso, se deve ao reduzido excesso de Si na matriz (da ordem de 3 at%).

Após a completa eliminação da PL pelo processo de irradiação, se observa na figura 5.5, que um tratamento térmico a 900 °C por 3,5 h (triângulos abertos) restabelece parcialmente a intensidade da PL. Um tratamento térmico adicional de 4 h (totalizando 7,5 h) duplica o sinal da PL mas não restaura seu nível original. Somente após ter sido submetida por um total de 14,5 h é que a amostra recupera completamente sua PL, tendo um ligeiro aumento na região por volta de $\lambda = 1000 \text{ nm}$. Tratamentos térmicos adicionais não modificam nem a forma, nem a intensidade do espectro.

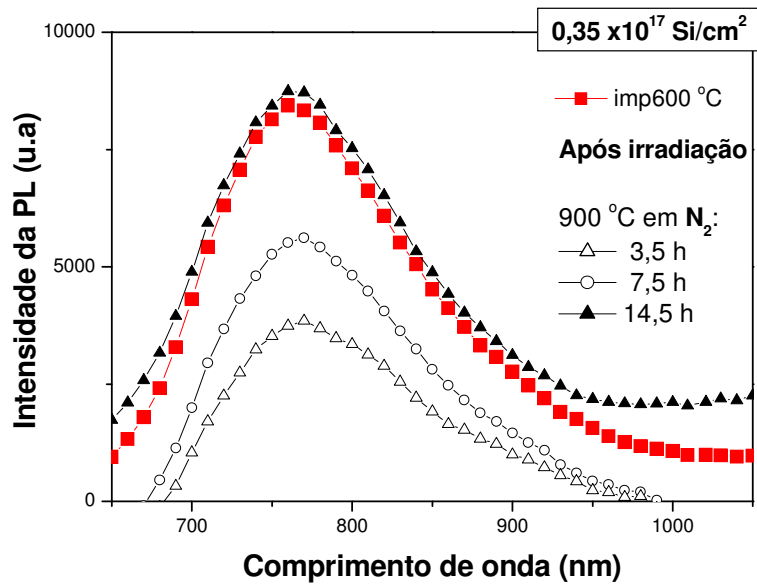


Figura 5.5: Espectros de PL antes e após irradiação com subsequente tratamento térmico a 900 °C por diferentes intervalos de tempo, de uma amostra implantada a 600 °C a uma fluência de $0,35 \times 10^{17}$ Si/cm², inicialmente recozida a 1100 °C por 1h.

Analisando agora o caso de amostras implantadas com uma fluência de 1×10^{17} Si/cm², realizando o mesmo procedimento aplicado à amostra descrita anteriormente, temos os espectros mostrados na figura 5.6. Na figura 5.6 (a), colocamos os resultados para uma amostra implantada à temperatura ambiente, de modo a compará-los com aqueles da amostra implantada a 600 °C, figura 5.6 (b).

Podemos verificar que em ambos os casos, qualitativamente o comportamento é semelhante. Isto é, em relação aos respectivos espectros originais (quadrados) se observa uma mudança considerável na forma da PL, que se estabiliza após 14,5 h de tratamento térmico. Separando o espectro em duas bandas, através do procedimento de ajuste com duas gaussianas, verifica-se que a intensidade da banda com pico em $\lambda \sim 780$ nm ($\sim 1,6$ eV) atinge no máximo o mesmo valor original, que ocorre por volta de 7,5 h de pós-recozimento. Enquanto a outra banda ($\lambda \sim 900$ nm para a amostra implantada a RT ou $\lambda \sim 1050$ nm para a amostra implantada a 600 °C) é que sofre mudança de intensidade, também sem variar a posição do pico. Para a amostra implantada a 600 °C a intensidade aumenta um fator quatro, contra um fator 2 para a amostra implantada a RT.

Em função de não haver mudança na posição dos picos após o tratamento térmico a 900 °C e, também, através de análises de TEM, podemos afirmar que a distribuição de tamanhos das nanopartículas não é alterada.

É importante destacar que amostras somente implantadas, tratadas a 900 °C, não apresentam qualquer sinal de PL ou formação de nanoestruturas cristalinas.

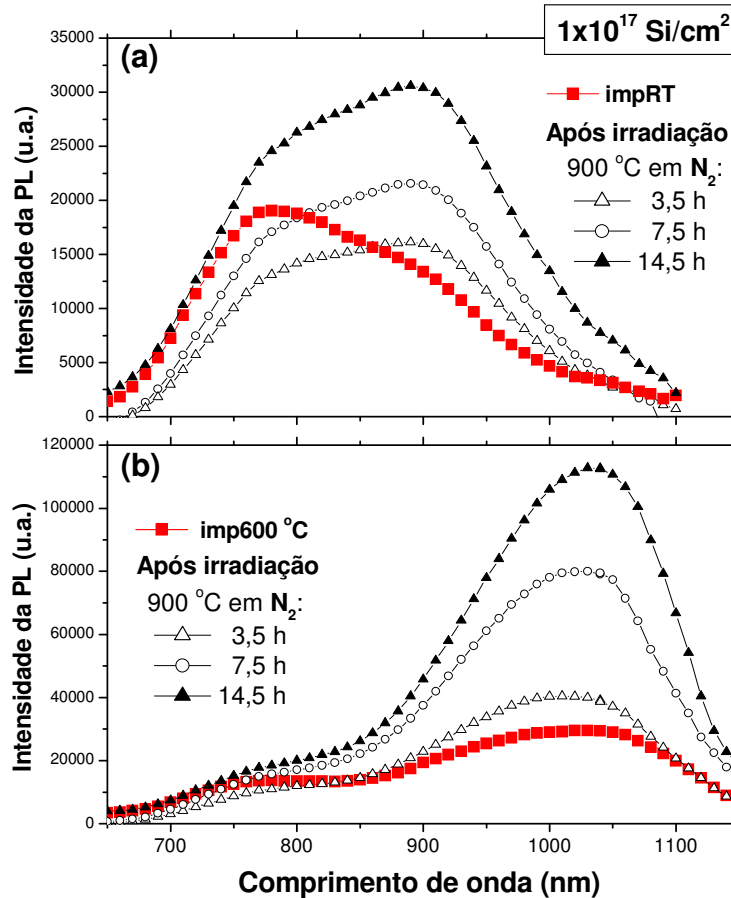


Figura 5.6: Espectros de PL após irradiação com subseqüentes tratamentos térmicos a 900 °C em N₂ por diferentes intervalos de tempo. As amostras de origem (quadrados) foram implantadas a uma fluência de 10^{17} Si/cm^2 e recozidas a 1100 °C por 1h. (a) amostra implantada a RT e (b) amostra implantada a 600 °C.

De modo a melhor visualizar o efeito global que o pós-tratamento térmico em N₂ produz na PL das amostras, tomamos a razão entre os espectros após recozimento a 900 °C e o espectro da amostra original. A figura 5.7 mostra o resultado deste procedimento para a amostra implantada a 600 °C [espectros da figura 5.6 (b)].

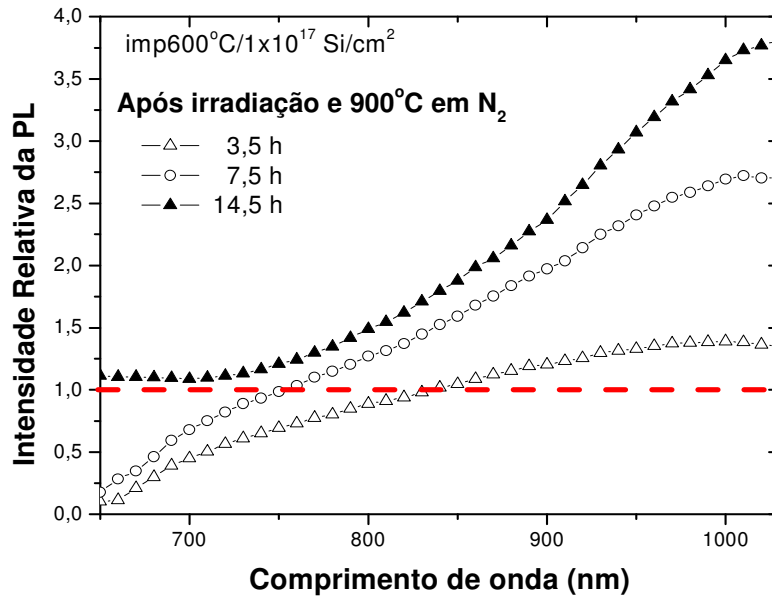


Figura 5.7: Curvas representando a razão entre os espectros de PL das amostras irradiadas, após tratamentos térmicos a 900 °C em N₂ por diferentes intervalos de tempo, em relação à amostra antes do processo de irradiação (implantada a 600 °C, tratada a 1100 °C por 1 h). A linha tracejada indica a normalização realizada em relação ao espectro original.

Através dessas curvas podemos observar o que o aumento na intensidade da PL é preferencial na região de comprimentos de onda mais longos. Os resultados para a amostra implantada a RT, observados por meio deste procedimento, mostram uma tendência similar.

5.2.2.2 Tratamentos térmicos em atmosfera de Ar

A mesma amostra de origem implantada à fluência de $0,35 \times 10^{17}$ Si/cm² que abordamos na seção 5.2.2.1, depois de irradiada, apresentou um comportamento diverso quando recozida em Ar. Embora a forma da PL tenha se mantido constante, não se conseguiu recuperar o nível de intensidade original, mesmo para tempos de tratamento térmico da ordem de 20 h.

Para a fluência de 10^{17} Si/cm² as amostras irradiadas e posteriormente tratadas a 900 °C em Ar também apresentam espectros de PL com mudança na forma de linha em relação à amostra original. Além disso, os espectros apontam um ligeiro estreitamento da PL, conforme mostrado na figura 5.8.

Tanto na amostra implantada a RT, figura 5.8 (a), quanto na amostra implantada a 600 °C, figura 5.8 (b), o cenário é muito parecido. A recuperação da intensidade da PL ao seu valor inicial é mais lenta comparando-se aos recozimentos em N₂ (3,5 h para N₂ contra 5,5 h para Ar), no caso da banda localizada na região comprimentos de onda mais longos; ou nem mesmo é atingida, como no caso da banda com pico em $\lambda \sim 780$ nm. Tempos adicionais de tratamento térmico em Ar, não alteram este quadro.

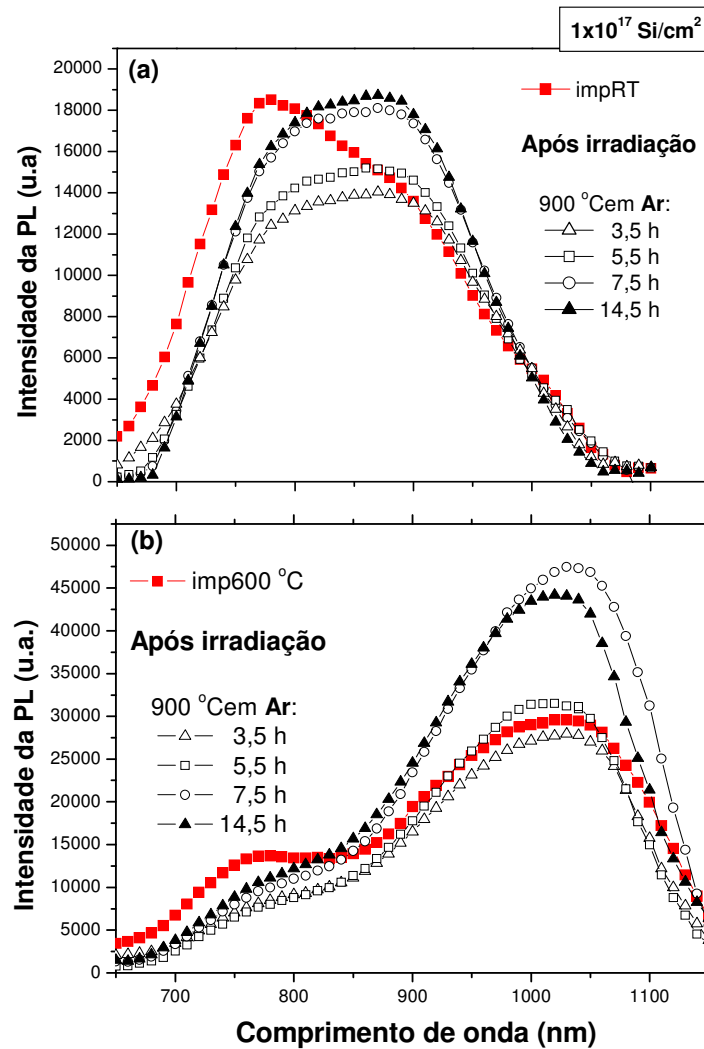


Figura 5.8: Espectros de PL após irradiação com subseqüentes tratamentos térmicos a 900 °C em Ar por diferentes intervalos de tempo. As amostras de origem (quadrados) foram implantadas a uma fluência de 10^{17} Si/cm² e recozidas a 1100 °C por 1h. (a) amostra implantada a RT e (b) amostra implantada a 600 °C.

Tomando-se a razão entre os espectros de PL das amostras tratadas em Ar em relação ao espectro da amostra antes de ser irradiada, se obtém as curvas mostradas na figura 5.9.

Resultados semelhantes são obtidos quando o mesmo procedimento é aplicado à amostra implantada a RT. Observando as curvas que correspondem aos recozimentos de 7,5 e 14,5 h, onde a PL se estabilizou, verifica-se que estes resultados são similares à curva referente ao recozimento de 3,5 h em N₂ – veja figura 5.7. Em atmosfera de N₂ o recozimento a 900 °C após a irradiação por 14,5 h produz um aumento na intensidade máxima da PL que é de aproximadamente quatro vezes o valor original, enquanto que no presente caso esse aumento é de somente uma vez e meia. Isto mostra que o recozimento em N₂ é mais eficiente na restauração da PL.

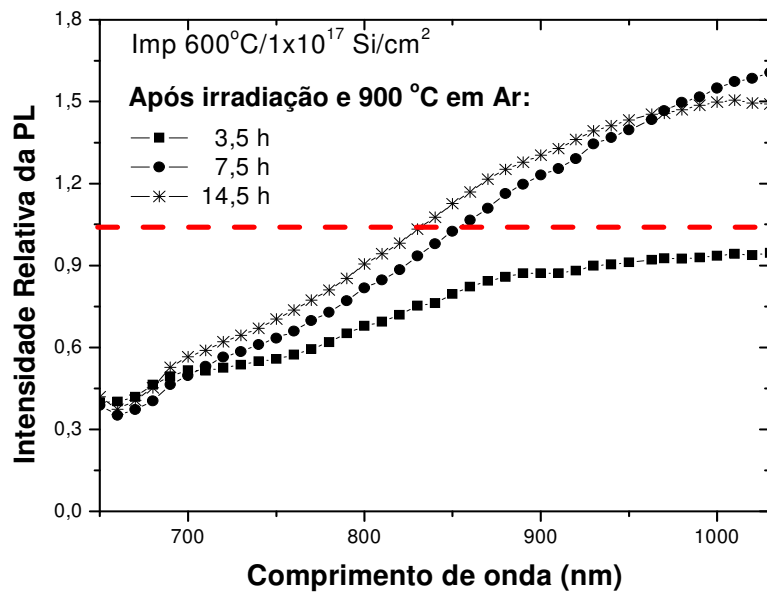


Figura 5.9: Curvas representando a razão entre os espectros de PL das amostras irradiadas, após tratamentos térmicos a 900 °C em Ar por diferentes intervalos de tempo em relação à amostra antes do processo de irradiação (implantada a 600 °C, tratada a 1100 °C por 1 h). A linha tracejada indica a normalização realizada em relação ao espectro original.

5.2.3 Discussão e conclusões

Antes do processo de irradiação o espectro original de nossas amostras era constituído por duas bandas de PL, com exceção da amostra implantada com a fluência de 0,35x10¹⁷ Si/cm². Após este processo obtivemos uma extinção total da PL que após posteriores recozimentos a 900 °C em N₂ ou Ar foi totalmente restaurada. Em ambos os casos o restabelecimento da PL não teve a mesma eficiência em função do tempo de recozimento, e também não foi o mesmo para ambas as bandas.

De acordo com nossos resultados, a distribuição de tamanhos das nanopartículas na matriz não tem uma influência marcante na restauração da PL após irradiação, independente do ambiente de tratamento térmico. Amostras implantadas a quente e a RT, que possuem diferença na largura de sua distribuição de tamanhos dos nanocristais, apresentam comportamento semelhante frente a ambos ambientes de recozimento. Entretanto, o aumento relativo da intensidade da PL cresce com o comprimento de onda e, desse modo, nanopartículas maiores parecem ter mais facilidade em recuperar sua emissão.

É fato conhecido que o nível de tensões afeta a concentração e morfologia de defeitos na interface Si/SiO₂ [105]. Na referência [79] é sugerido que o tratamento térmico em N₂ ou Ar induz uma relaxação de tensões na região da interface Si/SiO₂. Desse modo, qualquer modificação no nível de tensões, seja no interior ou na interface dos nanocristais, poderá, conseqüentemente, influenciar na intensidade da PL. Como nanocristais maiores estão sujeitos a conter mais defeitos, as implicações do tratamento térmico sobre os mesmos seria mais evidente, como acontece com a banda cujo pico está localizado na região de energias mais baixas do espectro.

A partir de agora discutiremos separadamente o comportamento de ambas as bandas do espectro de PL após irradiação. Vamos tomar como base os resultados para as amostras implantadas a 600 °C, já que a amostra implantada a RT segue um padrão semelhante.

Os tratamentos térmicos em Ar ou N₂ parecem produzir qualitativamente o mesmo efeito, mas diferentes resultados quantitativos sobre a banda localizada a $\lambda \sim 1050$ nm. De fato, em ambas atmosferas, após 3,5 h, a intensidade da PL nessa região do espectro é restabelecida ou quase restabelecida. Além disso, em ambos os casos é atingido um regime de saturação da PL com o tempo de recozimento. Entretanto, em N₂ a saturação da PL só é obtida após 14,5 h, contra 7,5 h em Ar, com um sinal de PL cerca de duas vezes mais intenso – compare os gráficos das figuras 5.7 e 5.9. Sendo Ar ultrapuro um gás absolutamente inerte, recozimentos neste ambiente devem induzir como resultado unicamente relaxação térmica, reduzindo o nível de tensões na interface dos nanocristais com a matriz e, conseqüentemente, influenciando a emissão da PL. Por outro lado, embora N₂ seja considerado um gás relativamente inerte, existem relatos de que ele reage com Si a temperaturas moderadas (760 – 1050 °C) formando filmes ultrafinos de oxinitreto [114]. Em conseqüência disso, conforme argumentado na referência [79], a presença de N₂ contribui para reduzir a concentração de ligações Si-O tensionadas nas proximidades da interface Si/SiO₂, trazendo em decorrência a passivação superficial dos nanocristais. De fato, recentemente foram observados efeitos de passivação por nitrogênio na PL de nanocristais de Si [115].

Em suma, no que se refere à banda de emissão na região de comprimentos de onda mais longos, sugerimos que o tratamento térmico posterior à irradiação produza um aumento em relação à intensidade original da PL em função de uma pura relaxação de tensões no caso do Ar, ou a um adicional efeito de passivação no caso do N₂. Sendo esses efeitos adicionais ao processo de recristalização.

No caso do pico localizado em $\lambda \sim 780$ nm, para sua completa recuperação são necessárias mais de 14 h de recozimento em N₂, enquanto que em Ar a intensidade original nunca é atingida, independente de quão longo seja o tempo de recozimento. Ao realizar o tratamento térmico em N₂, sua intensidade foi totalmente restabelecida provavelmente pela possibilidade de reconstrução de algumas ligações que foram quebradas durante o processo de irradiação. Por exemplo, ligações do tipo Si=O, as quais são descritas como tendo importante função na emissão de estados de interface [58, 116, 117]. De qualquer forma, ambos os gases agem liberando a tensão interfacial nos nanocristais durante o processo de recristalização. Entretanto, o recozimento em N₂ é mais eficiente possivelmente devido a sua ação passivante na região da interface Si/SiO₂.

Mesmo após irradiação e independente do ambiente de tratamento térmico, a característica do mecanismo de emissão de ambas as bandas se mantém. Uma delas seguindo um comportamento de emissão por estados radiativos de interface e a outra, por efeitos de confinamento quântico. Ou seja, a banda com pico em $\lambda \sim 780$ nm não varia sua posição, mesmo para amostras contendo um excesso de Si maior. Enquanto que a banda com pico em $\lambda \sim 1050$ nm continua tendo sua posição dependente do tamanho médio das nanopartículas na distribuição, conforme já foi discutido no capítulo 4.

Capítulo 6

Conclusões gerais e perspectivas

Neste trabalho estudamos de forma sistemática as propriedades estruturais e de fotoluminescência de nanocristais de Si, imersos em matriz de SiO₂, produzidos por implantação iônica em diferentes temperaturas do substrato, seguida de tratamentos térmicos posteriores. Este método se mostrou relativamente simples e flexível na síntese dessas nanoestruturas, sendo bastante apropriado para sua investigação experimental e promissor para possíveis aplicações em dispositivos optoeletrônicos com emissão nas regiões do vermelho e infravermelho próximo.

Os resultados obtidos no presente trabalho mostram que a formação de nanocristais de Si por implantação a quente leva a uma intensa emissão de fotoluminescência, cujo espectro tem uma forma de linha composta por duas bandas, uma na região de $\lambda \sim 780$ nm e a outra em $\lambda \sim 1050$ nm. A presença dessa estrutura de duas bandas é exposta quando os espectros são obtidos em regime linear de excitação.

Ao investigarmos as amostras em função da densidade de potência de excitação observamos que estas apresentam não-linearidades na emissão e que a transição do regime linear ao não-linear ocorre entre 15 e 150 mW/cm². A partir de uma certa intensidade de excitação, dentro do intervalo citado, começa a ocorrer uma saturação na emissão de PL que se manifesta inicialmente na região de comprimentos de onda mais longos, que é a região de emissão característica dos nanocristais maiores. Medidas de PL feitas em densidades de potência convencionais (da ordem de 15 W/cm²) não mostram a contribuição integral da emissão de toda a distribuição de nanopartículas na matriz, exibindo um espectro de PL parcial caracterizado por uma única banda. Esta poderia ser uma das causas de controvérsia em alguns resultados de PL de nanoestruturas de silício apresentados na literatura.

No presente estudo tivemos como foco a investigação da influência da temperatura de implantação nas propriedades estruturais e de luminescência de nanocristais de silício. Entretanto, outros parâmetros foram investigados de modo a conhecer o sistema em estudo de uma forma mais ampla e, também a esclarecer os mecanismos básicos de sua emissão.

Verificamos que o efeito da temperatura de implantação, tanto na intensidade, quanto na posição relativa das bandas de PL é particularmente evidenciado a partir de implantações realizadas a 400 °C, após o subsequente tratamento térmico, originando uma mudança na forma de linha da PL. Mesmo em amostras implantadas às mais altas temperaturas (800 °C) não foi observado qualquer sinal de emissão ou presença de nanocristais antes da realização de tratamentos térmicos posteriores a partir de 1100 °C.

A principal característica das amostras implantadas a partir de 400 °C, especialmente para tratamentos térmicos subsequentes de até 2 h, é o destaque da banda localizada na região de comprimentos de onda mais longos. Em comparação com as amostras implantadas à temperatura ambiente, para uma dada fluência e nas mesmas condições do posterior recozimento, nas amostras implantadas a quente o máximo desta banda é sempre mais intenso e mais deslocado para maiores λ . Para uma dada temperatura de implantação, também se observa um deslocamento desse pico no mesmo sentido conforme aumentamos a fluência, a temperatura ou o tempo de recozimento. Esse deslocamento no espectro está relacionado com uma variação na distribuição de tamanhos das nanopartículas, seguindo um mecanismo de emissão associado a efeitos de confinamento quântico. Através das análises de TEM observamos que aumentando a temperatura na qual as amostras foram implantadas se produz um crescimento no tamanho médio dos nanocristais e também um alargamento em sua distribuição de tamanhos. O diâmetro médio das nanopartículas também aumenta com os demais parâmetros investigados (fluência, temperatura e tempo de recozimento). Assim, através da análise conjunta dos resultados de PL e TEM dos vários parâmetros citados, percebe-se que existe um tamanho médio crítico da distribuição de nanopartículas para o qual a emissão é máxima. Contudo, além do tamanho médio das nanopartículas, outros fatores determinam as propriedades de luminescência nas amostras; dentre eles, a densidade de nanocristais na matriz, a natureza da interface nanocristal/SiO₂, processos não-radiativos competitivos, tempo de vida da PL, etc.

Em relação à banda localizada na região de comprimentos de onda mais curtos do espectro de PL, observamos uma diminuição na sua intensidade em função da temperatura de implantação, da fluência, da temperatura e tempo de recozimento. Entretanto, a posição do máximo desta banda praticamente não se altera, permanecendo por volta dos 780 nm. Seu comportamento foi associado à emissão por recombinação em centros de aprisionamento de estados radiativos da interface. Os resultados obtidos concordam com o fato de que esse tipo de recombinação radiativa tende a ser mais acentuada para nanocristais de diâmetro menor.

Por isso, a intensidade desta banda diminui conforme ocorre o crescimento dos nanocristais na matriz.

Ao submetemos as amostras a um processo de passivação em uma mistura gasosa contendo hidrogênio (FG), verificamos um considerável aumento na intensidade da PL e uma mudança na forma dos espectros. Estes aspectos são explicados pela ativação de centros luminescentes de nanocristais que eram inativos. Como neste processo não há aumento no tamanho das nanopartículas, o deslocamento dos espectros para comprimentos de onda mais longos é explicado pela passivação preferencial dos nanocristais maiores, que são os responsáveis pela emissão nessa região. Esses nanocristais têm uma maior área superficial estando sujeitos, portanto, a conter mais defeitos de interface, mais especificamente, ligações pendentes que agem como centros de recombinação não-radiativa. Com o tratamento em hidrogênio essas ligações pendentes são passivadas, tornando esses nanocristais luminescentes. Tomando-se a razão entre os espectros, antes e após a passivação, observamos que o aumento relativo da PL é um fator 2 para a região do espectro até ~ 800 nm, sofrendo a partir daí um aumento progressivo com λ . Esse aumento relativo da PL na região de comprimentos de onda mais longos é maior conforme o intervalo de tempo de recozimento anterior ao processo de passivação diminui. Isto indica que nanocristais em amostras recozidas por curtos intervalos de tempo após implantação estão sujeitos a conter mais defeitos não-radiativos.

Comparando o aumento relativo da PL entre uma amostra implantada a quente e uma amostra implantada a RT, previamente recozidas nas mesmas condições, verificamos que este aumento é maior para a amostra implantada a RT. Isto mostra que nanocristais crescidos em amostras implantadas a quente possuem menos defeitos não-radiativos de interface, provavelmente por sua estrutura cristalina conter menos tensões e defeitos. A realização de medidas de tempo de vida de decaimento da PL em amostras implantadas a quente e implantadas a RT poderia fornecer informação adicional a este respeito, já que o tempo de vida da PL apresenta uma correlação inversa com a concentração de centros não-radiativos.

Em um outro estudo, investigamos a influência do ambiente em que as amostras foram recozidas na restauração da PL, posteriormente a uma etapa de pós-irradiação. Amostras implantadas e tratadas termicamente tiveram sua PL original totalmente extinta devido à amorfização das nanopartículas, causada pelo processo de pós-irradiação com íons de Si^+ . Recozimentos posteriores realizados a 900 °C, tanto em N_2 quanto em Ar, efetivam a recristalização dos nanocristais restaurando sua PL. Porém, esta recuperação da luminescência ocorre de forma diferente para as duas bandas. Em primeiro lugar, para a banda localizada na

região de λ mais longos, o sinal original da PL é obtido após 3,5 h em N_2 , contra 5,5 h em Ar. Tempos adicionais aumentam a intensidade desta banda atingindo a saturação. Porém a intensidade final é função do ambiente de recozimento, resultando em um aumento, em relação ao valor original, de um fator 4 para N_2 e 1,5 para Ar. Em segundo lugar, a banda com pico em $\lambda \sim 780$ nm nunca atinge a intensidade original quando o recozimento é realizado em Ar, ao contrário para o que acontece em N_2 . Isto significa que a restauração da PL em atmosfera de N_2 é mais eficiente que a de Ar. Podemos conjecturar a cerca das causas destas diferenças: (i) enquanto em Ar, que é um gás inerte, o aumento na intensidade da PL se dá provavelmente pela pura liberação de tensões, melhorando a interface dos nanocristais, em N_2 , além desse efeito, estaria ocorrendo um processo de passivação, já que este pode reagir com as nanopartículas formando oxinitretos na região da interface; (ii) a restauração da banda em $\lambda \sim 780$ nm quando os recozimentos são feitos em N_2 e não em Ar, pode estar associada à sua origem em estados radiativos de interface, provavelmente provenientes de ligações químicas que foram quebradas no processo de irradiação e que, de alguma forma, conseguem ser restabelecidas com o recozimento em N_2 .

Dentre as conclusões finais destacamos a importância de se obter as medidas de PL em regime linear, o que possibilita a realização de correlações com propriedades estruturais e a observação da evolução da PL em função dos vários parâmetros analisados de uma forma mais completa, já que podemos visualizar a contribuição integral de toda a distribuição de nanopartículas fotoluminescentes.

Finalmente, não poderíamos deixar de salientar que este estudo das propriedades ópticas (PL) em nanocristais de Si em função da temperatura na qual as amostras foram implantadas é um trabalho original que mostra pelos resultados obtidos, sem precedentes na literatura, novas possibilidades de estudo, inclusive em sistemas fotoluminescentes já investigados.

Com relação às perspectivas para a continuação deste trabalho temos a possibilidade de prosseguir estudando este sistema através de medidas de tempo de vida da PL, análises RAMAN e de infravermelho, Ressonância paramagnética (EPR), estudar a influência de um processo de oxidação nas amostras, etc. Além disso, o estudo de sistemas de nanopartículas de outros elementos formadas pela técnica de implantação iônica a quente continua sendo um assunto de extremo interesse. O estudo da evolução da PL de nanocristais de Ge produzidos por implantações a quente em matriz de SiO_2 , seria uma alternativa. Ainda com este procedimento, a realização de co-implantações de outros elementos seria interessante na

ampliação da região de emissão de PL, já que sistemas luminescentes a energias mais altas ($> 1,9$ eV) requerem nanopartículas com diferente composição química. Por exemplo, co-implantação a quente de carbono e silício; ou C e Ge, ou ainda, co-implantação de zinco e oxigênio formando nanocristais de ZnO. Estes sistemas são promissores candidatos a aplicações em dispositivos ópticos apresentando fotoluminescência à temperatura ambiente [118,119]. Outra perspectiva interessante é a investigação da PL de nanocristais de Si por implantação a quente em outro substrato, tal como nitreto de silício (Si_3N_4).

Referências

- [1] CANHAM, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 57, n. 10, p. 1046-1048, Sept. 1990.
- [2] CULLIS, A. G.; CANHAM, L. T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. *Nature*, London, v. 353, n. 6342, p. 335-338, Sept. 1991.
- [3] HIRSCHMAN, K. D.; TSYBESKOV, L.; DUTTAGUPTA, S. P.; FAUCHET, P. M. Silicon-based light emitting devices integrated into microelectronic circuits. *Nature*, London, v. 384, n. 6607, p. 338-340, Nov. 1996.
- [4] WILSON, W. L.; SZAJOWSKI, P. F.; BRUS, L. E. Quantum confinement in size-selected surface-oxidised silicon nanocrystals. *Science*, Washington, v. 262, n. 5137, p. 1242-1244, Nov. 1993.
- [5] LU, Z. H.; LOCKWOOD, D. J.; BARIBEAU, J.M. Quantum confinement and light emission in SiO₂/Si superlattices. *Nature*, London, v. 378, n. 6554, p. 258-260, Nov. 1995.
- [6] BRONGERSMA, M. L.; POLMAN, A.; MIN, K. S.; BOER, E.; TAMBO, T.; ATWATER, H. A. Tuning the emission wavelength of Si nanocrystals in SiO₂ by oxidation. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 72, n. 20, p. 2577-2579, May 1998.
- [7] IWAYAMA, T. S.; HOLE, D. E.; BOYD, I. W. Mechanism of photoluminescence of Si nanocrystals in SiO₂ fabricated by ion implantation: the role of interactions of nanocrystals and oxygen. *J. Phys.: Condens. Matter.*, Bristol, v. 11, n. 34, p. 6595-6604, Aug. 1999.
- [8] ZHU, M.; HAN, Y.; WEHRSPHORN, R. B.; GODET, C.; ETEMADI, R.; BALLUTAUD, D. The origin of visible photoluminescence from silicon oxide thin films prepared by dual-plasma chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 83, n. 10, p. 5386-5393, May 1998.
- [9] WU, X.; BITTNER, A. M.; KERN, K.; EGGS, C.; VEPREK, S. Kinetic oscillations of red photoluminescence from nanocrystalline Si/SiO₂ films. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 77, n. 5, p. 645-647, July 2000.
- [10] WANG, J.; SONG, L.; ZOU, B.; EL-SAYED, M. A. Time-resolved Fourier-transform infrared and visible luminescence spectroscopy of photoexcited porous silicon. *Phys. Rev. B.*, Melville, v. 59, n. 7, p. 5026-5031, Feb. 1999.

- [11] INOKUMA, T.; WAKAYAMA, Y.; MURAMOTO, T.; AOKI, R.; KURATA, Y.; HASEGAWA, S. Optical properties of Si clusters and Si nanocrystallites in high-temperature annealed SiO_x films. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 83, n. 4, p. 2228-2234, Feb. 1998.
- [12] IACONA, F.; FRANZÒ, G.; SPINELLA, C. Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 87, n. 3, p. 1295-1303, Feb. 2000.
- [13] KACHURIN, A.; LEIER, A. F.; ZHURAVLEV, K. S.; TYSCHENKO, I. E.; GUTAKOVSKII, A. K.; VOLODIN, V. A.; SKORUPA, W.; YANKOV, R. A. Effect of ion dose and annealing mode on photoluminescence from SiO₂ implanted with Si ions. *Semiconductors*, Woodbury, v. 32, n. 11, p. 1222-1228, Nov. 1998.
- [14] IWAYAMA, T. S.; KURUMADO, N.; HOLE, D. E.; TOWNSEND, P. D. Optical properties of silicon nanoclusters fabricated by ion implantation. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 83, n. 11, p. 6018-6022, June 1998.
- [15] BRONGERSMA, M. L.; POLMAN, A.; MIN, K. S.; BOER, E.; TAMBO, T.; ATWATER, H. A. Tuning the emission wavelength of Si nanocrystals in SiO₂ by oxidation. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 72, n. 20, p. 2577-2579, May 1998.
- [16] SIAS, U. S.; AMARAL, L.; BEHAR, M.; BOUDINOV, H.; MOREIRA, E. C.; RIBEIRO, E. Photoluminescence behavior of Si nanocrystals as a function of the implantation temperature and excitation power density. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 98, n. 3, 034312 6p., Aug. 2005.
- [17] IWAYAMA, T. S.; FUJITA, K.; NAKAO, S.; SAITOH, K.; FUJITA, T.; ITOH, N. Visible photoluminescence in Si⁺ implanted silica glass. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 75, n. 12, p. 7779-7783, June 1994.
- [18] ZHU, J. G.; WHITE C. W.; BUDAI, J. D.; WITHROW, S. P.; CHEN, Y. Growth of Ge, Si, and SiGe nanocrystals in SiO₂ matrices. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 78, n. 7, p. 4386-4389, Oct. 1995.
- [19] MIN, K. S.; SHCHEGLOV, K. V.; YANG C. M.; ATWATER, H. A.; BRONGERSMA, M. L.; POLMAN, A. Defect-related versus excitonic visible light emission from ion beam synthesized Si nanocrystals in SiO₂. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 69, n. 14, p. 2033-2035, Sept. 1996.
- [20] DINH, L. N.; CHASE, L. L.; BALOOCH, M.; TERMINELL, L. J.; WOOTEN, F. Photoluminescence of oxidized silicon nanoclusters deposited on the basal plane of graphite. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 65, n. 24, p. 3111-3113, Dec. 1994.
- [21] KANEMITSU, Y. Photoluminescence spectrum and dynamics in oxidized silicon nanocrystals: a nanoscopic disorder system. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 53, n. 20, p. 13515-3520, May 1996.

- [22] HAYASHI, S.; NAGAREDA, T.; KANZAWA, Y.; YAMAMOTO, K. Photoluminescence of Si-rich SiO₂ films: Si clusters as luminescent centers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Tokyo, v. 32, n. 9A, p. 3840-3845, Sept. 1993. pt 1.
- [23] MOORE, G. *Cramming more components onto integrated circuits*. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/iel3/5/14340/00658762.pdf?arumber=658762>>. Acesso em: 27 jul. 2006.
- [24] THEIS, T. N. The future of interconnection technology. *IBM J. Res. Dev.*, New York, v. 44, n. 3, p. 379-390, Mar. 2000.
- [25] MILLER, D. A. B. *Rationale and challenges for optical interconnects to electronic chips*. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/iel5/5/18772/00867687.pdf>>. Acesso em: 27 jul. 2006.
- [26] FRANZÓ, G.; PRIOLO, F.; COFFA, S.; POLMAN, A.; CARNERA, A. Room temperature electroluminescence from Er doped crystalline silicon. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 64, n. 17, p. 2235-2237, Apr. 1994.
- [27] LEONG, D.; HARRY, M.; REESON, K. J.; HOMEWOOD, K. P. A silicon/iron disilicide light-emitting diode operating at a wavelength of 1.5 μm . *Nature*, London, v. 387, n. 6634, p. 686-688, June 1997.
- [28] NASSIOPOULOS, A. G.; GRIGOROPOULOS, S.; PAPADIMITRIOU, D. Electroluminescent device based on silicon nanopillars. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 69, n. 15, p. 2267-2269, Oct. 1996.
- [29] COHEN, M. L.; CHELIKOWSKY, J. *Electronic structure and optical properties of semiconductors*. 2.ed. Berlin: Springer-Verlag, 1989.
- [30] DAVIES, G. The optical properties of luminescence centres in silicon. *Phys. Rep.*, Amsterdam, v. 176, n. 3/4, p. 83-188, May 1989.
- [31] VALENTA, J.; JUHASZ, R.; LINNROS, J. Photoluminescence spectroscopy of single silicon quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 80, n. 6, p. 1070-1072, Feb. 2002.
- [32] SCHNITZER, I.; YABLONOVITCH, E.; CANEAU, C.; GMITTER, T. J. Ultrahigh spontaneous emission quantum efficiency, 99.7% internally and 72% externally, from AlGaAs/GaAs/AlGaAs double heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 62, n. 2, p. 131-133, Jan. 1993.
- [33] YABLONOVITCH, E.; ALLARA, D. L.; CHANG, C. C.; GMITTER, T.; BRIGHT, T. B. Unusually low surface-recombination velocity on silicon and germanium surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 57, n. 2, p. 249-252, July 1986.
- [34] GREEN, M. A.; ZHAO, J.; WANG, A.; REECE, P. J.; GAL M. Efficient silicon light-emitting diodes. *Nature*, London, v. 412, n. 6849, p. 805-808, Aug. 2001.

- [35] DELERUE, C.; ALLAN, G.; LANNOO, M. Theory of radiative and nonradiative processes in silicon nanocrystallites. In: Lockwood, D. J., (Ed.) *Light emission in silicon: from physics to devices*. San Diego: Academic Press, 1998. cap. 7. p. 253-299.
- [36] HYBERTSEN, M. S. Absorption and emission of light in nanoscale silicon structures. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 72, n. 10, p. 1514-1517, Mar. 1994.
- [37] KOVALEV, D.; HECKLER, H.; BEN-CHORIN, M.; POLISSKI, G.; SCHWARTZKOPFF, M.; KOCH, F. Breakdown of the k -conservation rule in Si nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 81, n. 13, p. 2803-2806, Sept. 1998.
- [38] PROOT, J. P.; DELERUE, C.; ALLAN, G. Electronic structure and optical properties of silicon crystallites: application to porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 61, n. 16, p. 1948-1950, Oct. 1992.
- [39] CULLIS, A. G.; CANHAM, L. T.; CALCOTT, P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 82, n. 3, p. 909-965, Aug. 1997.
- [40] LEUNG, K.; WHALEY, K. B. Electron-hole interactions in silicon nanocrystals. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 56, n. 12, p. 7455-7468, Sept. 1997.
- [41] FRANCESCHETTI, A.; ZUNGER, A. Direct pseudopotential calculation of exciton coulomb and exchange energies in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 78, n. 5, p. 915-918, Feb. 1997.
- [42] TAKAGAHARA, T.; TAKEDA K. Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 46, n. 23, p. 15578-15581, Dec. 1992.
- [43] MARTIN, E.; DELERUE, C.; ALLAN, G.; LANNOO, M. Theory of excitonic exchange splitting and optical Stokes shift in silicon nanocrystallites: application to porous silicon. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 50, n. 24, p. 18258-18267, Dec. 1994.
- [44] TAKAGAHARA, T. Effects of dielectric confinement and electron-hole exchange interaction on excitonic states in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 47, n. 8, p. 4569-4584, Feb. 1993.
- [45] BRYANT, G. W. Excitons in quantum boxes: correlation effects and quantum confinement. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 37, n. 15, p. 8763-8772, May 1988.
- [46] TAKAGAHARA, T.; TAKEDA, K. Excitonic exchange splitting and Stokes shift in Si nanocrystals and Si clusters. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 53, n. 8, p. R4205-R4208, Feb. 1996.

- [47] ÖĞÜT, S.; CHELIKOWSKY, J. R.; LOUIE, S. G. Quantum confinement and optical gaps in Si nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 79, n. 9, p. 1770-1773, Sept. 1997.
- [48] FRANCESCHETTI, A.; WANG, L. W.; ZUNGER A. comment on "Quantum confinement and optical gaps in Si nanocrystals". *Phys. Rev. Lett.*, Melville, v. 83, n. 6, p. 1269, Aug. 1999.
- [49] REBOREDO, F. A.; FRANCESCHETTI, A.; ZUNGER, A. Excitonic transitions and exchange splitting in Si quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 75, n. 19, p. 2972-2974, Nov. 1999.
- [50] HILL, N. A.; WHALEY, K. B. Size dependence of excitons in silicon nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 75, n. 6, p. 1130-1133, Aug. 1995.
- [51] SÉE, J.; DOLLFUS, P.; GALDIN, S. Comparison between a *sp³d⁵* tight-binding and an effective-mass description of silicon quantum dots. *Phys. Rev. B.*, Melville, v. 66, n. 19, 193307 4p., Nov. 2002.
- [52] WANG, L-W.; ZUNGER, A. Solving Schrödinger's equation around a desired energy: application to silicon quantum dots. *J. Chem. Phys.*, Woodbury, v. 100, n. 3, p. 2394-2397, Feb. 1994.
- [53] DELERUE, C.; ALLAN, G.; LANNOO, M. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v 48, n. 15, p. 11024-11036, Oct. 1993.
- [54] SCHUPPLER, S.; FRIEDMAN, S. L.; MARCUS, M. A.; ADLER, D. L.; XIE, Y.-H.; ROSS, F. M.; HARRIS, T. D.; BROWN, W. L.; CHABAL, Y. J.; BRUS, L. E.; CITRIN, P. H. Dimensions of luminescent oxidized and porous silicon structures. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 72, n. 16, p. 2648-2651, Apr. 1994.
- [55] EHBRECHT, M.; KOHN, B.; HUISKEN, F.; LAGUNA, M. A.; PAILLARD, V. Photoluminescence and resonant Raman spectra of silicon films produced by size-selected cluster beam deposition. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 56, n. 11, p. 6958-6964, Sept. 1997.
- [56] LEDOUX, G.; GUILLOIS, O.; PORTERAT, D.; REYNAUD, C.; HUISKEN, F.; KOHN, B.; PAILLARD, V. Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 62, n. 23, p. 15942-15951, Dec. 2000.
- [57] REBOREDO, F. A.; FRANCESCHETTI, A.; ZUNGER, A. Dark excitons due to direct Coulomb interactions in silicon quantum dots. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 61, n. 19, p. 13073-13087, May 2000.
- [58] WOLKIN, M. V.; JORNE, J.; FAUCHET, P. M.; ALLAN, G.; DELERUE, C. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: the role of oxygen. *Phys. Rev. Lett.*, Melville, v. 82, n. 1, p. 197-200, Jan. 1999.

- [59] FURUKAWA, S.; MIYASATO, T. Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si:H. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 38, n. 8, p. 5726-5729, Sept. 1988.
- [60] FENG, D. H.; XU, Z. Z.; JIA, T. Q.; LI, X. X.; GONG, S. Q. Quantum size effects on exciton states in indirect-gap quantum dots. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 68, n. 3, 35334 7p., July 2003.
- [61] LEE, S.; JÖNSSON, L.; WILKINS, J. W.; BRYANT, G. W.; KLIMECK, G. Electron-hole correlations in semiconductor quantum dots with tight-binding wave functions. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 63, n. 19, 195318 13p., May 2001.
- [62] GRIFFITHS, D. J. *Introduction to quantum mechanics*. 2. ed.. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2004.
- [63] VEPREK, S. Electronic and mechanical properties of nanocrystalline composites when approaching molecular size. *Thin Solid Films*, Amsterdam, v. 297, n. 1/2, p. 145-153, Apr. 1997.
- [64] SCHUBERT, E. F. *Density of states*. Disponível em: <<http://www.ecse.rpi.edu/~schubert/Course-ECSE-6968%20Quantum%20mechanics/Ch12%20Density%20of%20states.pdf>>. Acesso em: 27 jul. 2006.
- [65] DELLEY, B.; STEIGMEIER, E. F. Quantum confinement in Si nanocrystals. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 47, n. 3, p. 1397-1400, Jan. 1993.
- [66] GARCIA, C.; GARRIDO, B.; PELLEGRINO, P.; FERRE, R.; MORENO, J. A.; MORANTE, J. R.; PAVESI, L.; CAZZANELLI, M. Size dependence of lifetime and absorption cross section of Si nanocrystals embedded in SiO₂. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 82, n. 10, p. 1595-1597, Mar. 2003.
- [67] NESBIT, L.A. Annealing characteristics of Si-rich SiO₂ films. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 46, n. 1, p. 38-40, Jan. 1985.
- [68] ZACHARIAS, M.; HEITMANN, J.; SCHOLZ, R.; KAHLER, U.; SCHMIDT, M.; BLÄSING J. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: a SiO/SiO₂ superlattice approach. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 80, n. 4, p. 661-663, Jan. 2002.
- [69] WANG, X. X.; ZHANG, J. G.; DING, L.; CHENG, B. W.; GE, W. K.; YU, J. Z.; WANG, Q. M. Origin and evolution of photoluminescence from Si nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 72, n. 19, 195313 6p., Nov. 2005.
- [70] KANEMITSU, Y.; OKAMOTO, S.; OTOBE, M.; ODA, S. Photoluminescence mechanism in surface-oxidized silicon nanocrystals. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 55, n. 12, p. R7375- R7378, Mar. 1997.

- [71] OKAMOTO, S.; KANEMITSU, Y. Quantum confinement and interface effects on photoluminescence from silicon single quantum wells. *Solid State Commun.*, Amsterdam, v 103, n. 10, p. 573-576, Sept. 1997.
- [72] QIN, G. G.; LI, Y. J. Photoluminescence mechanism model for oxidized porous silicon and nanoscale-silicon-particle-embedded silicon oxide. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 68, n. 8, 85309 7p., Aug. 2003.
- [73] HEITMANN, J.; MÜLLER, F.; YI, L.; ZACHARIAS, M.; KOVALEV, D.; EICHHORN F. Excitons in Si nanocrystals: confinement and migration effects. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 69, n. 19, 195309 7p., May 2004.
- [74] BITEEN, J. S.; TCHEBOTAREVA, A. L.; POLMAN, A.; LEWIS, N. S.; ATWATER, H. A. *Controlled passivation and luminescence blue shifts of isolated silicon nanocrystals*. Disponível em: <http://daedalus.caltech.edu/~jsbiteen/Publications/julie_Biteen_MRS_Spring_2003_Proceedings.pdf>. Acesso em: 27 jul. 2006.
- [75] DE SOUSA, J. S.; LEBURTON, J-P.; FREIRE, V. N.; SILVA, Jr E. F. da Recombination energy changes due to shell-like defects in Si/SiO₂ quantum dots. *Physica E*, Amsterdam, v. 17, p. 73-76, Apr. 2003.
- [76] COMEDI, D.; ZALLOUM, O. H. Y.; MASCHER P. H-sensitive radiative recombination path in Si nanoclusters embedded in SiO₂. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 87, n. 21, 213110 3p., Nov. 2005.
- [77] LANNOO, M.; DELERUE, C.; ALLAN, G. Theory of radiative and nonradiative transitions for semiconductor nanocrystals. *J. Lumin.*, Amsterdam, v. 70, n. 1/6, p. 170-184, Oct. 1996.
- [78] WILKINSON, A. R.; ELLIMAN, R. G. Kinetics of H₂ passivation of Si nanocrystals in SiO₂. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 68, n. 15, 155302 8p., Oct. 2003.
- [79] WILKINSON, A. R.; ELLIMAN, R. G. The effect of annealing environment on the luminescence of silicon nanocrystals in silica. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 96, n. 7, p. 4018-4020, Oct. 2004.
- [80] LÓPEZ, M.; GARRIDO, B.; GARCÍA, C.; PELLEGRINO, P.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; BONAFOS, C.; CARRADA, M.; CLAVERIE, A. Elucidation of the surface passivation role on the photoluminescence emission yield of silicon nanocrystals embedded in SiO₂. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 80, n. 9, p. 1637-1639, Mar. 2002.
- [81] ZIEGLER, J. F. *Handbook of ion implantation technology*. Amsterdam: North-Holland, 1992. 700 p.

- [82] ZIEGLER, J. F.; BIERACK, J. P.; LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon, 1985. 321p.
- [83] ZIEGLER, J. F.; BIERACK, J. P. *Stopping and range of ions in matter: SRIM-2003*. Disponível em: <<http://www.srim.org>>. Acesso em: 27 jul. 2006.
- [84] HANLEY, P. R. *Physical limitation of ion implantation equipment*. Gloucester : Varian, 1989.
- [85] BEHAR, M.; GRANDE, P. L.; AMARAL, L.; KASCHNY, J. R.; ZAWISLAK, F. C.; GUIMARÃES, R. B.; BIERACK, J. P.; FINK, D. Range and thermal-behavior studies of Au and Bi implanted into photoresist films. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 41, n. 10, p. 6145- 6153, Apr. 1990.
- [86] KASCHNY, J. R.; BEHAR, M. Diffusion study of Kr, Rb and Xe implanted into positive and negative photoresist films. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 111, n. 1/2, p. 51-58, Apr. 1996.
- [87] MENZEL, R. *Photonics: linear and nonlinear interactions of laser light in matter*. Berlin: Springer, 2001.
- [88] EDINGTON, J. W. *Practical electron microscopy in materials science*. London: Techbooks, 1991. 344 p.
- [89] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission electron microscopy*. New York: Plenum, 1996.
- [90] REIMER, L. *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. Berlin: Springer-Verlag, 1993.
- [91] HIRSCH, P.; HOWIE, A.; NICHOLSON, R. B.; PASHLEY, D.W.; WHELAN, M. J. *Electron microscopy of thin crystals*. Huntington: Robert E. Krieger, 1977.
- [92] KRUMEICH, F. *Electron microscopy*. Disponível em: <<http://www.microscopy.ethz.ch/methods.htm>>. Acesso em: 27 jul. 2006.
- [93] VINCIGUERRA, V.; FRANZÒ, G.; PRIOLO, F.; IACONA, F.; SPINELLA, C. Quantum confinement and recombination dynamics in silicon nanocrystals embedded in Si/SiO₂ superlattices. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 87, n. 11, p. 8165-8173, June 2000.
- [94] KOÓS, M.; PÓCSIK, I.; VÁZSONYI, É. B. Experimental proof for nanoparticle origin of photoluminescence in porous silicon layers. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 62, n. 15, p. 1797-1799, Apr. 1993.
- [95] HRYCIW, A.; MELDRUM, A.; BUCHANAN, K. S.; WHITE, C. W. Effects of particle size and excitation spectrum on the photoluminescence of silicon nanocrystals formed by

- ion implantation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 222, n. 3/4, p. 469-476, Aug. 2004.
- [96] KOVALEV, D.; HECKLER, H.; POLISSKI, G.; KOCH, F. Optical properties of Si nanocrystals. *Phys. Status Solidi B*, Berlin, v. 215, n. 2, p. 871-932, Oct. 1999.
- [97] LINNROS, J.; LALIC, N.; GALECKAS, A.; GRIVICKAS, V. Analysis of the stretched exponential photoluminescence decay from nanometer-sized silicon crystals in SiO₂. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 86, n. 11, p. 6128-6134, Dec. 1999.
- [98] CALCOTT, P. D. J.; NASH, K. J.; CANHAM, L. T.; KANE, M. J.; BRUMHEAD, D. Identification of radiative transitions in highly porous silicon. *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 5, n. 7, p. L91-L98, Feb. 1993.
- [99] BRONGERSMA, M. L.; KIK, P. G.; POLMAN, A.; MIN, K. S.; ATWATER, H. A. Size-dependent electron-hole exchange interaction in Si nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 76, n. 3, p. 351-353, Jan. 2000.
- [100] IWAYAMA, T. S.; HAMA, T.; HOLE, D. E.; BOYD, I. W. Characteristic photoluminescence properties of Si nanocrystals in SiO₂ fabricated by ion implantation and annealing. *Solid-State Electronics*, Amsterdam, v. 45, n. 8, p. 1487-1494, Aug. 2001.
- [101] LAN, A. D.; LIU, B. X.; BAI, X. D. Annealing-induced blue shift in luminescence band from Si-implanted SiO₂ layer. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 82, n. 10, p. 5144-5147, Nov. 1997.
- [102] IWAYAMA, T. S.; FUJITA, K.; AKAI, M.; NAKAO, S.; SAITOH, K. Formation of visible photoluminescence bands in Si⁺-implanted silica glasses and thermal oxide films on crystalline Si. *J. Non-Cryst. Solids*, Amsterdam, v. 187, p. 112-118, July 1995.
- [103] LÓPEZ, M.; GARRIDO, B.; BONAFOS, C.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, A.; MORANTE, J. R. Optical and structural characterization of Si nanocrystals ion beam synthesized in SiO₂: correlation between the surface passivation and the photoluminescence emission. *Solid-State Electronics*, Amsterdam, v. 45, n. 8, p. 1495-1504, Aug. 2001.
- [104] GOLDSTEIN, A. N. The melting of silicon nanocrystals: Submicron thin-film structures derived from nanocrystal precursors. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, Heidelberg, v. 62, n. 1, p. 33-37, Jan. 1996.
- [105] STESMANS, A. Influence of interface relaxation on passivation kinetics in H₂ of coordination P_b defects at the (111)Si/SiO₂ interface revealed by electron spin resonance. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 92, n. 3, p. 1317-1328, Aug. 2002.
- [106] DEÁK, P.; ROSENBAUER, M.; STUTZMANN, M.; WEBER, J.; BRANDT, M. S. Siloxene: chemical quantum confinement due to oxygen in a silicon matrix. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 69, n. 17, p. 2531-2534, Oct. 1992.

- [107] TAKEDA, K.; SHIRAIISHI, K. Electronic structure of silicon-oxygen high polymers. *Solid State Commun.*, Amsterdam, v. 85, n. 4, p. 301-305, Jan. 1993.
- [108] KLIMOV, V. I.; MCBRANCH, D. W.; LEATHERDALE, C. A.; BAWENDI, M. G. Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 60, n. 19, p. 13740-13749, Nov. 1999.
- [109] WITHROW, S. P.; WHITE, C. W.; MELDRUM, A.; BUDAI, J. D.; HEMBREE JR., D. M.; BARBOUR, J. C. Effects of hydrogen in the annealing environment on photoluminescence from Si nanoparticles in SiO₂. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 86, n. 1, p. 396-401, July 1999.
- [110] CHEYLAN, S.; ELLIMAN, R. G. Effect of hydrogen on the photoluminescence of Si nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 78, n. 9, p. 1225-1227, Feb. 2001.
- [111] WANG, Y. Q.; SMIRANI, R.; ROSS, G. G. Effect of hydrogen passivation on the microstructure of silicon nanocrystals in SiO₂. *Physica E*, Amsterdam, v. 23, n. 1-2, p. 97-101, June 2004.
- [112] TRWOGA, P. F.; KENYON, A. J.; PITT, C. W. Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters. *J. Appl Phys.*, Woodbury, v. 83, n. 7, p. 3789-3794, Apr. 1998.
- [113] PACIFICI, D.; MOREIRA, E. C.; FRANZÒ, G.; MARTORINO, V.; PRIOLO, F.; IACONA, F. Defect production and annealing in ion-irradiated Si nanocrystals. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 65, n. 14, 144109 13p., Apr. 2002.
- [114] GREEN, M. L.; SORSCH, T.; FELDMAN, L. C.; LENNARD, W. N.; GUSEV, E. P.; GARFUNKEL, E.; LU, H. C.; GUSTAFSSON, T. Ultrathin SiO_xN_y by rapid thermal heating of silicon in N₂ at $T = 760-1050$ °C. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 71, n. 20, p. 2978-2980, Nov. 1997.
- [115] YANG, M.-S.; CHO, K.-S.; JHE, J.-H.; SEO, S.-Y.; SHIN, J. H.; KIM, K. J.; MOON, D. W. Effect of nitride passivation on the visible photoluminescence from Si-nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 85, n. 16, p. 3408-3410, Oct. 2004.
- [116] PAVESI, L.; DAL NEGRO, L.; MAZZOLENI, C.; FRANZÒ, G.; PRIOLO, F. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature*, London, v. 408, n. 6811, p. 440-444, Nov. 2000.
- [117] PAUC, N.; CALVO, V.; EYMERY, J.; FOURNEL, F.; MAGNEA, N. Electronic and optical properties of Si/SiO₂ nanostructures. II. Electron-hole recombination at the Si/SiO₂ quantum-well-quantum-dot transition. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 72, n. 20, 205325 8p., Nov. 2005.

- [118] SEO, S-Y.; CHO, K-S.; SHIN, J. H. Intense blue–white luminescence from carbon-doped silicon-rich silicon oxide. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 84, n. 5, p. 717–719, Feb. 2004.
- [119] SHAN, W.; WALUKIEWICZ, W.; AGER, J. W.; YU, K. M.; YUAN, H. B.; XIN, H. P.; CANTWELL, G.; SONG, J. J. Nature of room-temperature photoluminescence in ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 86, n. 19, 191911 3p., May 2005.

Apêndice – Publicações referentes à tese

Lista de Publicações

1. SIAS, U. S.; AMARAL, L.; BEHAR, M.; BOUDINOV, H.; MOREIRA, E. C. The excitation power density effect on the Si nanocrystals photoluminescence. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* v. 250, n. 1-2, p. 178-182, Sept. 2006.
2. SIAS, U. S.; AMARAL, L.; BEHAR, M.; BOUDINOV, H.; MOREIRA, E. C.; RIBEIRO, E. Photoluminescence behavior of Si nanocrystals as a function of the implantation temperature and excitation power density. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 98, n. 3 p. 34312-34317, 2005.
3. SIAS, U. S.; AMARAL, L.; BEHAR, M.; BOUDINOV, H.; MOREIRA, E. C. Photoluminescence behavior of silicon nanocrystals produced by hot implantation in SiO₂. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.*, Amsterdam, v. 242, n. 1-2, p. 109-113, Jan. 2006.
4. SIAS, U. S.; MOREIRA, E. C.; RIBEIRO, E.; BOUDINOV, H.; AMARAL, L.; BEHAR, M. The Influence of the Implantation Temperature on the Photoluminescence Characteristics of Si Nanocrystals Embedded into SiO₂ Matrix. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.*, Amsterdam, v. 218, p. 405-409, June 2004.
5. SIAS, U. S.; MOREIRA, E. C.; RIBEIRO, E.; BOUDINOV, H.; AMARAL, L.; BEHAR, M. Photoluminescence from Si nanocrystals induced by high-temperature implantation in SiO₂. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 95, n. 9, p. 5053-5059, May 2004.
6. SIAS, U. S.; BEHAR, M.; BOUDINOV, H.; MOREIRA, E. C. Influence of the implantation and annealing parameters on the photoluminescence produced by Si hot implantation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.*, Amsterdam (a ser publicado em 2007).
7. SIAS, U. S.; BEHAR, M.; BOUDINOV, H.; MOREIRA, E. C. The post-annealing environment effect on the photoluminescence recovery of ion-irradiated Si nanocrystals. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.*, Amsterdam (a ser publicado em 2007).

The excitation power density effect on the Si nanocrystals photoluminescence

U.S. Sias^{a,b,*}, L. Amaral^a, M. Behar^a, H. Boudinov^a, E.C. Moreira^c

^a Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), C.P. 15051, 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul (RS), Brazil

^b Centro Federal de Educação Tecnológica-Rio Grande do Sul (CEFET-RS), 96015-360 Pelotas, Rio Grande do Sul (RS), Brazil

^c Centro Universitário Franciscano (UNIFRA), 97010-032 Santa Maria, RS, Brazil

Available online 12 June 2006

Abstract

In the present work we have studied the photoluminescence (PL) behavior from Si nanocrystals (NCs) as a function of the excitation power density and annealing time. The NCs were produced in a SiO₂ matrix by Si implantations from room temperature (RT) up to 700 °C, followed by post-annealing in N₂ atmosphere at high temperature. With this aim we have changed the excitation power density (from 2×10^{-3} W/cm² up to 15 W/cm²) and the annealing time (from 10 min up to 15 h). The strong PL signal, which at 15 W/cm² is composed by a single-peak structure (650–1000 nm) centered at around 780 nm, expands up to 1200 nm showing a two-peak structure when measured at 20×10^{-3} W/cm². The peak structure located at the short wavelength side is kept at ~780 nm, while the second peak, starting at around 900 nm, redshifts and increases its intensity with the implantation temperature and annealing time. The effect of the annealing time on the PL spectra behavior measured at low excitation power agrees by the first time with the Si NC growth according to quantum confinement effects.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 78.55.-m; 78.67.Bf; 61.72.Tt; 68.37.Lp

Keywords: Silicon nanocrystals; Photoluminescence; Ion implantation

1. Introduction

Silicon nanocrystals (NCs) have been widely studied since the last decade from an optical and structural point of view motivated by their promising applications in optoelectronic and photonic devices [1–3]. Most investigations on such nanostructures have been devoted to both enhancing the quantum efficiency for photoluminescence (PL) of these systems and understanding the mechanisms that control their light absorption and emission processes.

Si NCs embedded in SiO₂ matrix have often been produced by ion implantation due to its excellent repeatability

and compatibility with conventional microelectronic technology. It is well known that the PL from such nanostructures depends on the implantation and annealing parameters. In addition, it has been shown that the Si nanostructures emission is sensitive to the excitation intensity. At low excitation power the PL intensity increases linearly with the pump power for all emitting wavelengths. However, beyond certain excitation power density a saturation regime starts to manifest for the longer emission wavelengths [4–6]. Previous works have found that the PL spectrum shifts towards longer wavelengths (redshift) without any noticeable change in the PL spectral shape as the excitation intensity is decreased [5–7].

Another issue is the PL evolution with the annealing time for which different results have been reported in the literature. On one hand an increase has been observed in the PL intensity with the annealing time without any change in the PL spectrum [8]. On the other hand, a PL

* Corresponding author. Address: Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), C.P. 15051, 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul (RS), Brazil. Tel.: +55 51 3316 6551; fax: +55 51 3316 6510.

E-mail address: uilson@if.ufrgs.br (U.S. Sias).

peak blueshift has been reported, with an increase in intensity followed by saturation [9], or a PL reduction [10,11]. Although a Si NC growth has been found with the annealing time, the predictable PL redshift was not observed in the above mentioned results. In fact, according to quantum confinement theory, an increase in the crystal size should induce a redshift in the PL spectrum due to a reduction in the bandgap of the nanocrystals. Thus, the observed results were not explained simply by the direct recombination between electrons and holes confined inside the Si NC, but on the basis of exciton recombination via interface luminescent levels [8–10].

In the present work we have investigated the effect of the excitation power density on the PL emission from hot-implanted samples post-annealed at high temperature. In addition, we will show that the spectra from these samples as well as the PL evolution with the annealing time are better understood when obtained at low excitation power densities.

2. Experimental details

A 480 nm-thick SiO₂ layer thermally grown on (100)Si wafer was implanted with 170 keV Si⁺ ions at a fluence of 1×10^{17} Si/cm² providing a peak concentration profile at around 240 nm depth and an initial Si excess of about 10 at.%. These implantations were carried out between room temperature (RT) and 700 °C. The as-implanted samples were further annealed at 1150 °C (from 10 min to 15 h) under N₂ atmosphere in a conventional furnace in order to nucleate and grow the Si precipitates. The PL measurements were performed at RT using a xenon lamp and monochromator in order to get a wavelength of 488 nm (2.54 eV) as an excitation source with a power density on the samples of about 20×10^{-3} W/cm². The emission was dispersed by a 0.3 m single spectrometer and detected with a visible–near infrared silicon detector and an InGaAs near infrared detector with preamplifier and thermoelectric cooler. All spectra were obtained under the same conditions and corrected for the system response.

In order to study the PL dependence on the excitation power density we employed an Ar ion laser focused on a circular area with a diameter of about 300 μm, being the emission detected by a cooled photomultiplier. To cover a wide range of excitation power densities, we utilized values between 2×10^{-3} W/cm² and 15 W/cm².

3. Results

3.1. PL behavior as a function of the excitation power density

The photoluminescence of a set of samples implanted at different temperatures and 1 h – annealed at 1150 °C, were investigated at various excitation densities. In Fig. 1 are shown typical PL spectra obtained at two excitation regimes. When the samples were excited at 15 W/cm²

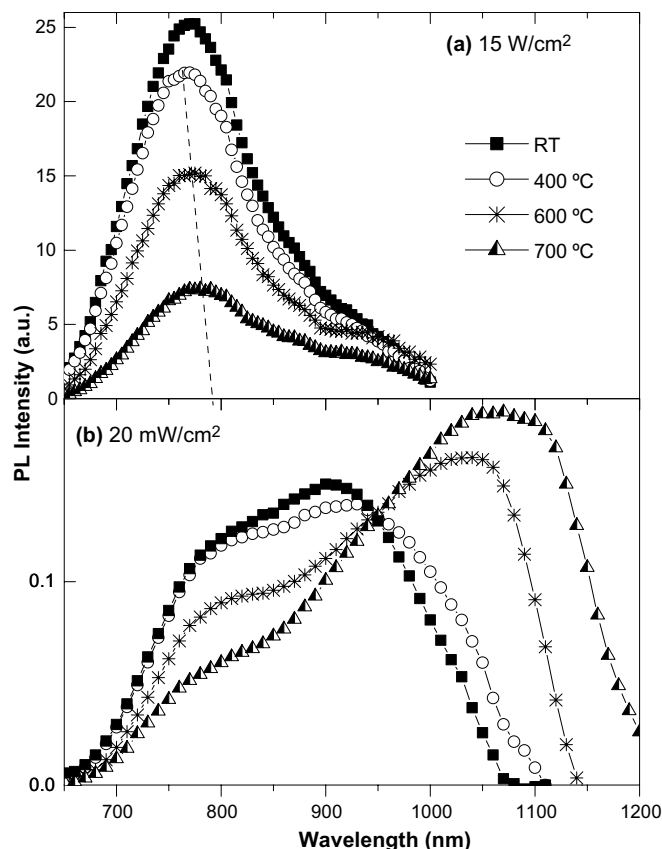


Fig. 1. PL spectra from samples implanted at different temperatures and post-annealed for 1 h at 1150 °C, obtained at the excitation power density of (a) 15 W/cm² and (b) 20×10^{-3} W/cm². Dashed line in (a) is only a guide to the eyes.

(Fig. 1(a)) we observed that the spectra have a single-peak structure centered at around 780 nm, with an intensity which decreases as the implantation temperature increases. All PL spectra present a similar shape with a slightly peak redshift, as shown by the dashed line. On the other hand, when the same samples were measured with 20×10^{-3} W/cm² (Fig. 1(b)) they presented a PL emission with a completely different shape, showing a broader two-peak structure from 650 to 1200 nm (~ 1.9 – 0.95 eV). In this excitation power regime the effect of increasing the implantation temperature is more evident. While the peak structure located at the short wavelength side diminishes its PL intensity (similar to the PL spectra obtained at 15 W/cm²) the one located at the long wavelength side increases with a strong redshift. Additional decreasing in the excitation power density below 20×10^{-3} W/cm² does not produce further PL shape modification. In Fig. 2 are plotted the PL intensities versus the excitation power density obtained from three different wavelengths of the sample implanted at 600 °C, measured between 2×10^{-3} W/cm² and 15 W/cm². It can be clearly observed that by increasing the excitation power density the PL intensity tends to saturate first for the longer wavelengths. Instead when we observe the region in the range of low excitation densities ($< 150 \times 10^{-3}$ W/cm²) – see the inset of the figure,

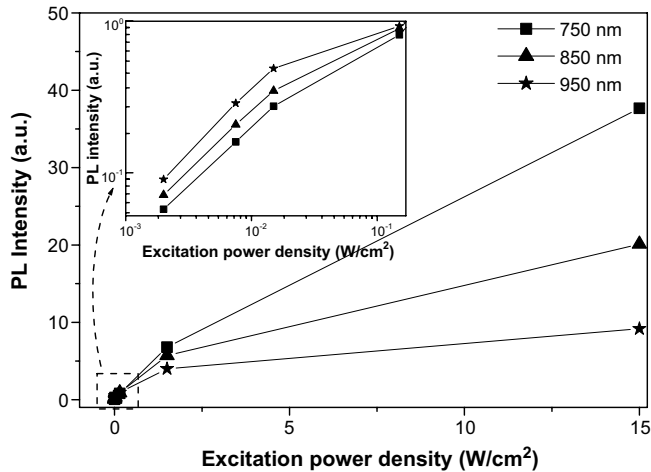


Fig. 2. PL intensity versus excitation power density for the 750, 850 and 950 nm wavelengths of the PL spectra of the 600 °C – implanted sample annealed at 1150 °C. The inset shows the low excitation density range.

one can observe that the PL intensity increases linearly with the laser excitation density up to $15 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$. We can assume that the transition from the linear regime to the saturation one occurs between $20 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ and $150 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$, being more pronounced for the NC size distribution emitting at longer wavelengths. All samples have a very similar PL behavior with the excitation intensity as described above. However, the change in the PL shape as a function of the excitation power density is stronger for the samples implanted at temperatures higher than 400 °C, as shown in Fig. 1(b).

3.2. PL behavior with the annealing time

In Fig. 3 are shown typical PL spectra from samples which were submitted at different annealing times. By comparison are shown the PL spectra from samples implanted at RT (a) and at 600 °C (b). In both cases it can be observed that the PL shape changes as the annealing time increases, with a considerable enlargement of the peak located at the long wavelength side. For longer times of thermal treatment the two-peak structure becomes less evident because the intensity of the structure located at the short wavelength side diminishes, while the PL spectrum broadens towards longer wavelengths. In addition, the PL spectra of the hot-implanted samples present redshifted in relation to the RT-implanted samples. The time evolution of the PL intensity versus annealing time is summarized in Fig. 4. By using a procedure of fitting the PL spectra with two Gaussians we determined the wavelength positions and the respective intensities of the two-peak structure – see inset in Fig. 4. In the figure are shown the intensities of the second peak (I_2) where we compare one sample implanted at RT with another implanted at 600 °C. The intensity (I_1) of the first peak (not shown) increases up to 30 min and then decreases at half of its value being around 10 times lower than I_2 . It can be

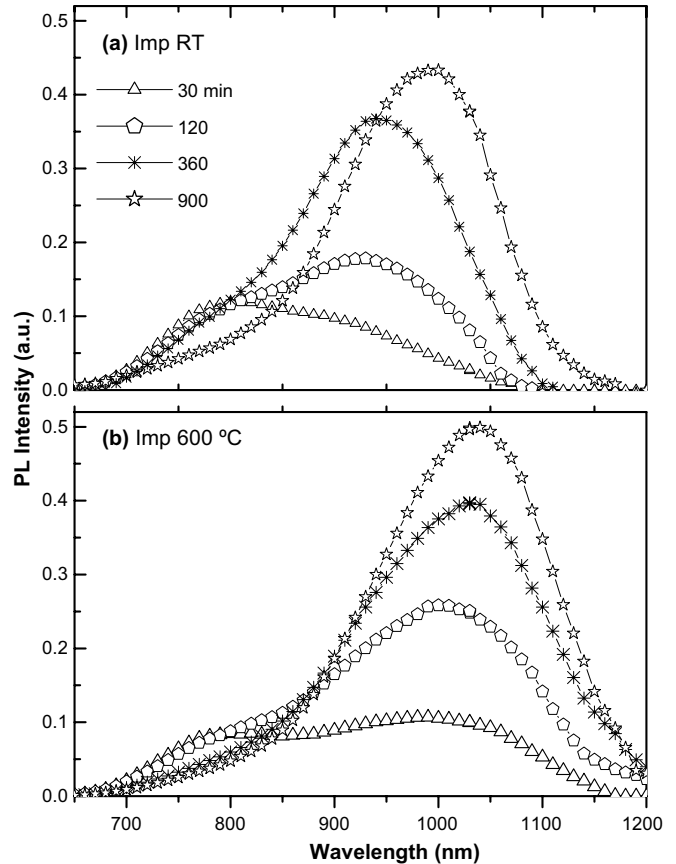


Fig. 3. Typical PL spectra from samples implanted at (a) RT and (b) 600 °C, annealed at 1150 °C for 30 min (triangle), 120 min (pentagon), 360 min (asterisk) and 900 min (star), measured at $20 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$.

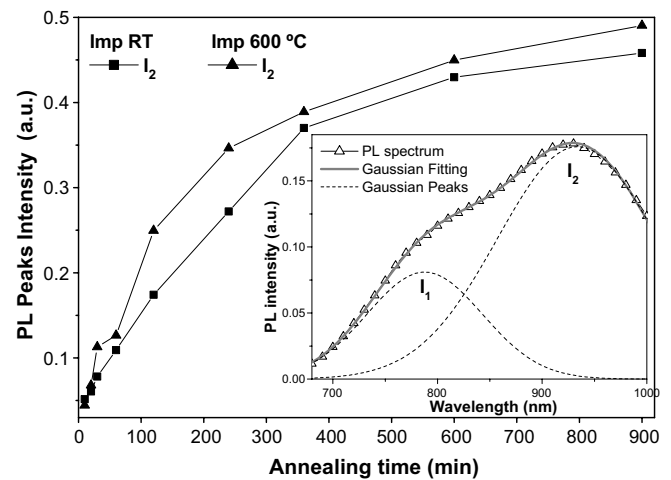


Fig. 4. PL intensities (measured at $20 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$) corresponding to the peak located at the long wavelength side of the spectra (I_2) from samples implanted at RT (square) and 600 °C (triangle) as a function of the annealing time. The inset illustrates the fitting procedure employed to obtain the intensities and positions of the two-peak structure of the PL spectra.

observed that the PL intensity of I_2 quickly increases in the first hours of annealing and then at around 6 h it bends

and tends to saturate. Concerning to the PL peak positions (not shown), the first peak remains located at around 780 nm for both samples. The second peak of the 600 °C implanted sample monotonically redshifts with increasing annealing time presenting a saturation tendency (at around 6 h). The PL peak I_2 of the sample implanted at RT has the same behavior but is always blueshifted around 50 nm relative to the hot-implanted one. Analyses from transmission electron microscopy (TEM) (not shown here) have revealed that the mean NC size diameter increases with the annealing time. For instance, the samples implanted at RT and at 600 °C, which after 20 min of annealing have a mean diameter of 3.0 and 4.0 nm, respectively, present a grain size growth of around 1 nm after being annealed for 10 h.

4. Discussion

In a previous work [11] we investigated the influence of the implantation temperature on the Si NC formation. Through TEM observations we reported that hot-implanted samples present broader NC size distributions with a larger mean diameter as compared to those implanted at RT. As it is well known, Si nanostructures, whose emission mechanism is matched to quantum confinement effects, present different PL decay dynamics depending on the nanoparticle size [4,5,12,13]. Si NCs that emit at longer wavelengths (larger grains) decay at slower rate than those which emit at shorter wavelengths (smaller grains). Consequently, as the excitation power density is increased, the low-energy part of the PL spectrum reaches first the saturation level while its high-energy part still increases linearly. This feature can explain the dependence of the PL behavior with the applied excitation power density on our samples. When the excitation power density is out of the linear range the larger grains emission becomes hidden by the smaller nanoparticles, and as a result, the total grain distribution is partially represented by the short wavelength part of the PL spectrum. Furthermore, at high excitation powers the nonradiative recombination Auger effect is stronger for larger nanocrystals, as discussed by Kovalev et al. [14]. Then, as can be observed in Fig. 1, the effect of the implantation temperature is more evident when the spectra are obtained in the linear excitation regime.

In the same way, the effect of the annealing time on the Si NC PL emission should be observed at low excitation power in order to avoid nonlinear effects on the emission process. As illustrated by Fig. 3, while the first peak diminishes its intensity the second one increases and redshifts with the annealing time in agreement with the grain size growth as revealed by TEM observations. The PL behavior as a function of the annealing time for higher excitation powers, as found in a previous work [11], seems to be associated to the short part of the PL spectra shown in Fig. 3 which decreases with the annealing duration. The effect of the excitation power density probably would not play such an important role if the NC distribution was entirely composed of small grains. For instance, samples with Si

concentrations lower than 10 at.% and annealed at 1100 °C or 1050 °C. However, in order to fully observe the effects of the annealing or implantation parameters, mainly on samples that have a broad size distribution with large grains, the resulting PL spectra should be investigated in a linear regime of excitation.

The PL intensity as well as the PL peak saturation trends treated here could be related to the fact that the Si excess dispersed in the SiO₂ matrix starts to diminish by being incorporated to the nanocrystals as the annealing time is increased. On the other hand, it is well known that the PL intensity is not only linked to the grain size and/or to the number of grains in the matrix, but also to the interface quality between the Si NCs and the SiO₂ matrix. The surface reordering induced by increasing the annealing time also diminishes the number of dangling bonds which are centers of nonradiative recombination [15]. Thus, even if the optimal Si NC size in the distribution has been achieved, an additional time of annealing can be necessary to improve the grain interfaces.

5. Conclusions

Si NCs embedded in a SiO₂ matrix were produced by hot implantations (from RT up to 700 °C) followed by annealing at high temperature. We investigated on this system the influence of the excitation power density on the PL emission and the PL evolution as a function of the annealing time when measured at low excitation power density. We observed that the PL spectrum changes its shape from a single peak to a two-peak structure from 15 W/cm² to 20×10^{-3} W/cm². It was also shown that the peak located at the long wavelength side of the spectra, which originally was located around 900 nm, redshifts with the implantation temperature and the annealing time. We have shown that the effect of the implantation temperature as well as the annealing time was more evident when the PL measurements were done at low excitation power (20×10^{-3} W/cm²) out of nonlinear effects. The PL evolution with the annealing time measured at low excitation power was seen for the first time to agree with the Si NC growth according to quantum confinement effects.

Acknowledgement

U.S.S. thanks the Brazilian National Research Council (CNPq) for financial support.

References

- [1] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, F. Priolo, *Nature* (London) 408 (2000) 440.
- [2] A.T. Fiory, N.M. Ravindra, *J. Electron. Mater.* 32 (2003) 1043.
- [3] L. Brus, in: D. Lockwood (Ed.), *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 49, Academic, New York, 1998, p. 303.
- [4] D. Kovalev, J. Diener, H. Heckler, G. Polisski, N. Künzner, F. Koch, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 4485.

- [5] V. Vicinguerra, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, C. Spinella, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 8165.
- [6] M. Koós, I. Pócsik, É.B. Vázsonyi, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 1797.
- [7] A. Hryciw, A. Meldrum, K.S. Buchanan, C.W. White, *Nucl. Instr. and Meth. B* 222 (2004) 469.
- [8] T.S. Iwayama, N. Kurumado, D.E. Hole, D. Townsend, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 6018.
- [9] M. López, B. Garrido, C. Bonafos, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, *Solid-State Electron.* 45 (2001) 1495.
- [10] A.D. Lan, B.X. Liu, D. Bai, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 5144.
- [11] U.S. Sias, E.C. Moreira, E. Ribeiro, H. Boudinov, L. Amaral, M. Behar, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 5053.
- [12] C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre, J.A. Moreno, J.R. Morante, L. Pavesi, M. Cazzanelli, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 1595.
- [13] J. Linnros, N. Lalic, A. Galeckas, V. Grivickas, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 6128.
- [14] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch, *Phys. Stat. Sol. (b)* 215 (1999) 871.
- [15] M. López, B. Garrido, C. Bonafos, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, A. Claverie, *Nucl. Instr. and Meth. B* 178 (2001) 89.

Photoluminescence behavior of Si nanocrystals as a function of the implantation temperature and excitation power density

U. S. Sias^{a)}

Instituto de Física-Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), C.P. 15051, 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul (RS), Brazil and Centro Federal de Educação Tecnológica-Rio Grande do Sul (CEFET-RS), 96015-360 Pelotas, Rio Grande do Sul (RS), Brazil

L. Amaral, M. Behar,^{b)} and H. Boudinov

Instituto de Física-Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), C.P. 15051, 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul (RS), Brazil

E. C. Moreira

Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, 92500-00 Unidade de Guaíba, Rio Grande do Sul (RS), Brazil

E. Ribeiro

Departamento de Física-Universidade Federal do Parana (UFPR), C.P. 19044, 81531-990 Curitiba, Parana (PR), Brazil

(Received 8 March 2005; accepted 6 June 2005; published online 10 August 2005)

In this work we present a study of photoluminescence (PL) on Si nanocrystals (NC) produced by ion implantation on SiO₂ targets at temperatures ranging between room temperature and 800 °C and subsequently annealed in N₂ atmosphere. The PL measurements were performed at low excitation power density (20 mW/cm²) in order to avoid nonlinear effects. Broad PL spectra were obtained, presenting a line-shape structure that can be reproduced by two superimposed peaks at around 780 and 950 nm. We have observed that both PL intensity and line-shape change by varying the annealing as well as the implantation temperatures. Implantations performed at 400 °C or higher produce a remarkable effect in the PL line shape, evidenced by a strong redshift, and a striking intensity increase of the peak located at the long-wavelength side of the PL spectrum. In addition we have studied the PL dependence on the excitation power density (from 0.002 to 15 W/cm²). The samples with broad NC size distribution containing large grains, as revealed by transmission electron microscopy observations presented a PL spectrum whose line shape was strongly dependent on the excitation power density. While high excitation power densities (saturation regime) induce only the short-wavelength part of the PL spectrum, low excitation power densities bring out the appearance of the hidden long-wavelength part of the emission. The present results are explained by current models. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1989437]

I. INTRODUCTION

Since the discovery of intense visible-light emission in porous Si and in Si nanocrystallites an ongoing research activity has been devoted in studying Si nanostructures due to their promising applications in optoelectronic and photonic devices.¹⁻³ The investigation of structures consisting of Si nanocrystals (NC) has mostly been aimed at improving their quantum efficiency for photoluminescence (PL) as well as understanding their light absorption and emission mechanisms. In spite of a great number of publications, there is no a consensus about the luminescence mechanisms yet. The discussions are basically centered on whether light emission occurs via quantum confinement or via interface states located at the nanocrystals surface.⁴⁻⁸ It is known that several parameters can contribute to the Si NC PL properties, such as the number and size of crystallites, their surrounding and/or competitive nonradiative processes. For instance, it is well

known that passivation of nonradiative interface states enhances the photoluminescence properties of the Si NC without changing the crystallite size.^{5,6} On the other hand, an increase in the NC dimension makes their light absorption characteristics approach to bulk Si, which means, smaller absorption cross sections. Although large grains have higher electronic density of states, their oscillator strength is smaller^{9,10} and consequently, the radiative recombination rate is lower.^{10,11}

Si NC embedded in SiO₂ matrix have been often produced by using the ion implantation technique. The PL induced by these NC have been usually studied as a function of the implantation fluence, annealing temperature, and annealing time.^{4-6,12} However, up to the moment, the influence of the implantation temperature has scarcely been explored.

On the other hand, it is already known that the PL produced in Si NC is sensitive to the excitation intensity. The previous works^{11,13,14} have shown that a blueshift of the PL spectrum occurs whenever the excitation intensity is increased, but no change in the PL shape was ever observed.

As was previously reported, the PL intensity is a func-

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed; FAX: +55 51 3316 6510; electronic mail: uilson@cefetrs.tche.br

^{b)} Electronic mail: behar@if.ufrgs.br

tion of the excitation intensity and has two regimes.^{11,13,15} A linear one, at lower power densities, where the PL intensity increases for all emitting wavelengths with the pump power and a saturation wavelength-dependent regime that starts to manifest by a further increase in the excitation power density. However, as mentioned above when the normalized spectra obtained at different pump powers are compared in the saturation regime, one observes only a blueshift in the PL peak without spectral line shape modification, as the excitation power density is increased.

The present work was undertaken with two major purposes: First, to study the effect of high-temperature Si implantations on the nucleation process of the Si NC and consequently on the PL emission. Second, to investigate the influence of the excitation power density on the PL emission obtained from hot implanted samples. With this aim we have produced Si NC by implanting Si in SiO₂ on a wide range of target temperatures, and we have studied the PL emission on a wide range of excitation power densities.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

A 480 nm-thick SiO₂ layer thermally grown on (100) Si wafer was implanted with 170 keV Si⁺ ions at a fluence of 1×10^{17} Si/cm² providing a peak concentration profile at around 240 nm depth and an initial Si excess of about 10%. The samples were implanted in a range between room temperature (RT) and 800 °C. The as-implanted samples were further annealed at 1100, 1150, and 1200 °C under N₂ atmosphere in a conventional furnace for 1 h in order to nucleate and grow the Si precipitates. The PL measurements were performed at RT using a xenon lamp and monochromator in order to get a wavelength of 488 nm (2.54 eV) as an excitation source. The resulting power density on the samples was about 20 mW/cm². The emission was dispersed by a 0.3 m single spectrometer and detected with a visible-near-infrared silicon detector (wavelength range from 400 to 1080 nm).

In order to study the PL dependence on the excitation power density we have used an Ar-ion laser source focused on a circular area with a diameter of about 300 μm, being the emission detected by a cooled photomultiplier. To cover a wide range of excitation power densities, we have utilized values between 0.002 and 15 W/cm². In all cases the spectra were obtained under the same conditions and corrected for the efficiency of the system.

In addition we have performed dark-field cross-sectional transmission electron microscopy (TEM) measurements with a JEOL 200 kV microscope in order to obtain the Si NC size distributions.

III. RESULTS

A. PL intensity as a function of the implantation temperature

In this series of experiments we have used as excitation source a Xe lamp with 20 mW/cm² of excitation power density in order to avoid nonlinear effects.

In Fig. 1 are shown typical PL spectra of samples implanted at different temperatures and further annealed at 1100 °C for 1 h. It can be observed that the PL spectra are

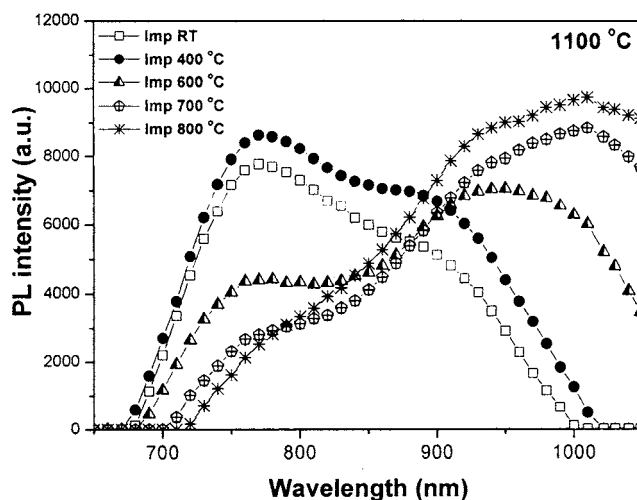


FIG. 1. PL spectra of samples implanted at different temperatures and post-annealed at 1100 °C for 1 h.

broad, ranging from 650 up to 1050 nm, showing a line-shape structure that can be reproduced by two superimposed peaks centered at around 780 and 950 nm, respectively. An inspection of Fig. 1 shows two interesting features: (a) with increasing implantation temperature the PL spectra shift towards longer wavelengths (redshift) and (b) when the implantations were performed at temperatures higher than 400 °C the PL shape changes considerably. In fact, the PL peak located at the long-wavelength side of the spectrum raises its intensity with increasing implantation temperature.

The thermal annealing temperature also modifies the PL line shape. This behavior is illustrated in Fig. 2, where the PL spectra of samples implanted at RT [Fig. 2(a)] and at 600 °C [Fig. 2(b)] are displayed for three thermal treatments (1100, 1150, and 1200 °C). Here we can verify that, an increase in the annealing temperature induces a redshift of the whole PL spectrum. Besides, the two-peak structure become less evident for thermal treatments performed at 1200 °C.

All spectra have been fitted with two Gaussians. With this procedure we have determined the wavelength positions (λ_1 and λ_2), and the respective intensities (I_1 and I_2) of the PL peaks—see inset in Fig. 3. The intensities of both PL peaks as a function of the implantation temperature are represented in Fig. 3. The intensity of the peak located at the short-wavelength side (I_1) slightly increases from RT up to 400 °C and then strongly decreases for higher implantation temperatures, being this behavior independent of the annealing temperature. Conversely, the intensity of the second peak (I_2) increases with the implantation temperature. Exception is the point which belongs to the sample implanted at 800 °C and annealed at 1150 °C, whose intensity decreases at the same value of the sample implanted at 600 °C. The samples annealed at 1200 °C show the same behavior (not displayed here) as those annealed at 1150 °C, however, the intensities I_1 and I_2 are about 30% lower.

In Fig. 4 are summarized the peak positions λ_1 and λ_2 as a function of the implantation temperature for the three thermal treatments. Here we can observe two redshifts; one related to the increasing in the annealing temperature and the second due to the increasing in the implantation temperature.

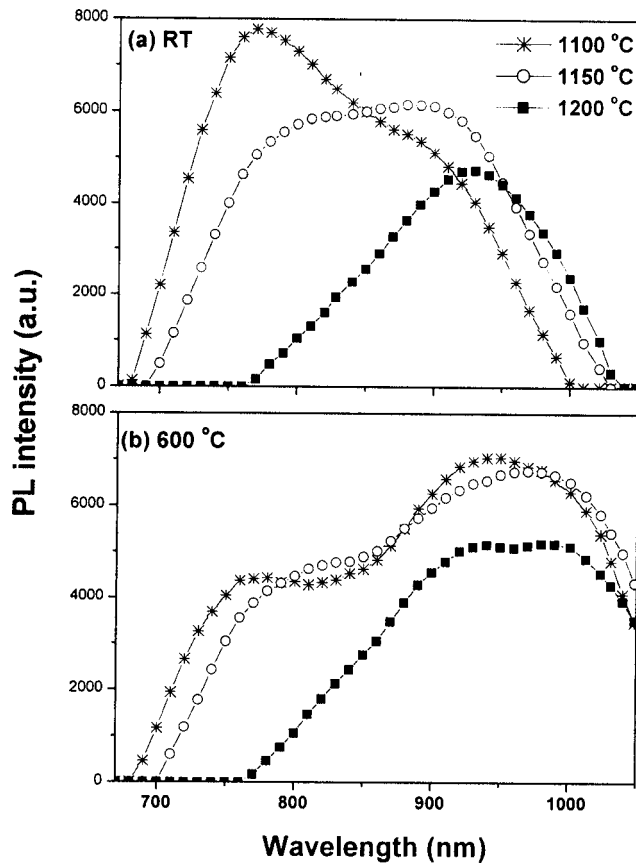


FIG. 2. PL spectra of samples annealed at 1100 (asterisks), 1150 (open circles), and 1200 °C (full squares) after implantations at (a) RT and (b) 600 °C.

In all the cases increasing annealing temperatures produce a PL redshift for both peaks (λ_1 and λ_2). On the other hand, for a given annealing temperature, the first PL peak almost does not change its wavelength; the exceptions are the samples annealed at 1200 °C where the redshift starts at 600 °C. For

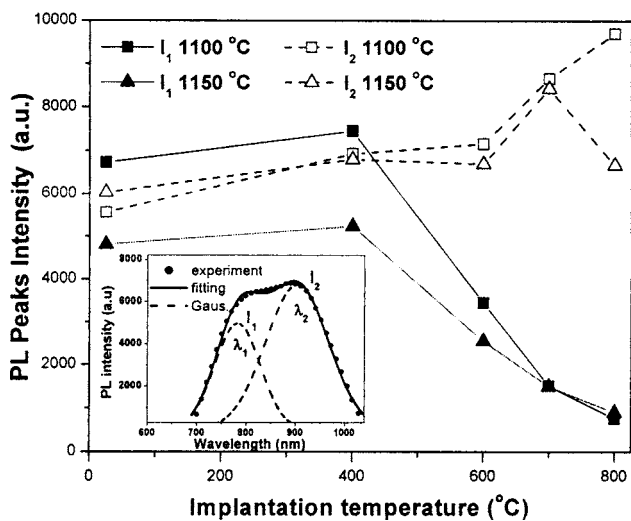


FIG. 3. Intensity of the PL peaks (I_1 and I_2) as a function of the implantation temperature obtained by fitting the spectra with two Gaussian curves for the samples annealed at 1100 (squares) and 1150 °C (triangles). The full and open symbols indicate, respectively, the I_1 and I_2 PL peak intensities. The inset illustrates the fitting procedure used to obtain the intensities and positions of the peaks.

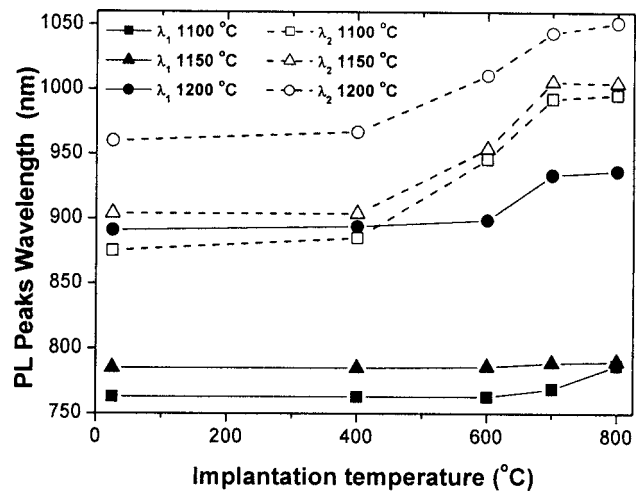


FIG. 4. Wavelength of the PL peaks (λ_1 and λ_2) as a function of the implantation temperature, obtained by fitting the spectra with two Gaussian curves for the samples annealed at 1100 (squares), 1150 (triangles), and 1200 °C (circles). The full and open symbols indicate, respectively, the λ_1 and λ_2 peak positions.

the samples annealed at 1200 °C, the difference in wavelength between the two peaks diminishes when compared with the other annealing temperatures, becoming the structure of two peaks less evident, as already illustrated by Fig. 2.

A second interesting feature displayed in Fig. 4 is the effect of the implantation temperature. One can observe a strong PL redshift of the second peak in those samples which have been implanted at temperatures higher than 400 °C. It increases from 400 up to 700 °C and then remains stable.

B. PL results as a function of the excitation power density

In this set of measurements we have employed an Ar-ion laser as excitation source, and we have investigated one sample implanted at 600 °C and another one implanted at RT, both annealed at 1150 °C.

Figure 5 shows the normalized PL spectra (at 780 nm) obtained with different laser power densities. In Fig. 5(a) are shown the PL spectra from the sample implanted at RT for the highest and the lowest excitation power densities. One can observe that the PL peak is blueshifted by 20 nm from 0.015 to 15 W/cm². In this power excitation range the spectra did not show any significant change in shape. On the other hand, the PL from the sample implanted at 600 °C presents a very different behavior as a function of the laser intensity. An inspection of the Fig. 5(b) clearly shows that as the laser power density decreases from 15 to 0.015 W/cm² the spectra shape changes significantly from one to two-peak structure. In fact, the emission at longer wavelengths, which was hidden at higher-power densities, starts to appear. Consequently from 0.15 to 0.015 W/cm² the spectral structure peaked at 990 nm shows up indicating a strong emission contribution from the larger nanocrystals. In addition, from 0.015 to 0.15 W/cm², the long-wavelength part of the spectrum is blueshifted for about 35 nm. Decreasing the excitation power density beyond 0.015 W/cm² (not shown here)

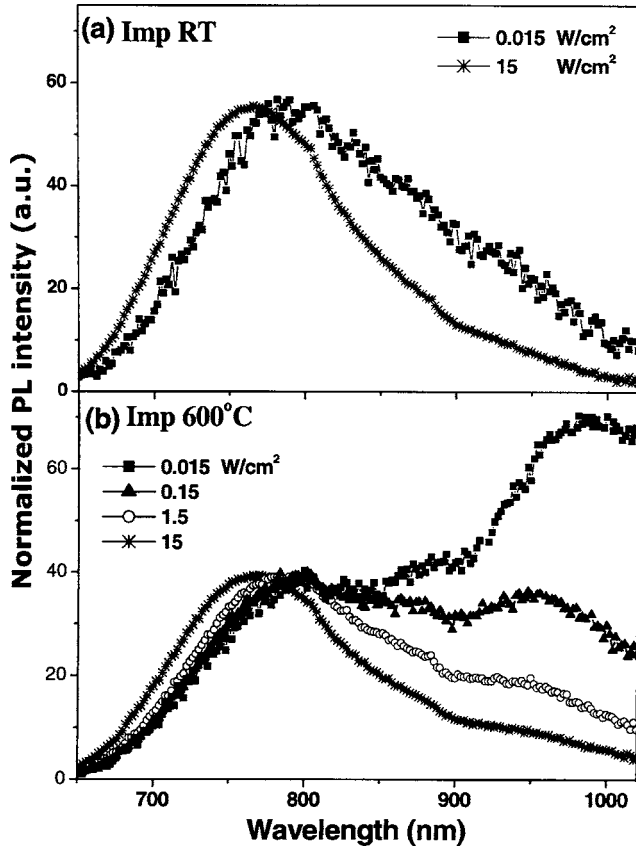


FIG. 5. (a) PL spectra of a sample implanted at RT obtained at 15 and at 0.015 W/cm². (b) PL spectra of a sample implanted at 600 °C, measured at different excitation power densities. Both samples were annealed at 1150 °C for 1 h and the PL spectra were normalized at 780 nm.

does not produce additional modification in the spectral shape indicating that the linear regime was achieved before. This statement becomes more clear if we observe the graph in Fig. 6 where is shown the PL intensity as a function of the excitation power density for three different wavelengths. It is visible from the figure that by increasing the excitation power density the PL intensity tends to saturate first to longer wavelengths. However, at low excitation densities (enlarged

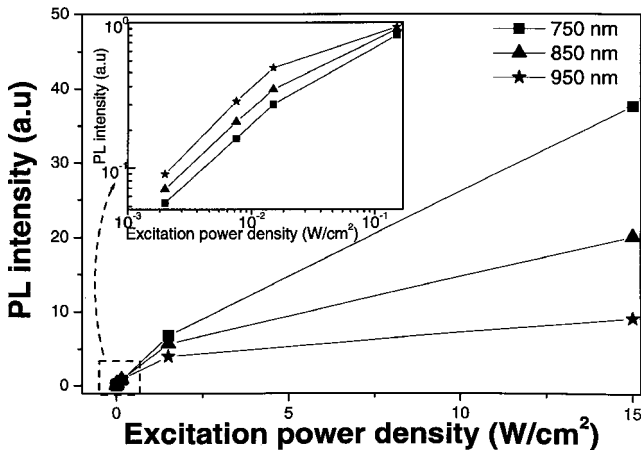


FIG. 6. PL intensity vs excitation power density for three different wavelengths (detection energies) from PL spectra of the sample implanted at 600 °C and annealed at 1150 °C. The region of low excitation power densities is enlarged in the figure.

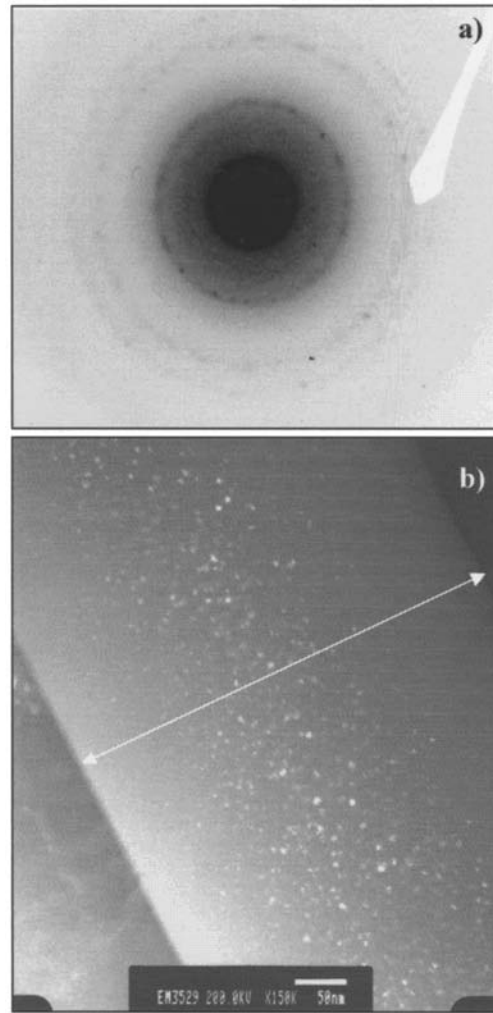


FIG. 7. (a) Diffraction pattern from Si NC embedded in an amorphous SiO₂ layer. (b) Dark-field TEM image of Si NC in a 480 nm-thick SiO₂ layer.

region of the figure) the PL intensity at the three wavelengths increases linearly with the laser excitation density up to 0.015 W/cm². Then, a transition from the linear regime to the saturation one occurs between 0.015 and 0.15 W/cm², being more pronounced for the NC size distribution emitting at longer wavelengths.

C. TEM observations

To obtain structural information of our samples we have performed cross-sectional TEM measurements in a dark-field configuration. In order to image the Si NC with high contrast, the diffraction plane aperture was placed at a radius from the center of the diffraction pattern where a Si polycrystalline ring is originated. Under these conditions no amorphous ring and no Si substrate reflection are found, as indicated in Fig. 7(a). In Fig. 7(b) we show the corresponding image in dark field where we can see the 480 nm-thick SiO₂ layer defined by the arrow and the central region where are located the Si NC visible as bright points. We have obtained the NC size distributions in the SiO₂ layers by measuring each nanocrystal diameter in a selected transversal region of the micrograph taken on the whole layer width.

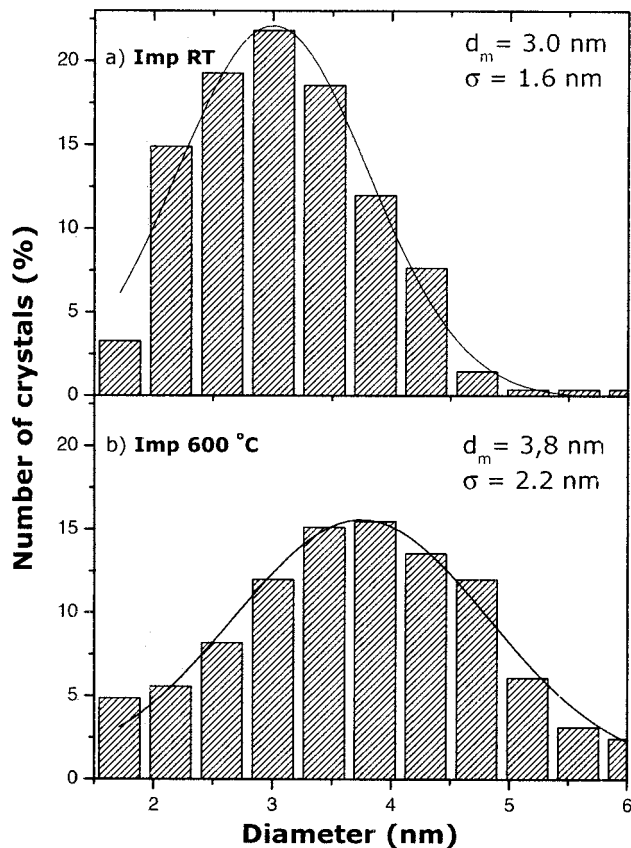


FIG. 8. Size histograms from TEM analyses of a sample implanted at (a) RT and (b) 600 °C and thermal annealed at 1150 °C.

In Fig. 8 are shown the respective NC size histograms of the RT and 600 °C implanted samples. For the sample implanted at RT [Fig. 8(a)] we have a NC size distribution with a mean diameter of 3.0 nm and a full width at half maximum (FWHM) (σ) of 1.6 nm, while for the sample implanted at 600 °C [Fig. 8(b)] these values are 3.8 and 2.2 nm, respectively.

Our TEM observations show that the Si NC mean diameters as well as the width of the size distribution (FWHM) increase with the implantation temperature and also with the annealing temperature (not shown here).

IV. DISCUSSION

A. High-temperature implants

The first point to discuss is the relation between the PL line-shape behavior and the implantation temperature. For a given postannealing treatment the strong effect of the implantation temperature starts, in most cases, at around 400 °C—see Figs. 3 and 4. The peak located at the short-wavelength side reduces its intensity while the second one is enhanced. This is a consequence of the grain-size distribution obtained at each implantation temperature as illustrated by the TEM observations shown in Fig. 8. As can be observed, the higher the implantation temperature, the larger and broader is the Si NC size distribution. The exception is the point corresponding to the I_2 intensity of the sample implanted at 800 °C and annealed at 1150 °C—see Fig. 3. This behavior can be explained by the fact that the optimal NC

size has already been achieved at the implantation temperature of 700 °C. The redshift presented by the second peak (λ_2) in Fig. 4 is linked to the NC growth. However, for all annealing temperatures is observed a tendency to saturation at around 700 °C. This feature could indicate that at 700 and 800 °C the NC size distributions are quite similar.

The prenucleation of the nanocrystals occurs during the high-temperature implantation process. As proposed elsewhere^{4,16} the hot implanted samples contain more nucleation centers (silicon aggregates) formed during the implantation process than those implanted at RT. For a given annealing temperature, an increase in the implantation temperature raises the number of Si NC that will be grown in the SiO₂ matrix reducing the interparticle spacing. Besides, it is known that the stability of small crystals depends on the balance between their volume and surface free energies, and as a result their melting point may be much lower than the usual melting temperature.^{17,18} Thus, the interparticle spacing reduction can contribute to concentrate the silicon excess, growing larger crystallites subsequent to the annealing when the samples are hot implanted. Hence, implantations at high temperatures should facilitate the growth process during annealing as well.

As already reported, larger crystallites are formed by increasing the annealing temperature.¹⁹ This explains the redshift of both peaks, as can be observed in Fig. 4. In agreement with the quantum confinement theory, the progressive redshift of the PL peaks with increasing crystal size is due to the reduction of the band gap of the Si NC, approaching to that of the bulk crystalline silicon.

The PL line shape and intensity depend on the density of crystallites in the SiO₂ matrix and their size. The Si NC absorption cross section is basically related to its oscillator strength and the electronic density of states. While the first decreases, the second one increases with increasing grain size. Then, there is a critical size for which the luminescence signal reaches its maximum. In addition, depending on the distance between nanocrystals, a decrease in the PL intensity can be related to a partial annihilation of quantum confinement by tunnel effects and/or other nanocrystals interactions.^{19,20} Thus, by observing the data shown in Fig. 3, we see that both peaks (I_1 and I_2) typically present higher PL intensity for the samples annealed at 1100 °C. In this way, we can assume that the optimal crystallite size was achieved at this annealing temperature, independent of the implantation temperature.

B. Influence of the excitation power density

PL spectra from Si NC produced by RT implantation do not show any significant change in their shapes with the excitation power density as illustrated by Fig. 5(a). On the other hand, the 600 °C implantation originates a PL spectrum strongly dependent on the excitation power density—see Fig. 5(b). This feature is closely related to the NC size distribution, produced in each implantation, as revealed by the TEM observations. The corresponding grain-size histograms displayed on Fig. 8 confirm that hot implantation generates broader Si NC distributions with a larger mean diam-

eter as compared with RT implantation. We have also obtained a broad Si NC distribution with larger grains for samples implanted at RT but annealed at 1200 °C (not shown here). Consequently, a similar PL emission behavior was found as compared with that observed for the 600 °C implanted sample.

The present results can be explained by a nanoparticle model, which assumes independent absorption and luminescence process of the different particles. It is well known that Si nanostructures, whose emission mechanism is strongly related to the quantum confinement, present different PL decay dynamics depending on the nanoparticles size.^{11,14,21,22} The time decay of the PL is faster with decreasing emission wavelength. It means that nanocrystals which emit at longer wavelengths decay at a slower rate as compared with those which emit at shorter wavelengths. The size-dependent radiative decay rate can be correlated to the electron-hole exchange energy Δ , which also depends on the nanocrystal size. According to the Calcott *et al.*²³ model, applied by Brongersma *et al.*²⁴ to Si NC produced by ion implantation, the exchange electron-hole interaction splits the excitonic levels by an energy Δ . The lowest level in this splitting is a triplet state and the upper level is a singlet one. The triplet state has a radiative decay rate R_T much smaller than the radiative decay rate R_S of the singlet. The splitting Δ as shown in Ref. 24 increases with the emission energy, raising consequently the ratio R_S/R_T . Hence, if the excitation power density is increased, the low-energy part of the PL spectrum reaches first its saturation level, while the high-energy part of the spectrum continues in the linear range. Thus, the larger grains emission gets hidden behind the smaller nanoparticles emission, which remains proportional to the increasing of the excitation power density. In addition, in the saturation regime the Auger process has a large contribution on the nonradiative recombination, quenching the PL. This effect, discussed in details by Kovalev *et al.*,¹⁵ is stronger for larger nanocrystals which have larger absorption cross section and longer radiative lifetime.

V. CONCLUSIONS

We have investigated the photoluminescence behavior of Si NC produced by Si implantations at high temperature in a SiO₂ matrix. By using low excitation power density (far from saturation regime for all NC sizes) it was possible to obtain the PL spectrum without nonlinear effects. We have observed a PL line structure that can be reproduced by two superimposed peaks which are strongly dependent of the implantation temperature. As the annealing temperature was increased both PL peaks shifted towards the long wavelengths (redshift). The influence of the implantation temperature is remarkable for $T > 400$ °C, where the intensity of the peak located at the short-wavelength side decreases considerably, while the other one, at longer wavelengths, increases. This second peak also presents a continuous redshift as the implantation temperature is raised. In addition it was shown

that the implantation temperature enhances the grow process of the Si NC during the postannealing treatment performed at high temperatures.

On the other hand, we have shown that whenever a broad size distribution of nanoparticles is produced with the presence of large grains, special attention should be paid to the excitation power density. In this case low excitation intensity should be used in order to get the full PL spectrum. Otherwise, high excitation power density will produce a partial PL spectrum with only the high-energy emission components from the smaller nanoparticles. It is important to consider the excitation regime that the experiment has been done before making any correlations between optical and structural properties, as well as when tailoring the system for eventual device applications.

The authors gratefully acknowledge financial support from CNPq (H.B and U.S.S.) FAPESP (ER). We are grateful to GPO-IFGW-UNICAMP for technical support.

¹L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, and F. Priolo, *Nature* (London) **408**, 440 (2000).

²A. T. Fiory and N. M. Ravindra, *J. Electron. Mater.* **32**, 1043 (2003).

³L. Brus, in *Semiconductors and Semimetals*, edited by D. Lockwood (Academic, New York, 1998), Vol. 49, p. 303.

⁴T. S. Iwayama, D. E. Hole, and I. W. Boyd, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 6595 (1999).

⁵B. Garrido Fernandez, M. López, C. García, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, *J. Appl. Phys.* **91**, 798 (2002).

⁶S. Cheylan and R. G. Elliman, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1912 (2001).

⁷G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, and C. Reynaud, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4834 (2002).

⁸V. I. Klimov, Ch. Schwarz, D. McBranch, and C. W. White, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2603 (1998).

⁹D. Kovalev, J. Diener, H. Heckler, G. Polisski, N. Künzner, and F. Koch, *Phys. Rev. B* **61**, 4485 (2000).

¹⁰M. López *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1637 (2002).

¹¹V. Vicinguerra, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, and C. Spinella, *J. Appl. Phys.* **87**, 8165 (2000).

¹²G. H. Li, K. Ding, Y. Chen, H. X. Han, and Z. P. Wang, *J. Appl. Phys.* **88**, 1439 (2000).

¹³M. Koós, I. Pócsik, and É. B. Vázosny, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1797 (1993).

¹⁴A. Hryciw, A. Meldrum, K. S. Buchanan, and C. W. White, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **222**, 469 (2004).

¹⁵D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, and F. Koch, *Phys. Status Solidi B* **215**, 871 (1999).

¹⁶U. S. Sias, E. C. Moreira, E. Ribeiro, H. Boudinov, L. Amaral, and M. Behar, *J. Appl. Phys.* **95**, 5053 (2004).

¹⁷A. N. Goldstein, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **62**, 33 (1996).

¹⁸S. Veprek, *Thin Solid Films* **297**, 145 (1997).

¹⁹F. Iacona, G. Franzò, and C. Spinella, *J. Appl. Phys.* **87**, 1295 (2000).

²⁰M. Lopez, B. Garrido, C. Bonafos, O. González-Varona, A. Pérez-Rodríguez, J. Montserrat, and J. R. Morante, *Microelectron. Reliab.* **40**, 859 (2000).

²¹C. García, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre, J. A. Moreno, J. R. Morante, L. Pavesi, and M. Cazzanelli, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1595 (2003).

²²J. Linnros, N. Lalic, A. Galeckas, and V. Grivickas, *J. Appl. Phys.* **86**, 6128 (1999).

²³P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, and D. Brumhead, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, L91 (1993).

²⁴M. L. Brongersma, P. G. Kik, A. Polman, K. S. Min, and H. A. Atwater, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 351 (2000).

Photoluminescence behavior of silicon nanocrystals produced by hot implantation in SiO₂

U.S. Sias^{a,b,*}, L. Amaral^a, M. Behar^a, H. Boudinov^a, E.C. Moreira^c

^a Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Caixa Postal 15051, 91501-970 Porto Alegre-RS, Brazil

^b Centro Federal de Educação Tecnológica (CEFET-RS), 96015-360 Pelotas-RS, Brazil

^c Centro Universitário Franciscano (UNIFRA), 97010-032, Santa Maria-RS, Brazil

Available online 12 September 2005

Abstract

In this work we present a photoluminescence (PL) study on Si nanocrystals produced by ion implantation on SiO₂ targets at temperatures ranging between 25 and 800 °C and subsequently annealed in N₂ atmosphere. The PL measurements were performed at low excitation power (20 mW/cm²) in order to avoid nonlinear effects. Broad PL spectra were obtained (from 650 up to 1050 nm), presenting a line shape structure that can be reproduced by two superimposed peaks at around 780 and 950 nm. We have observed that both PL intensity and line shape change by varying the annealing as well as the implantation temperatures. Implantations performed at 400 °C or higher produce a remarkable effect in the PL line shape, evidenced by a strong redshift, and a striking intensity increase of the peak located at the long wavelength side of the PL spectrum.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 78.55.Ap; 78.67.Bf; 61.72.Ww

Keywords: Silicon nanocrystals; Photoluminescence; Ion implantation

1. Introduction

Since the discovery of intense visible light emission in porous Si and in Si nanocrystallites an ongoing research activity has been devoted in studying Si nanostructures due to their promising applications in optoelectronic and photonic devices [1–3]. The investigation of structures consisting of Si nanocrystals (NCs) has mostly been aimed at improving their quantum efficiency for photoluminescence (PL) as well as understanding their light absorption and emission mechanisms. In spite of a great number of publications, there is no consensus about the luminescence mechanisms yet. The discussions are basically centered on whether light emission occurs via quantum confinement

or via interface states located at the nanocrystals surface [4–8]. It is known that several parameters can contribute to the Si NC PL properties, such as the number and size of crystallites, their surrounding and/or competitive nonradiative processes. For instance, it is well known that passivation of nonradiative interface states enhances the photoluminescence properties of the Si NC without changing the crystallite size [5,6]. However, by increasing the NCs dimension, their light absorption characteristics approach to bulk Si that means smaller absorption cross-sections. Although large grains have higher electronic density of states, their oscillator strength is smaller [9,10] and consequently, the radiative recombination rate is lower [10,11]. It has been reported that large Si NCs, which emit at the long wavelength side of the spectra, reach the saturation regime of luminescence for lower excitation powers, compared to small Si NCs [9,11]. In this way, the excitation power density also may influence the properties of the measured PL, since high power densities (easily obtained by

* Corresponding author. Address: Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Caixa Postal 15051, 91501-970 Porto Alegre-RS, Brazil. Tel.: +55 51 3316 6551; fax: +55 51 3316 6510.

E-mail address: uilson@if.ufrgs.br (U.S. Sias).

laser excitation) could contribute to strong PL nonlinearities [12].

Si NCs embedded in a SiO₂ matrix have been usually studied as a function of the implantation fluence, the annealing temperature and time [4–6,13]. On the other hand, the effect of the implantation temperature, that can bring new information in the field, has scarcely been explored up to the moment.

The proposal of this work is to modify the nucleation process of the Si NCs by implanting Si in SiO₂ matrix at high temperature. We will show that the influence of the implantation temperature has a strong effect on the PL emission. In addition, we have used a low excitation power in order to avoid nonlinear effects in the PL spectra.

2. Experimental details

A 480 nm thick SiO₂ layer thermally grown on (100) Si wafer was implanted with 170 keV Si ions at a fluence of 1×10^{17} Si/cm² providing a peak concentration profile at around 240 nm depth and an initial Si excess of about 10%. Samples were implanted in a range between room temperature (RT) and 800 °C. The as-implanted samples were further annealed at 1100, 1150 and 1200 °C under N₂ atmosphere in a conventional furnace for 1 h in order to nucleate and grow the Si precipitates. PL measurements were performed at RT using a xenon lamp and monochromator in order to get a wavelength of 488 nm (2.54 eV) as an excitation source. The resulting power density on the samples was about 20 mW/cm². The emission was dispersed by a 0.3 m single spectrometer and detected with a visible-near infrared silicon detector (wavelength range from 400 to 1080 nm). All spectra were obtained under the same conditions and corrected for the system response.

3. Results

In Fig. 1 are shown typical PL spectra of samples implanted at different temperatures and further annealed at 1100 °C for 1 h. It can be observed that the PL spectra are broad, ranging from 650 up to 1050 nm, showing a line shape structure that can be reproduced by two superimposed peaks centered at around 780 and 950 nm, respectively. An inspection of Fig. 1 shows two interesting features: (a) with increasing implantation temperature the PL spectra shift towards longer wavelengths (redshift) and (b) the PL shape changes considerably when the implantations were performed at temperatures higher than 400 °C. In fact, the PL peak located at the long wavelength side raises its intensity with increasing implantation temperatures.

The thermal annealing temperature also modifies the PL line shape. This behavior is illustrated in Fig. 2 where the PL spectra of samples implanted at RT (Fig. 2(a)) and at 600 °C (Fig. 2(b)) are displayed for three thermal treatments (1100, 1150 and 1200 °C). Here we can verify that, an increase in the annealing temperature induces a redshift

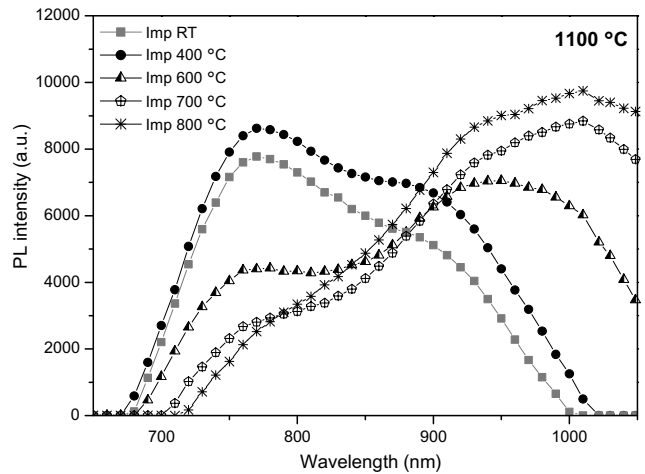


Fig. 1. PL spectra of samples implanted at different temperatures and post-annealed at 1100 °C for 1 h.

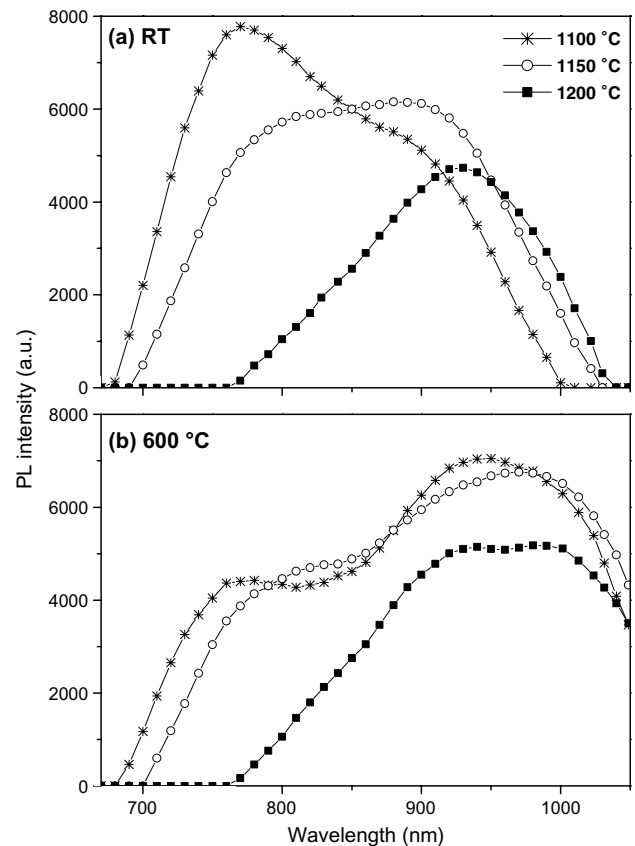


Fig. 2. PL spectra of samples annealed at 1100 (asterisks), 1150 (open circles) and 1200 °C (full squares) after implantations at (a) RT and (b) 600 °C.

in the whole PL spectrum. Besides, the structure of two peaks become less evident for thermal treatments performed at 1200 °C.

All spectra have been fitted with two Gaussians. With this procedure we have determined the wavelength positions (λ_1 and λ_2), and the respective intensities (I_1 and I_2) of the

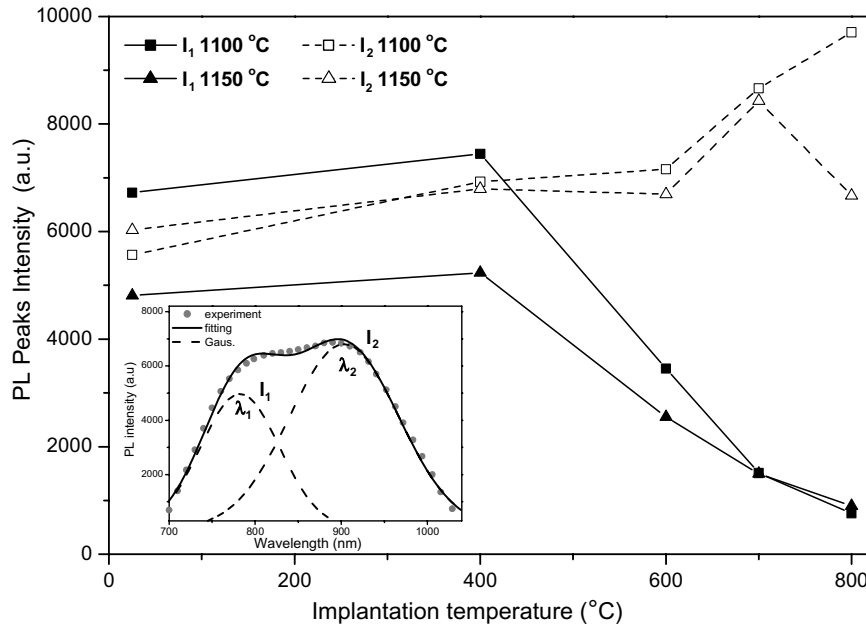


Fig. 3. Intensity of the PL peaks (I_1 and I_2) as a function of the implantation temperature obtained by fitting the spectra with two Gaussian curves for samples annealed at 1100 °C (squares) and 1150 °C (triangles). Full and open symbols indicate, respectively, the I_1 and I_2 PL peak intensities. The inset illustrates the fitting procedure used to obtain the intensities and positions of the peaks.

PL peaks – see inset in Fig. 3. The intensities of both PL peaks as a function of the implantation temperature are represented in Fig. 3. The intensity of the peak located at the short wavelength side (I_1) slightly increases from RT up to 400 °C and then strongly decreases for higher implantation temperatures, this behavior is independent of the annealing temperature. Conversely, the intensity of the second peak (I_2) increases with the implantation temperature. Exception is the point which belongs to the sample implanted at 800 °C and annealed at 1150 °C, whose intensity decreases at the

same value of the sample implanted at 600 °C. The samples annealed at 1200 °C show the same behavior (not displayed here) as those annealed at 1150 °C, however, the intensities I_1 and I_2 are about 30% lower.

In Fig. 4 the peak positions λ_1 and λ_2 are summarized as a function of the implantation temperature for the three thermal treatments. Here we can observe two redshifts; one related to the increasing in the annealing temperature and the second due to the increasing in the implantation temperature. In all the cases increasing annealing

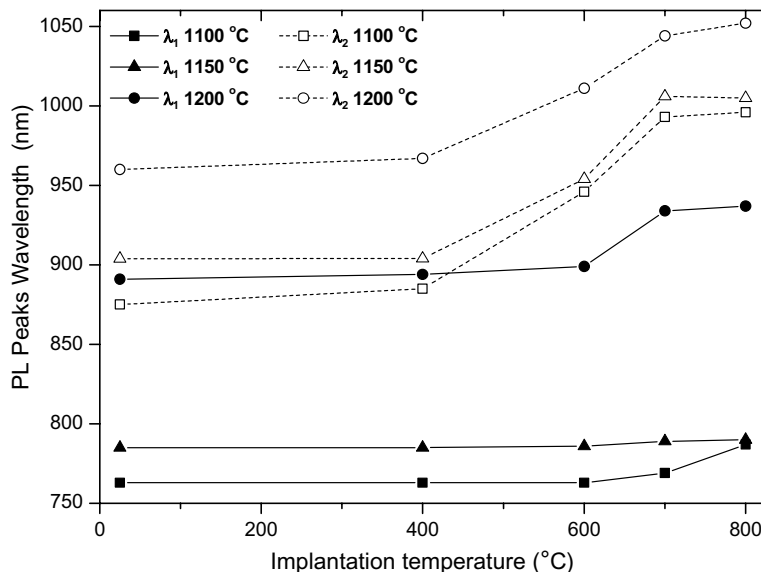


Fig. 4. Wavelength of the PL peaks (λ_1 and λ_2) as a function of the implantation temperature, obtained by fitting the spectra with two Gaussian curves for samples annealed at 1100 °C (squares), 1150 °C (triangles) and 1200 °C (circles). Full and open symbols indicate, respectively, the λ_1 and λ_2 peak positions.

temperatures produce a PL redshift for both peaks (λ_1 and λ_2). On the other hand, for a given annealing temperature, the first PL peak almost does not change its wavelength; the exception are the samples annealed at 1200 °C where the redshift starts at 600 °C. For samples annealed at 1200 °C, the difference in wavelength between the two peaks diminishes when compared to the other annealing temperatures, becoming the structure of two peaks less evident, as illustrated by Fig. 2.

A second interesting feature displayed in Fig. 4 is the effect of the implantation temperature. One can observe a strong PL redshift of the second peak in those samples which have been implanted at temperatures higher than 400 °C. It increases from 400 up to 700 °C and then remains stable.

4. Discussion

As already reported in [13], by increasing the annealing temperature larger crystallites are formed. This explains the redshift of both peaks, as can be observed in Fig. 4. In agreement with the quantum confinement theory, the progressive redshift of the PL peaks with increasing crystal size is due to the reduction of the band gap of the Si NC, approaching to that of the bulk crystalline silicon.

The PL line shape and intensity depend on the density of crystallites in the SiO₂ matrix and their size. The absorption Si NC cross section is basically related to its oscillator strength and the electronic density of states. While the first decreases, the second one increases with increasing grain size. Then, there is a critical size for which the luminescence signal reaches its maximum. In addition, depending on the distance between nanocrystals, a decrease in the PL intensity can be related to a partial annihilation of quantum confinement by tunnel effects and/or other nanocrystals interactions [13,14]. Thus, by observing the data shown in Fig. 3, we see that both peaks (I_1 and I_2) typically present higher PL intensity for samples annealed at 1100 °C. In this way, we can assume that the optimal crystallite size was achieved at this annealing temperature, independent of the implantation temperature.

Another point to discuss is the relation between the PL line shape behavior and the implantation temperature. For a given post-annealing treatment the strong effect of the implantation temperature starts, in most cases, at around 400 °C – see Figs. 3 and 4. The peak located at the short wavelength side reduces its intensity while the second one is enhanced. The exception is the point corresponding to the I_2 intensity of the sample implanted at 800 °C and annealed at 1150 °C. This behavior can be explained by the fact that the optimal NC size has already been achieved at the implantation temperature of 700 °C. The redshift presented by the second peak (λ_2) in Fig. 4, is linked to the NC growth. However, for all annealings we observed a tendency of the second peak position to saturate at around 700 °C. This feature could indicate that at 700 and 800 °C the NC size distributions are quite similar.

The pre-nucleation of the nanocrystals occurs during the high temperature implantation process. As proposed elsewhere [4,15] the hot implanted samples contain more nucleation centers (silicon aggregates) formed during the implantation process than those implanted at RT. For a given annealing temperature, an increase in the implantation temperature raises the number of Si NCs that will be grown in the SiO₂ matrix reducing the interparticle spacing. Besides, it is known that the stability of small crystals depends on the balance between their volume and surface free energies, and, as a result their melting point may be much lower than the usual melting temperature [16,17]. Thus, the reduction in the interparticle spacing can concentrate the excess of silicon, growing larger crystallites during the subsequent annealing when the samples are hot implanted. Hence, implantations at high temperatures should facilitate the growth process during annealing as well. In fact, recent transmission electron microscopy observations, performed after the post-annealing process of the samples, have confirmed the increase of the NCs size with increasing implantation temperature [15].

5. Conclusions

We have investigated the photoluminescence behavior of Si NC produced by Si implantations at high temperature in a SiO₂ matrix. By using low excitation power (far from saturation regime for all NC sizes) it was possible to obtain the PL spectrum without nonlinear effects. We have observed a PL line structure that can be reproduced by two superimposed peaks, which are strongly dependent of the implantation temperature. As the annealing temperature was increased both PL peaks suffer a displacement towards long wavelengths (redshift). The influence of the implantation temperature is remarkable for $T > 400$ °C, where the intensity of the peak located at the short wavelength side decreases considerably, while the other one, at longer wavelengths, increases. This second peak also presents a continuous redshift as the implantation temperature is raised.

We can draw as a conclusion that the implantation temperature enhances the growth process of the Si NCs during the post-annealing treatment performed at high temperature.

Acknowledgment

The authors are grateful for the financial support from Brazilian National Research Council (CNPq).

References

- [1] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, F. Priolo, Nature 408 (2000) 440.
- [2] A.T. Fiory, N.M. Ravindra, J. Electron. Mater. 32 (2003) 1043.
- [3] L. Brus, in: D. Lockwood (Ed.), Semiconductors and Semimetals, Vol. 49, Academic, New York, 1998, p. 303.

- [4] T.S. Iwayama, D.E. Hole, I.W. Boyd, *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999) 6595.
- [5] B. Garrido Fernandez, M. López, C. García, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 798.
- [6] S. Cheylan, R.G. Elliman, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1912.
- [7] G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, C. Reynaud, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 4834.
- [8] V.I. Klimov, Ch. Schwarz, D. McBranch, C.W. White, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2603.
- [9] D. Kovalev, J. Diener, H. Heckler, G. Polisski, N. Künzner, F. Koch, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 4485.
- [10] M. López, B. Garrido, C. García, P. Pellegrino, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1637.
- [11] V. Viciguerra, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, C. Spinella, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 8165.
- [12] Ralf Menzel, *Photonics: Linear and Nonlinear Interactions of Laser Light and Matter*, Springer-Verlag, 2001, 670 pp.
- [13] F. Iacona, G. Franzò, C. Spinella, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1295.
- [14] M. Lopez, B. Garrido, C. Bonafos, O. González-Varona, A. Pérez-Rodríguez, J. Montserrat, J.R. Morante, *Microelectron. Reliab.* 40 (2000) 859.
- [15] U.S. Sias, E.C. Moreira, E. Ribeiro, H. Boudinov, L. Amaral, M. Behar, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 5053.
- [16] A.N. Goldstein, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 62 (1996) 33.
- [17] S. Veprek, *Thin Solid Films* 297 (1997) 145.



The influence of the implantation temperature on the photoluminescence characteristics of Si nanocrystals embedded into SiO₂ matrix

U.S. Sias^{a,*}, E.C. Moreira^b, E. Ribeiro^c, H. Boudinov^a,
L. Amaral^a, M. Behar^a

^a Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Caixa Postal 15051, 91501-970 Porto Alegre-RS, Brazil

^b Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Unidade de Guaíba, Guaíba-RS, Brazil

^c Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CP-6192, 13084-971 Campinas-SP, Brazil

Abstract

Photoluminescence (PL) of Si nanocrystals embedded in SiO₂ was systematically studied by changing Si fluence, implantation temperature (–200 up to 800 °C) and post-annealing temperature. PL signal in the wavelength range 650–1000 nm was observed after annealing. We have observed that the PL intensity and spectra shape are dependent on the implantation temperature. A PL peak redshift is observed when this temperature is increased. Same PL intensity was achieved with fluence three times lower by implanting Si at 400 °C than at room temperature. From our results we have confirmed that implantations at 400 °C or higher play an important role facilitating the crystallites growing process during posterior annealing at high temperature.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 78.55.Ap; 78.67.Bf; 61.72.Ww

Keywords: Silicon nanocrystals; Photoluminescence; Ion implantation

1. Introduction

Silicon nanocrystals (nc) have been extensively studied in recent years due their potential applications in optoelectronic and photonic devices [1–3]. Most of the studies have been dedicated to understand the light-emission process, as well as, to enhance the emission efficiency of these systems.

In spite of a great amount of publications, there is still no consensus about the luminescence mechanism. The discussions are basically centered on whether light emission occurs via quantum confinement or via interface states localized in nanocrystals surface [4–12].

It is known that different parameters can determine the Si nc luminescence intensity, such as the number and size of the crystallites and/or competitive nonradiative processes. It has been reported that large nanocrystals have smaller absorption cross-section [13,14]. Although larger grains have higher electronic density of states, the

* Corresponding author. Tel.: +55-51-3316-6551; fax: +55-51-3316-6510.

E-mail address: uilson@cefetrs.tche.br (U.S. Sias).

transition rate (oscillator strength) becomes smaller [13,14]. This is due to the fact that increasing the nc size, the absorption characteristics becomes similar to bulk Si.

A variety of techniques has been employed to produce nanometer-sized crystallites [2–6,12]. Ion implantation can be considered one of the best ways to generate a silicon excess, due to the excellent repeatability and compatibility with conventional microelectronic technology. Ion implantation at keV energies is routine for microelectronic applications and it has the advantage that a given concentration of ions can be placed in a controlled depth distribution by changing the ion fluence and the implantation energy.

Si nc embedded in a SiO₂ matrix are usually studied as a function of the implantation fluence and the annealing parameters such as time and temperature [4,10,12,15]. In the present work, we focus the influence of the implantation temperature on the emission characteristics, an issue that has never been systematically studied.

2. Experimental details

Silicon ions with energy of 170 keV were implanted in 480 nm-thick SiO₂ layers thermally grown on (100) Si wafers. These implantations were carried out in a range of target temperatures, between –200 and 800 °C. We have used different fluences: 0.5, 1 and 1.5 × 10¹⁷ cm⁻² providing Si concentrations profiles with a peak at around 240 nm and an initial silicon excess concentration about 5%, 10% and 15%, respectively. The as-implanted samples were annealed at 1100, 1150 and 1200 °C under N₂ atmosphere in a conventional furnace for 1 h in order to nucleate and grow the Si precipitates. Photoluminescence (PL) measurements were performed at room temperature using the 488 nm (2.54 eV) line of an Ar-ion laser as the excitation source, with power density of 15 W/cm². The emission was dispersed by a 0.5 m single spectrometer and detected by a cooled photomultiplier detector. All spectra were obtained under the same conditions.

3. Results and discussion

Our PL results show a strong room-temperature emission in a wavelength ranging from 650 up to 1000 nm. Light emission from the as-implanted samples has not been detected. Samples annealed at temperatures below 1100 °C (not shown here) have presented a PL signal several orders of magnitude lower than those coming from specimens treated at 1100 and 1150 °C. Probably in our system the Si phase begins to separate from SiO_x around 1100 °C.

We have observed that samples implanted with a fluence of 1 × 10¹⁷ Si/cm² at –200 up to 400 °C ones (not shown) present similar PL spectra. In Fig. 1 is shown typical PL spectra corresponding to samples implanted with a fluence of 1 × 10¹⁷ Si/cm² at 400 and 700 °C and post-annealed at 1150 °C. PL peak of samples implanted at temperatures higher than 400 °C is slightly redshifted. Moreover, the PL spectra width becomes broader towards longer wavelength side while the peak intensity decreases.

The PL intensity of samples implanted with 1 × 10¹⁷ Si/cm² at different implantation and post-implantation annealing temperatures is summarized in Fig. 2. We can observe from this figure that a similar trend occurs for the three post-annealed treatments, and two characteristics can be

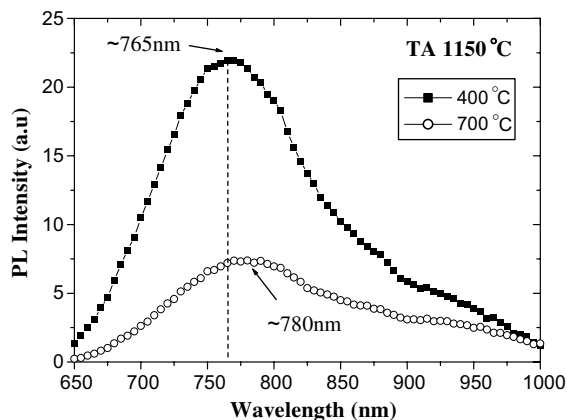


Fig. 1. PL spectra of samples implanted at 400 °C (■) and 700 °C (○) and subsequent thermal annealing (TA) at 1150 °C for 1 h. Dashed line is only guide to the eyes.

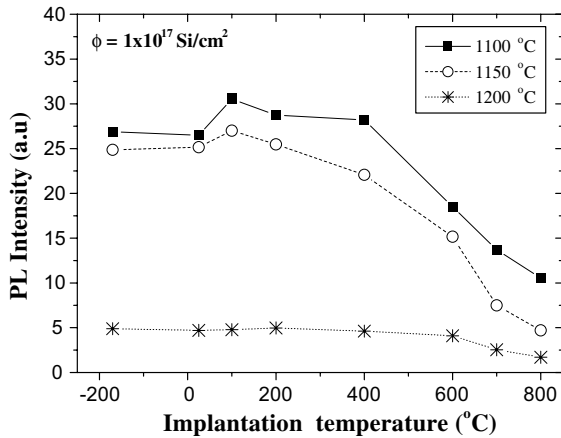


Fig. 2. PL intensity peak versus implantation temperature of samples annealed for 1 h at temperatures of 1100 °C (■), 1150 °C (○) and 1200 °C (*). All data were obtained under the same measurements conditions. Lines are only guide to the eyes.

stressed. First, samples implanted with the target temperature from -200 up to 400 °C show an almost constant PL intensity. However, samples annealed at 1200 °C present intensity five times lower than those post-annealed at 1100 and 1150 °C. Second, the PL intensity decreases monotonically when samples are implanted with temperatures ranging from 400 to 800 °C. Roughly, two regimes are observed. A constant PL signal occurs for samples implanted up to 400 °C and then an almost linear PL decreasing is observed.

In order to get more information about the influence of the implantation temperature on the Si nc PL we have changed the initial silicon excess concentration in the SiO_2 matrix, varying the implanted fluence from 0.5×10^{17} up to 1.5×10^{17} cm^{-2} . In Fig. 3 the maximum intensity PL peak is plotted as a function of the annealing temperature for three different fluences. The results obtained for 1 h-thermal treatments at 1100 , 1150 and 1200 °C for samples implanted at 600 , 400 °C and RT, respectively Fig. 3(a)–(c), are displayed. Several features can be established from this data: (i) for a given implantation temperature, the maximum PL intensity is always reached for 1100 °C thermal annealed samples; (ii) thermal annealing at 1200 °C produces very low PL signal, which is independent on the fluence and implantation temperature; (iii) comparing Figs. 3(b) and (c) we can observe that for samples annealed at 1100 °C, the enhancement in the PL intensity can be obtained adjusting fluence and implantation temperature, that means, we can achieve the maximum PL by implanting 1.5×10^{17} Si/cm^2 at RT (Fig. 3(c)) or 0.5×10^{17} Si/cm^2 at 400 °C (Fig. 3(b)); (iv) there is no direct simple relationship among the PL intensity, implantation fluence and temperature; nevertheless, our data show that the PL intensity is determined by an interplay between these two last variables. The tendencies change according to the implantation and annealing temperatures.

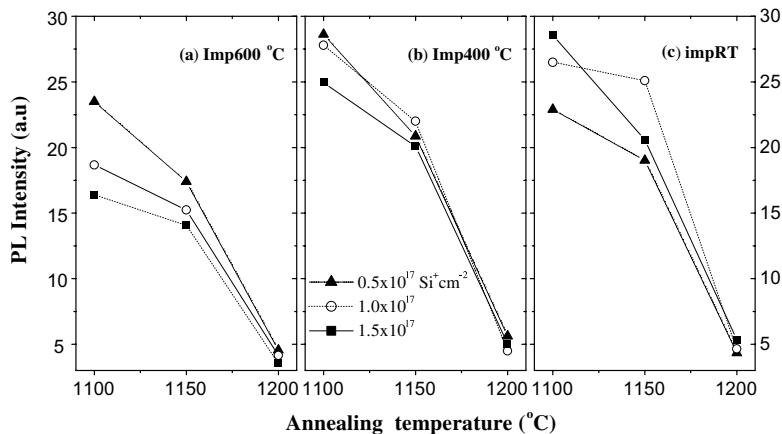


Fig. 3. PL intensity peak versus annealing temperature for three different implantation temperatures: (a) 600 °C, (b) 400 °C and (c) RT. Samples were implanted to following fluences: 1.5×10^{17} (■), 1×10^{17} (○) and 0.5×10^{17} Si/cm^2 (▲). Lines are only guide to the eyes.

First of all, we will discuss the influence of the annealing temperature on the Si nc size. By increasing the annealing temperature larger grains are formed, as already reported [12,15]. The less intense luminescence obtained can be related to the fact that larger nanocrystals have smaller cross-section for absorption as we have mentioned before. This explains why for annealing at 1150 °C the PL intensity is lower than at 1100 °C. This statement is true after a certain critical size is achieved. For thermal treatments at 1200 °C we verify that the PL intensity saturation is independent on the fluence and the implantation temperature and the PL signal is weak when compared to that acquired from lower annealing temperatures. For size distributions with larger nanocrystals the energy may be transferred from small grains to larger ones more easily, depending on the distance between them [12,16].

Another point to discuss is the PL intensity behavior by changing the implantation temperature. The PL peak redshift observed in Fig. 1 is directly related to the implantation temperature. When the Si ions are implanted at high temperature, larger silicon nc sizes are formed after the annealing process. We believe that the influence of ion implantation temperature starts at about 400 °C where the change in the λ_{\max} PL to higher wavelengths becomes evident. In agreement with the quantum confinement theory, the progressive redshift of the PL peaks with increasing crystal size is due to the reduction of the band gap of the Si nc approaching to the bulk crystalline silicon.

When the implanted fluence and the annealing temperature are fixed, an increasing in the implantation temperature raises the number of Si nc which grow in the SiO₂ matrix and, consequently, the interparticle spacing is reduced. Iwayama et al. have reported that hot implanted samples contain more nucleation centers (silicon aggregates) formed during the implantation process than those implanted at room temperature [17]. It is known that the stability of small crystals depends on the balance between their volume and surface free energies and, consequently, their melting point may be much lower than the usual melting temperature [18–20]. Additionally, the reduced interparticle spacing can contribute to con-

centrate the silicon excess into larger crystallites after annealing at high temperature for ion implantation temperatures higher than RT. In this way, hot implantation in fact facilitates the growth processes during annealing. However, the PL intensity peak obtained for 0.5×10^{17} Si/cm² is lower for implantations at 600 than 400 °C, this is probably due to the fact the optimal silicon nc size was already achieved at 400 °C.

Structural information about silicon nc sizes obtained through the dark-field transmission electron microscopy (TEM) analysis (not shown here) has confirmed that the silicon nc mean diameter increases by increasing the implantation or annealing temperature.

4. Conclusions

We have investigated the influence of the implantation temperature on the PL of Si nc embedded in SiO₂ matrix. This study was made systematically by changing temperature and fluence implantation and annealing temperature parameters. We have shown that the shape and intensity PL peak are dependent on the implantation temperature. A PL peak redshift was observed for higher implantation temperatures and related to the Si nc growth and larger grains are obtained if the implantation temperature is increased. We have observed that the PL intensity is determined by the interplay between the implantation fluence and temperature. Therefore, the maximum PL intensity was achieved by adjusting fluence and implantation temperature when the annealing temperature was 1100 °C. In fact, we have achieved the same PL efficiency by implanting Si at 400 °C with a three times lower fluence than at room temperature.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support from FAPERGS, FAPESP (ER) and CEFET-RS (USS). The PL measurements were performed at the GPO-IFGW-UNICAMP facilities.

References

- [1] L. Canham, *Nature* 408 (2000) 411.
- [2] W.L. Wilson, P.F. Szajowski, L.E. Brus, *Science* 262 (1993) 1242.
- [3] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, T. Nakagiri, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 2379.
- [4] K.S. Min, K.V. Shcheglov, C.M. Yang, H.A. Atwater, M.L. Brongersma, A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 2033.
- [5] Y. Kanzawa, T. Kageyama, S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto, *Solid State Commun.* 102 (1997) 533.
- [6] L.N. Dinh, L.L. Chase, M. Balooch, W.J. Siekhaus, F. Wooten, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 5029.
- [7] J.G. Zhu, C.W. White, J.D. Budai, S.P. Withrow, Y. Chen, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 4386.
- [8] H.Z. Song, X.M. Bao, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 6988.
- [9] M.L. Brongersma, A. Polman, K.S. Min, E. Boer, T. Tambo, H.A. Atwater, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2577.
- [10] T.S. Iwayama, Takayuki Hama, D.E. Hole, I.W. Boyd, *Solid-State Electron.* 45 (2001) 1487.
- [11] Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, K. Takeda, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4883.
- [12] F. Iacona, G. Franzò, C. Spinella, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1295.
- [13] B. Garrido Fernandez, M. López, C. García, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 798.
- [14] C. García, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre, J.A. Moreno, L. Pavesi, M. Cazzanelli, J.R. Morante, *Physica E* 16 (2003) 429.
- [15] A. Kachurin, A.F. Leier, K.S. Zhuravlev, I.E. Tyschenko, A.K. Gutakovskii, V.A. Volodin, W. Skorupa, R.A. Yankov, *Semiconductors* 32 (1998) 1222.
- [16] S. Cheylan, R.G. Elliman, *Nucl. Instr. and Meth. B* 148 (1999) 986.
- [17] T.S. Iwayama, David E. Hole, Ian W. Boyd, *J. Phys. Condens. Matter* 11 (1999) 6595.
- [18] A.N. Goldstein, *Appl. Phys. A* 62 (1996) 33.
- [19] S. Veprek, *Thin Solid Films* 297 (1997) 145.
- [20] D. Pacifici, E.C. Moreira, G. Franzò, V. Martorino, F. Priolo, F. Iacona, *Phys. Rev. B* 14 (2002) 4109.

Photoluminescence from Si nanocrystals induced by high-temperature implantation in SiO₂

U. S. Sias

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Caixa Postal, 91501-970 Porto Alegre, Brazil and Centro Federal de Educação Tecnológica, Pelotas-RS, Brazil

E. C. Moreira

Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Unidade de Guaíba, Guaíba-RS, Brazil

E. Ribeiro

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CP-6192, 13084-971 Campinas-SP, Brazil

H. Boudinov, L. Amaral, and M. Behar^{a)}

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Caixa Postal 15051, 91501-970 Porto Alegre-RS, Brazil

(Received 6 October 2003; accepted 11 February 2004)

A systematic study of photoluminescence (PL) behavior of Si nanocrystals in SiO₂ obtained by ion implantation in a large range of temperatures (−200 up to 800 °C), and subsequent furnace annealing in N₂ ambient was performed. A PL signal in the wavelength range 650–1000 nm was observed. The PL peak wavelength and intensity are dependent on the fluence, implantation and annealing temperatures. It was found that after annealing at 1100 °C, both implantations of 1.5×10^{17} Si/cm² at room temperature or 0.5×10^{17} Si/cm² at 400 °C result in the same PL peak intensity. By varying the implantation temperature we can achieve the same PL efficiency with lower fluences showing that hot implantations play an important role for initial formation of the nanocrystals. The PL intensity evolution as a function of the annealing time was also studied. As the implantation temperature was increased, larger mean size Si nanocrystals were observed by means of dark-field transmission electron microscopy analysis. © 2004 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1691182]

I. INTRODUCTION

Silicon nanocrystals (NCs) have been extensively studied in recent years due their potential applications in optoelectronic and photonic devices. Most researchers have sought an understanding of the light-emission process, and the enhancement of the emission efficiency of these systems. In spite of a great amount of publications, there is still no consensus about the luminescence mechanism. The discussions are basically centered on whether light emission occurs via quantum confinement or via interface states localized in the NC surface. More recently, the so-called reactive model of nanoclusters has been proposed.¹ The authors have considered that the bandgap widening due to the quantum confinement effect plays a role in the photoabsorption process, and that the Si-NC/SiO₂ interface energy states plays an essential role in the luminescence process. The nonexistence of a well-accepted model to explain the luminescence from Si NC is strictly associated with the wide range of sometimes conflicting experimental results available in the literature. For instance, intense light emission from as-deposited SiO_x films has been reported,² although the results of most of the experiments agree that high-temperature thermal treatment of the films ($T > 1000$ °C) is necessary in order to observe

significant light emission.^{3,4} Some authors report a dependence of the photoluminescence (PL) peak wavelength on the annealing temperature and/or the films composition, while others do not observe any dependence.^{1,2,5} Some publications have shown that long annealing times (about hours) produce an increase in the PL intensity,⁶ while others have reported a decrease in the PL intensity peak⁷ and some authors have observed saturation in Si NC PL.⁸ In most of the published papers, the emission spectra shape is not related to the wavelength excitation source.

A variety of techniques has been employed to produce nanometer-sized crystallites.^{9–20} By modifying the way that the initial silicon excess is generated (usually) in a SiO₂ matrix by different annealing ambient conditions, one can obtain different structural and optical characteristics. Ion implantation can be considered one of the best ways to generate this silicon excess, due to the excellent repeatability and compatibility with conventional microelectronic technology. Ion implantation at keV energies is routine for microelectronic applications, and it has the advantage that a given concentration of ions can be placed in a controlled depth distribution by changing the ion fluence and the implantation energy.

Si NCs embedded in a SiO₂ matrix are usually studied as a function of the implantation fluence and the annealing parameters such as time and temperature.^{4,3,6,13} In the present

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: behar@if.ufrgs.br

work, we focus on the influence of the implantation temperature on the nanocrystal's structural and emission characteristics, an issue that has never been systematically studied.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

Silicon ions with energy of 170 keV were implanted in 480-nm-thick SiO₂ layers thermally grown on (100) Si wafers. These implantations were carried out in a range of target temperatures, between -200 and 800 °C, in a vacuum better than 1×10^{-6} mbar. We have used fluences of 0.5, 1, and 1.5×10^{17} cm⁻², providing Si concentration profiles with a peak at around 240 nm and initial silicon excess concentrations of about 5%, 10%, and 15%, respectively. Some few samples were implanted with lower fluences. The as-implanted samples were annealed at 1100, 1150, and 1200 °C under N₂ atmosphere in a conventional furnace for 1 h in order to nucleate and grow the Si precipitates. To study the time evolution of the process, a set of samples was annealed at 1150 °C for times ranging from 10 up to 240 min. PL measurements were performed at RT using the 488 nm (2.54 eV) line of an Ar-ion laser as the excitation source, with power density of 15 W/cm². The emission was dispersed by a 0.5 m single spectrometer and detected by a cooled photomultiplier detector. All spectra presented here were obtained under the same conditions. Dark-field cross-sectional transmission electron microscopy (TEM) analyses were carried out with a 200 kV JEOL 2010 microscope in order to determine the NC size distribution in the annealed samples. The specimens were first mechanically thinned, and at a final stage they were ion-milled up to electron transparency through 5 keV Ar⁺ bombardment.

III. RESULTS

Light emission from the as-implanted samples was not detected, and TEM analyses showed no indications of crystallite formation. Samples annealed at temperatures below 1100 °C (not shown here) presented a PL signal several orders of magnitude lower than those coming from specimens treated at 1100 and 1150 °C. Our PL results show a strong RT emission at wavelengths ranging from 650 up to 1000 nm.

The PL spectra of five samples implanted to a fluence of 1×10^{17} cm⁻², at different temperatures (RT, 400, 600, 700, and 800 °C), followed by an annealing at 1150 °C for 60 min, are shown in Fig. 1. We can observe that the samples implanted at RT and 400 °C present a very similar PL spectra, peaked at about 775 nm (1.6 eV). It is also clear from the figure that the PL peak of the samples implanted at temperatures higher than 400 °C is slightly redshifted. Moreover, the PL spectra width becomes broader towards the longer wavelength side, while the peak intensity decreases with increasing implantation temperature. The PL peak wavelength (λ_p) as a function of the implantation temperature for all the annealing temperatures is represented in Fig. 2. In this plot, we can neatly distinguish two redshifts in the emission peak. One is related to the increasing annealing temperature, and

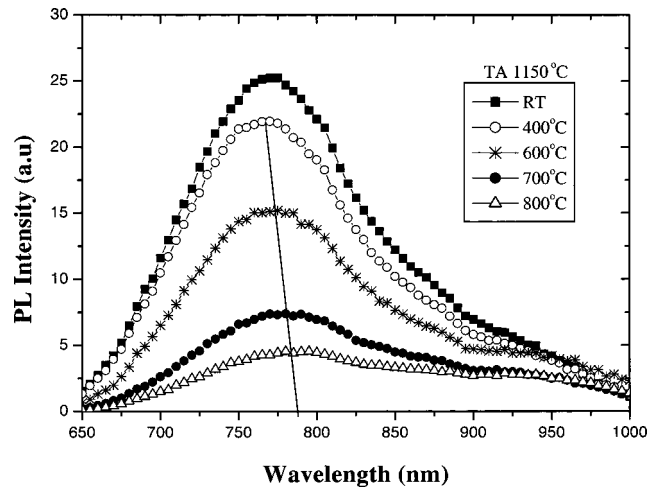


FIG. 1. RT PL spectra of SiO₂ samples implanted with 170 keV (1×10^{17} Si/cm²) at RT, 400, 600, 700, and 800 °C, all thermal annealed at 1150 °C for 1 h under N₂ atmosphere in a conventional furnace. The straight line is a guide to the eyes, showing the redshift PL peak for hot implantations.

the other is related to the implantation temperature (from 400 to 800 °C). The inset shows the PL spectra for samples implanted at 600 °C and annealed at 1100, 1150, and 1200 °C, illustrating the wavelength peak redshift dependence on the annealing temperature.

The PL results for samples implanted to a fluence of 1×10^{17} cm⁻² are summarized in Fig. 3, where the PL intensity is plotted as a function of the implantation temperature for three different annealing temperatures (1100, 1150, and 1200 °C). We have found that after annealing at 1100 and 1150 °C, the integrated PL intensities present almost the same behavior. Both thermal treatments show a maximum PL intensity for implantation temperatures ranging from -200 to 400 °C, and then exhibit a strong decrease for

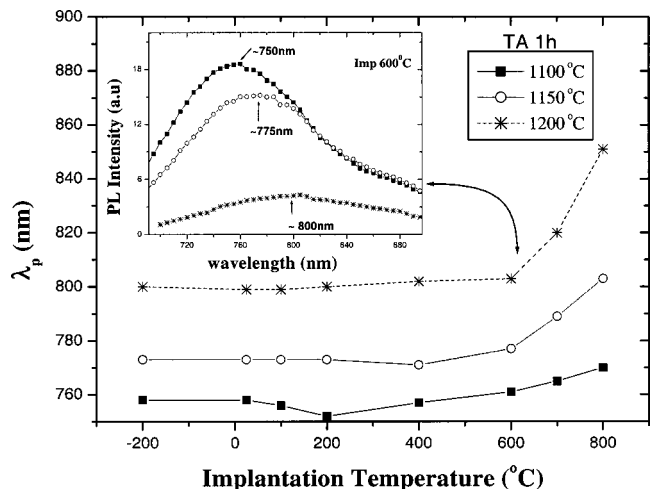


FIG. 2. PL peak wavelength (λ_p) versus implantation temperature for samples implanted to a fluence of 1×10^{17} Si/cm² and thermal annealed for 1 h at temperatures of 1100 °C (full rectangle), 1150 °C (open circle), and 1200 °C (asterisk). The inset shows the PL spectra for three annealing temperatures of samples implanted at 600 °C. Lines are guides to the eyes.

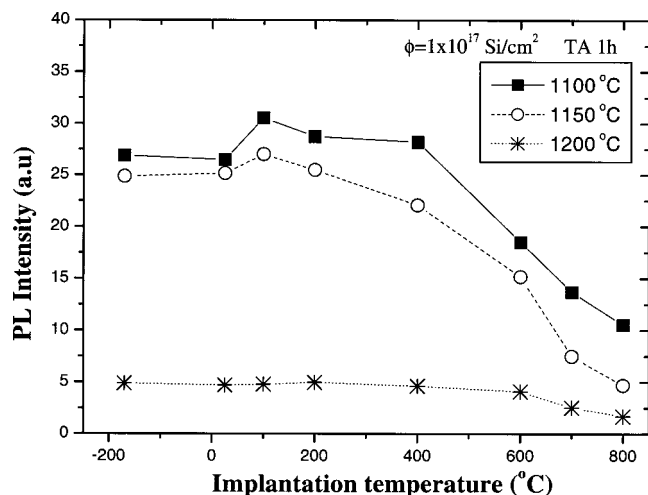


FIG. 3. PL intensity peak versus implantation temperature of samples implanted to a fluence of $1 \times 10^{17} \text{ Si/cm}^2$ and annealed for 1 h at temperatures of 1100 °C (full rectangle), 1150 °C (open circle), and 1200 °C (asterisk). Lines are guides to the eyes.

higher values. For 1200 °C, the overall PL intensity drastically decreases, although the experimental curve still follows the same qualitative behavior of those corresponding to the other annealing temperatures.

In order to get more information about the implantation temperature influence on the Si NC PL, we have changed the initial silicon excess concentration in the SiO_2 matrix, varying the implanted fluence from 1×10^{16} up to $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. In Fig. 4, the maximum intensity PL peak is plotted as a function of the implantation temperature for different fluences. The graphs (a), (b), and (c) in this figure display the results obtained for 1 h thermal treatments at 1100, 1150, and 1200 °C, respectively. Several statements can be established from this data: (i) For a given implantation temperature, the maximum PL intensity is always reached for 1100 °C thermal annealed samples. The exceptions

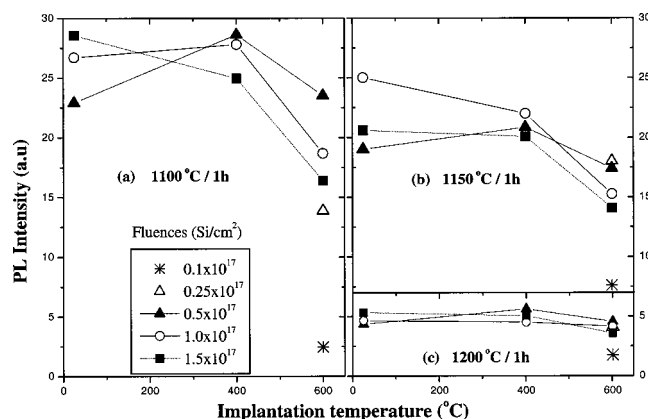


FIG. 4. PL intensity peak versus implantation temperature for different fluences: 1.5×10^{17} (full square), 1×10^{17} (open circle), 0.5×10^{17} (full triangle), 0.25×10^{17} (open triangle), and $0.1 \times 10^{17} \text{ Si/cm}^2$ (asterisk). Samples were thermal annealed at (a) 1100, (b) 1150, and (c) 1200 °C. Lines are guides to the eyes.

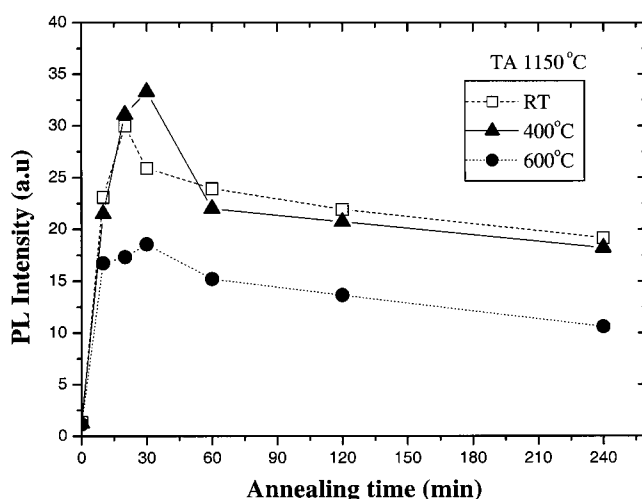


FIG. 5. PL intensity peak versus annealing time, from 10 to 240 min, for samples implanted with $1 \times 10^{17} \text{ Si/cm}^2$ at RT (open square), 400 °C (full triangle), and 600 °C (full circle), and thermal annealed at 1150 °C. Lines are guides to the eyes.

are both lower fluences implanted at 600 °C (0.1 and $0.25 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), for which higher PL intensities are obtained for 1150 °C thermal treatment. (ii) Thermal annealing at 1200 °C [Fig. 4(c)] produces a very low PL signal, which is independent of the fluence and implantation temperature. (iii) For annealing at 1100 °C [Fig. 4(a)], the enhancement in the PL intensity can be obtained adjusting fluence and implantation temperature. That means we can achieve the maximum PL by implanting $1.5 \times 10^{17} \text{ Si/cm}^2$ at RT or $0.5 \times 10^{17} \text{ Si/cm}^2$ at 400 °C, (iv) It is important to note that there is an inversion in the PL intensity curves as a function of the fluence when we compare samples implanted at RT with hot implanted ones. There are no apparent relationships among the PL intensity, implantation fluence, and temperature. The tendencies change according to the implantation and annealing temperatures. This behavior can be observed in Fig. 4(a) as well as in Fig. 4(b).

The evolution of PL intensity as a function of the annealing time at 1150 °C is shown in Fig. 5. We present results corresponding to three different implantation temperatures: RT, 400, and 600 °C. This study has been made with samples implanted to a fluence of $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. After 10 min of thermal treatment, the PL signal is intense and shows almost the same value for the three annealing temperatures. By increasing the annealing time to 20 min, the PL intensity presents a new tendency: (i) at 600 °C, it almost does not change, but at RT and 400 °C it increases by 30% and 44%, respectively; and (ii) for 30 min of annealing time and implantation temperature at 400 °C, we observe the strongest PL signal. By further increasing the annealing time, all samples show a slow decrease in their PL intensities after 60 min of thermal treatment.

Structural information about Si NC size was obtained through the dark-field TEM analysis. The TEM micrographs have shown that larger mean size Si NCs have been formed when the samples were implanted at the same temperature, but annealed at higher temperatures. The same effect is

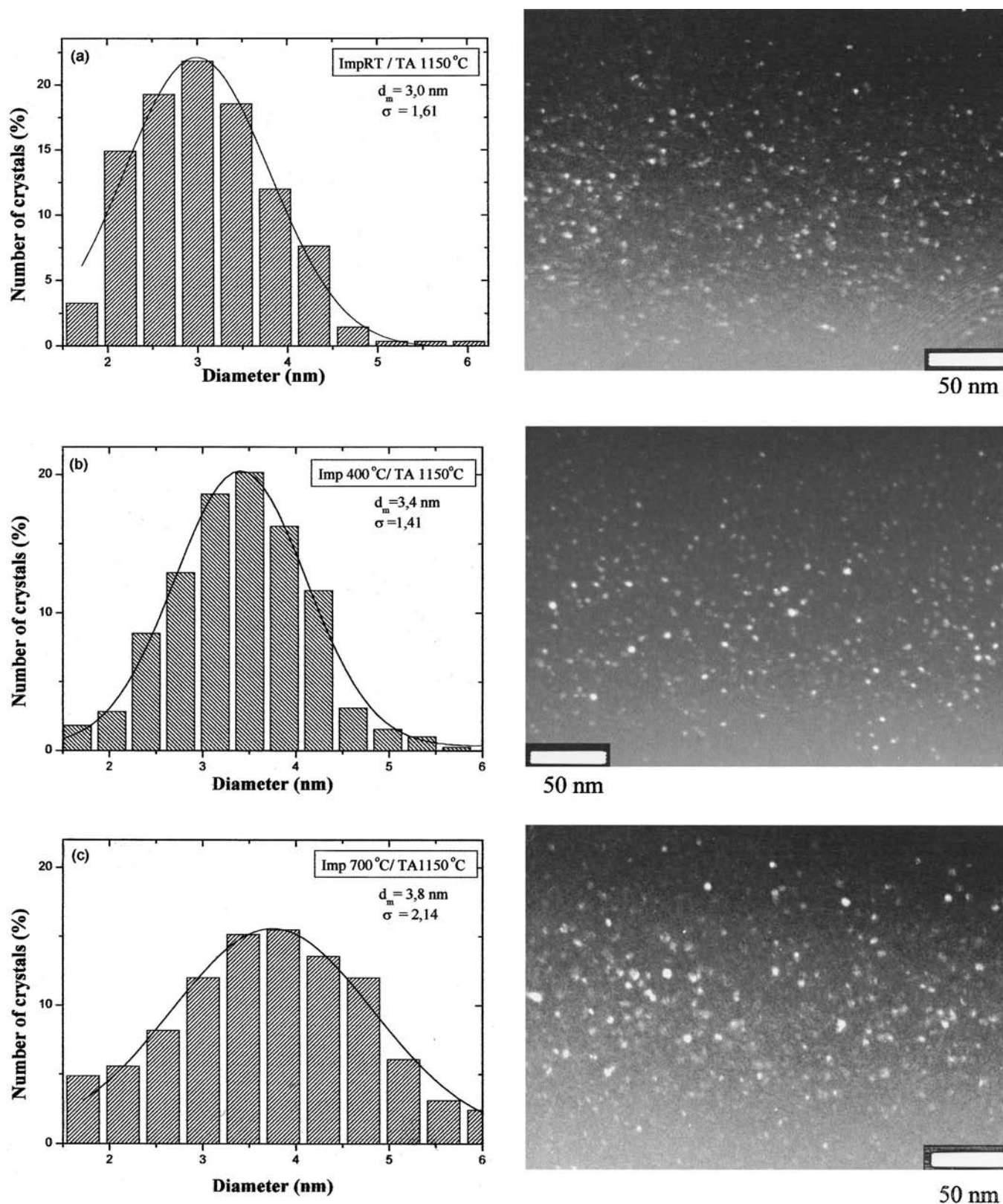


FIG. 6. Silicon size distributions obtained by dark-field TEM analysis from samples implanted at (a) RT, (b) 400 °C, and (c) 700 °C and thermal annealed at 1150 °C for 1 h. Corresponding TEM images are displayed at the right-hand side of each Si NC size histogram.

observed varying only the implantation temperature. The Si NC size distributions of three samples implanted at RT, 400, and 700 °C and annealed at 1150 °C are shown in Fig. 6 (the corresponding dark-field TEM images are shown). It is clear

from these results that the Si NC mean diameter increases with the implantation temperature. The same behavior was found when we compared samples implanted at 400 and at 700 °C, and annealed at 1100 °C.

IV. DISCUSSION

A. PL measurements

The very weak PL signals obtained from specimens annealed at temperatures below 1100 °C are probably due to the fact that in our system the Si phase begins to separate from SiO_x around this annealing temperature.

It is important to recall that any PL comparison with other reports should be made only if the laser excitation energy is the same, because higher excitation energies would excite energy levels in particles of smaller size. Hence, the PL peak energy should appear at higher energies as compared to lower excitation energies.²¹ In addition, different excitation intensities produce different PL intensities, a feature that is related to the saturation of some energy levels in the NCs.^{22,23}

Our data show two different PL wavelength peak (λ_{\max}) redshifts (see Fig. 2). One is related to the annealing temperature and the other is related to the implantation temperature. The PL redshift due to the annealing temperature had already been reported by other authors,^{4,24} and is basically related to the size of Si NCs. The higher the annealing temperature, the larger the silicon grains. In agreement with the quantum confinement theory, the progressive redshift of the PL peaks with increasing crystal size is due to the reduction of the bandgap of the Si NCs approaching that of bulk crystalline silicon.

According to our results, the influence of the ion implantation temperature starts at about 400 °C, where the change in the λ_{\max} PL to higher wavelengths becomes evident. This fact can also be explained in terms of the Si NC growth, a feature that was confirmed by TEM analysis.

We have found (Fig. 3) that the PL intensity decreases with increasing annealing temperature (1100–1200 °C). In the same way, by fixing the annealing temperature, one observes that hot implanted samples at temperatures higher than 400 °C also present a decrease in the PL intensity with increasing implantation temperature. This can be explained on the following basis. It is known that different parameters determine the Si NC luminescence intensity, such as the number and size of the crystallites and/or competitive non-radiative processes. It has been reported that large NCs have smaller absorption cross section.^{8,25} Although larger grains (~4.5 nm) have higher electronic density of states, the transition rate (oscillator strength) becomes smaller.^{8,25} This is due to the fact that increasing the NC size, the absorption characteristics becomes similar to bulk Si, approximating the NC band structure to the Si indirect configuration. On the other hand, some authors have reported that P_b centers (Si dangling bonds located at the Si-NC/SiO₂ interfaces) or centers intimately related to them annihilate the radiative recombination in the Si NCs. The concentration of these centers and the PL intensity are inversely correlated.⁸ It has been shown that in order to improve the Si-NC/SiO₂ interface, the defects related to such P_b centers must be annealed out.⁸ Thus, even if the Si NCs have already reached an optimal size, an additional annealing time can be necessary. Increasing the PL emission intensity after annealing in forming gas ambient at temperatures 450–500 °C (not shown here) con-

firms this trend. For thermal treatments at 1200 °C, we verify that the PL intensity saturation is independent of the fluence and the implantation temperature, and the PL signal is weak when compared to that obtained from lower annealing temperatures. As was mentioned earlier, larger NCs have smaller cross sections for absorption; therefore, if the particles are larger, the less intense the luminescence will be. Of course, that is true after a certain critical size is achieved. For distributions with larger NCs, the energy may be transferred from small grains to larger ones more easily, depending on the distance between them.^{4,26}

Next, we would like to discuss more specifically the results observed in the Fig. 4(a). It has been shown a clear inversion in the PL intensities as a function of implantation temperature for samples annealed at 1100 °C. In other words, the implantations at RT present higher PL signals as the fluence is increased, while hot implantations (400 °C or higher) present better results for decreasing fluences. An important result that we should point out here again is that 0.5×10^{17} Si/cm² implanted at 400 °C produces the same PL signal as 1.5×10^{17} Si/cm² at RT.

Iwayama *et al.* have reported that hot implanted samples contain more nucleation centers (silicon aggregates) formed during the implantation process than those implanted at RT.²² When the implanted fluence and the annealing temperature are fixed, an increasing in the implantation temperature increases the number of Si NCs that will be grown in the SiO₂ matrix and, consequently, the interparticle spacing is reduced. It is known that the stability of small crystals depends on the balance between their volume and surface free energies and, consequently, their melting point may be much lower than the usual melting temperature.^{27–29} Additionally, the reduced interparticle spacing can contribute to concentrate the silicon excess into larger crystallites after annealing at high temperature for ion implantation temperatures higher than RT. In this way, hot implantation facilitates the growth processes during annealing. The trend shown in Fig. 4(a) becomes clear if we admit that an optimal sized Si NC is achieved with lower silicon excesses due to the increase in the implantation temperature. The PL intensity peak obtained for 0.5×10^{17} Si/cm² is lower for implantations at 600 than 400 °C, probably because the optimal Si NC size was already achieved at 400 °C. For implantations at 600 °C [Fig. 4(a)], we can observe that at fluences increasing from 0.5×10^{17} up to 1.5×10^{17} Si/cm², the PL decreases. Thus it was expected that lower fluences would give a better PL intensity after annealing at 1100 °C. For this reason, we have implanted 0.25×10^{17} and 0.1×10^{17} Si/cm² at 600 °C, but the measured luminescence intensity was lower. At these fluences, the grains formed after annealing are too small, presenting a higher surface/volume ratio. Consequently, the nonradiative defects on the Si-NC/SiO₂ interface can play a more intense role, decreasing the luminescence. This behavior has already discussed by Delerue *et al.*,³⁰ where they showed that the probability of nonradiative capture of a carrier by a single dangling bond is inversely proportional to the crystallite volume.

Another point to discuss is the PL intensity behavior by changing the annealing temperature [Figs. 4(a) and 4(b)]. We

observe that for annealing at 1150 °C, the PL intensity is lower than at 1100 °C because larger Si grains are formed. For most of the hot implanted fluences, the grain size became large enough so they can start to communicate with each other. The exceptions are the two lowest fluences, where for increasing NC size, we have found an increasing PL intensity.

On the other hand, implantations with fluences of 0.25×10^{17} and $0.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ and annealed at 1150 °C [Fig. 4(b)] produce practically the same signal. For the higher fluence the effect of the surface/volume ratio is less pronounced; the grains have already exceeded their optimal size for emission.

For the time evolution of PL intensity (Fig. 5), the maximum PL has been obtained for about 30 min of annealing time. This is a sufficient time to grow the Si NCs to an appropriate size and to anneal out some of the interface defects. Longer annealing times yield crystallite sizes larger than the ideal. The slow decrease in the PL maximum after 1 h annealing may be related to the fact that the excess silicon amount in the SiO₂ matrix has already been consumed by forming the NC. Thus, the grains increase their sizes at lower rates.

B. TEM analysis

The dark-field TEM micrographs shown in Fig. 6 help to clarify the discussion of Sec. A. TEM analyses have shown that samples implanted at the same temperature have large grains as the annealing temperature is increased (not shown), as expected. In addition, the higher the implantation temperature, (keeping the annealing temperature constant) the larger the Si NCs. As we mentioned in Sec. A, an increase in the implantation temperature produces a large number of nucleation centers in the SiO₂ matrix. However, if we observe the micrographs (see Fig. 6), we can verify that the number of NCs is reduced, and that the spacing between them is larger as the implantation temperature increases. This occurs because the initial nucleation centers are easily converted into larger ones, since they are closer each other and then coalesce.

In the PL measurements, the absorption cross sections for the different Si NCs depend on their size. The energy may be transferred from smaller to larger NCs which may reduce the PL intensity and produce some PL peak shift. The light energy source is fundamental to select the NCs that will emit. As we have stated above higher energies can excite small crystallites, which could be luminescent but not observable by TEM analysis. So, we would like to mention here the inconsistent method commonly accepted in the literature, which is to correlate directly the mean diameter of the NCs obtained from the silicon size distributions by TEM observations and the maximum PL peak energy obtained from PL measurements.

V. CONCLUSIONS

We have investigated the influence of the implantation temperature on the photoluminescence of Si NCs embedded in SiO₂ matrix. This study was made systematically by

changing the implantation (temperature and fluence) and annealing (temperature and time) parameters. We have shown that the shape and intensity PL peak are dependent on the implantation temperature. A PL peak redshift was observed for higher implantation temperatures and was related to the Si NC growth. TEM analyses have demonstrated that the mean size of the Si NCs has a direct dependence on the annealing and implantation temperatures. Hot implantations facilitate the Si NC growth processes during the high annealing temperature. We have observed that there are no apparent relationships among the PL intensity, implantation fluence, and temperature. The maximum PL intensity was achieved by adjusting fluence and implantation temperature when the annealing temperature was of 1100 °C. Interestingly, we have achieved the same PL intensity with a three times lower fluence implanted at 400 °C than at RT.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge financial support from FAPERGS (E. C. M., H. B.), FAPESP (E. R.), CNPq (H. B.), and CEFET-RS (U. S. S.). We are grateful to the GPO-IFGW-UNICAMP technical support, where the PL measurements were performed.

- ¹T. S. Iwayama, N. Kurumado, D. E. Hole, and P. D. Townsend, *J. Appl. Phys.* **83**, 6018 (1998).
- ²T. Inokuma, Y. Wakayama, T. Muramoto, R. Aoki, Y. Kurata, and S. Hasegawa, *J. Appl. Phys.* **83**, 2228 (1998).
- ³A. Kachurin, A. F. Leier, K. S. Zhuravlev, I. E. Tyschenko, A. K. Gutakovskii, V. A. Volodin, W. Skorupa, and R. A. Yankov, *Semiconductors* **32**, 1222 (1998).
- ⁴F. Iacona, G. Franzò, and C. Spinella, *J. Appl. Phys.* **87**, 1295 (2000).
- ⁵M. L. Brongersma, A. Polman, K. S. Min, E. Boer, T. Tambo, and H. A. Atwater, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2577 (1998).
- ⁶T. S. Iwayama, T. Hama, D. E. Hole, and W. Boyd, *Solid-State Electron.* **45**, 1487 (2001).
- ⁷T. S. Iwayama, K. Fujita, M. Akai, S. Nakao, and K. Saitoh, *J. Non-Cryst. Solids* **187**, 112 (1995).
- ⁸B. Garrido Fernandez, M. López, C. García, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, *J. Appl. Phys.* **91**, 798 (2002).
- ⁹W. L. Wilson, P. L. Szajowski, and L. E. Brus, *Science* **262**, 1242 (1993).
- ¹⁰R. E. Hummel and S.-S. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1965 (1992).
- ¹¹T. S. Iwayama, S. Nakao, and K. Saitoh, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1814 (1994).
- ¹²H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, and T. Nakagiri, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2379 (1990).
- ¹³K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma, and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2033 (1996).
- ¹⁴J. G. Zhu, C. W. White, J. D. Budai, S. P. Withrow, and Y. Chen, *J. Appl. Phys.* **78**, 4386 (1995).
- ¹⁵L. N. Dinh, L. L. Chase, M. Balooch, L. J. Terminello, and F. Wooten, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 3111 (1994).
- ¹⁶H. Morisaki, F. W. Ping, H. Ono, and K. Yazawa, *J. Appl. Phys.* **70**, 1869 (1991).
- ¹⁷S. Hayashi, T. Nagareda, Y. Kanzawa, and K. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **32**, 3840 (1993).
- ¹⁸Y. Kanzawa, T. Kageyama, S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, *Solid State Commun.* **102**, 533 (1997).
- ¹⁹Z. H. Lu, D. J. Lockwood, and J.-M. Baribeau, *Nature (London)* **378**, 258 (1995).
- ²⁰D. J. Lockwood, Z. H. Lu, and J.-M. Baribeau, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 539 (1996).
- ²¹S. Guha, S. B. Qadri, R. G. Musket, M. A. Wall, and T. S. Iwayama, *J. Appl. Phys.* **88**, 3954 (2000).

- ²²T. S. Iwayama, D. E. Hole, and I. W. Boyd, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 6595 (1999).
- ²³D. Kovalev, J. Diener, H. Heckler, G. Polisski, N. Künzner, and F. Koch, *Phys. Rev. B* **61**, 4485 (2000).
- ²⁴T. Fischer, V. Petrova-Koch, K. Scheglov, M. S. Brandt, F. Koch, and V. Lehmann, *Thin Solid Films* **276**, 100 (1996).
- ²⁵C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre, J. A. Moreno, L. Pavesi, M. Cazzanelli, and J. R. Morante, *Physica E (Amsterdam)* **16**, 429 (2003).
- ²⁶S. Cheylan and R. G. Elliman, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **148**, 986 (1999).
- ²⁷A. N. Goldstein, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **62**, 33 (1996).
- ²⁸S. Veprek, *Thin Solid Films* **297**, 145 (1997).
- ²⁹D. Pacifici, E. C. Moreira, G. Franzò, V. Martorino, F. Priolo, and F. Iacona, *Phys. Rev. B* **65**, 144109 (2002).
- ³⁰C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **48**, 11024 (1993).

Influence of the implantation and annealing parameters on the photoluminescence produced by Si hot implantation

U. S. Sias^{1,2,a}, M. Behar¹, H. Boudinov¹, E. C. Moreira³

¹Instituto de Física, UFRGS, Caixa Postal 15051, 91501-970, Porto Alegre, RS., Brazil

²Centro Federal de Educação Tecnológica de Pelotas, 96015-370, Pelotas, RS, Brazil.

³UFPEl – UNIPAMPA, Campus Bagé, 96400-970, Bagé, RS, Brazil.

Abstract

We report an investigation on the effect of the fluence and annealing time on the photoluminescence (PL) from Si nanocrystals produced by hot implantation of Si into a SiO₂ matrix followed by thermal treatment in nitrogen. We have varied the implantation fluence in a wide range, from 0.35×10^{17} to 4×10^{17} Si/cm². In addition the PL evolution with the annealing time (1 up to 15 h) was studied for the samples implanted with fluences between 1×10^{17} and 4×10^{17} Si/cm². After annealing the spectra present two PL bands: one centered at 780 nm and a second one around 1000 nm. The influence of the studied parameters on the PL behavior of both bands suggests different origins for their emission. The results are discussed in terms of current models.

PACS: 78.55.-m, 78.67.Bf, 61.80.Jh, 68.37. Lp

Keywords: Silicon nanocrystals, Photoluminescence, hot implantation.

^aCorresponding author: Tel.: +55 51 3316 65 51; Fax: +55 51 3316 6510.

E-mail address: uilson@cefetr.tche.br (U. S. Sias)

1. Introduction

Since the discovery of intense light emission in porous Si [1] and in Si nanocrystallites [2, 3] an intense research activity has been developed in studying Si nanostructures due to their promising applications in optoelectronics and photonic devices [4-6]. The investigation of structures consisting of Si nanocrystals (Si NCs) has mostly devoted to improve their quantum efficiency for photoluminescence (PL) as well to understand their light absorption and emission processes. Although the exact mechanism for light emission remains controversial, nowadays it is well established that basically the emission energy is dependent on either the NCs size [7-9] or radiative processes at the Si NCs/matrix interface [9-12].

Si NCs embedded in SiO₂ matrix have been extensively studied as a function of the implantation fluence, annealing temperature and annealing time [10, 13 - 15]. However, in all the previous works the implantations were performed at room temperature (RT) and only one PL band centered at around $\lambda \cong 780$ nm was observed. More recently, we have taken another experimental approach [16]. The Si implantations into SiO₂ matrix were performed at high temperatures (basically between 400 and 800 °C), at a fluence of 1×10^{17} Si/cm², being the spectra obtained in a linear excitation regime (power density of 20 mW/cm²). As a consequence two PL bands were observed, one with lower intensity at $\lambda \cong 780$ nm and the other with higher intensity at λ around 1000 nm. Transmission electron microscopy analyses (TEM) of the hot implanted samples have revealed that the NCs size distribution was broader with a larger mean size as compared to RT implantations.

Since hot implantations of Si into SiO₂ produce a new PL line shape composed by two bands, when measured in a linear excitation regime, it should be interesting to study its origin. With this aim we have undertaken the present experiment where we study the PL behavior as a function of the Si implantation fluence. In addition, we have also investigated the influence

of the high-temperature annealing time on the behavior of both PL bands. It should be mentioned that several studies have given contradictory results concerning the effect of the annealing time on samples implanted at RT [17-20].

2. Experimental

A 480 nm-thick layer thermally grown onto a Si (100) wafer was implanted, keeping the substrate at 600 °C, with 170 keV Si ions at fluences of (0.35, 0.5, 1, 2, 3 and 4) $\times 10^{17}$ Si/cm² resulting Si concentrations in a range between 3 and 40 at %. Samples were further annealed at 1100 °C for 1 h under N₂ atmosphere in a conventional furnace in order to nucleate and grow the Si precipitates. To investigate the effect of the annealing time on the PL emission, samples implanted with fluences of 1×10^{17} to 4×10^{17} Si/cm² were annealed from 1 to 15 h. PL measurements were performed at RT using a Xe lamp with a monochromator, in order to get a wavelength of 488 nm (2.54 eV) as an excitation source. The emission was dispersed by a 0.3 m single-grating spectrometer and collected with a visible near-infrared Si detector and an InGaAs cooled one. All spectra were obtained under the same conditions and corrected for the system response. In order to characterize the morphology of the samples, TEM measurements were performed using a 200 keV JEOL microscope.

3. Results

3.1 PL as a function of the implantation fluence

In Fig. 1 are shown the PL spectra of samples implanted between 0.35×10^{17} and 4×10^{17} Si/cm² and post-annealed at 1100 °C. The inset of this figure illustrates details of the PL region corresponding to the wavelength interval between 650 and 950 nm. An inspection of the figure shows several interesting features. First, for the lowest implantation fluence only

the band centered at 780 nm appears. Second, the shape of the PL spectra noticeably changes with increasing implanted Si fluence. From 0.5×10^{17} Si/cm², it can be clearly distinguished two PL bands: one centered at 780 nm and a new one at around 1000 nm. The first band increases its intensity with the fluence up to $\Phi = 0.5 \times 10^{17}$ Si/cm² and then decreases, without shifting its position – see inset. On the other hand, the second PL band ($\lambda \sim 1000$ nm) increases its PL signal continuously up to $\Phi = 3 \times 10^{17}$ Si/cm² and then decreases by almost 30%, showing a strong redshift with the increasing implanted fluence.

In order to quantify the intensities of both PL bands and their positions, we have fitted the PL spectra with two Gaussians, following the same procedure applied in ref. [16]. The results presented in Fig. 2 show that the peak centered at $\lambda = 780$ nm, slightly changes the intensity (I_1) with its position (λ_1) remaining almost constant with the implantation fluence. Therefore, in what follows, we will concentrate our attention on the behavior of the long wavelength band. In Fig. 2 (a) is displayed the evolution of the PL peak intensity (I_2) of this band as a function of the implanted fluence. As quoted above it increases its intensity with the fluence reaching a maximum at $\Phi = 3 \times 10^{17}$ Si/cm². Concerning the PL peak position (λ_2), it suffers a noticeable redshift with the fluence, changing from 850 to 1100 nm – see Fig 2 (b).

3.2 PL as a function of the annealing time

In this section we report the results of the PL evolution with the annealing time for samples implanted at 600 °C with different fluences from $\Phi = 1 \times 10^{17}$ to 4×10^{17} Si/cm² and post-annealed at 1100 °C. In Fig. 3 (a) one can observe that for the sample implanted at 1×10^{17} Si/cm² the PL intensity increases with the annealing time, but after 6 h it shows a tendency to saturation. On the other hand, the sample implanted with 3×10^{17} Si/cm² presents an initially more intense PL signal, which after 2 h of post-annealing decreases and remains almost constant for longer annealing times. The same behavior is observed for the two other

implanted fluences, but with a lower PL signal ($\Phi = 2 \times 10^{17}$ Si/cm² is not shown). In Fig 3 (b) are plotted the respective peak positions as a function of the annealing time. For the 1×10^{17} Si/cm² fluence the PL peak position evolution shows a redshift followed by a tendency of saturation after 6 h, which is the same kind of behavior as the one observed in Fig. 3 (a). However, for the other fluences one can observe a slightly redshift up to 4 h followed by a fluctuation in the PL peak position for the longer annealing times.

Regarding the TEM analyses, the as-implanted samples have shown no indication of NCs formation, even for implantation temperatures as high as 800 °C. In agreement with TEM observations, no PL signal was obtained in this case.

In Fig. 4 (a) and (b) are displayed the results of histograms obtained from TEM analyses corresponding to RT and 600 °C implantations for samples annealed for 1 h. In this figure are represented the mean size diameter and the NCs size distribution as a function of the implantation fluence. It is observed that hot implanted samples present larger nanocrystals with a broader size distribution as compared with those produced by RT implantations.

4. Discussion and Conclusions

The results of the present study, performed by Si implantations with the SiO₂ substrate kept at 600 °C, are at variance with what was previously published in the literature for RT implantations. For the lowest implantation fluence we have observed mainly one PL band centered at 780 nm. This feature could be attributed to the low excess Si in the matrix (3.5 at%). However, for fluences higher than $\Phi = 0.5 \times 10^{17}$ at/cm², clearly appears a second PL band, with higher intensity and centered at around 1000 nm which was never observed before. Regarding the behavior of the 780 nm PL band, it was observed that its intensity changes with the implantation fluence, but its position is almost independent of the Si excess concentration. In general, previous works on Si NCs produced by RT Si implantations in SiO₂ matrix have

only observed one PL band around 780 nm. The absence of a PL redshift for this band with increasing fluences was reported in ref. [3] in contrast with the results of references [10, 13], which demonstrate a PL redshift with the fluence. Our results are clearly in agreement with those of ref. [3], since no change in the 780 nm PL position was observed. These contradictory results could be due to non-linear effects in the PL emission produced by the use of high laser excitation power densities on the samples as demonstrated in ref. [16]. Thus, concerning the 780 nm (~1.6 eV) band, its origin can be attributed to radiative states at the Si/SiO₂ interface. This assumption is due to the fact its PL peak position is not affected by changes in the Si NCs size produced by the different hot implanted fluences or annealing times.

The 780 nm PL band behavior can be explained on the following basis. There are in the literature *ab initio* calculations [21, 22] indicating that oxygen atoms at the interface Si/SiO₂ can act as charge trapping centers by shrinking the band gap below the Si NCs one. Then, radiative recombination of electrons, holes and excitons could take place in this region. This effect has been shown more pronounced for Si NCs with smaller diameters (< 2 nm) [23]. All carriers that could recombine radiatively with emitting energies above 1.6 eV are captured in these centers and their emission appears at the same energy of the interface state. We assume that the PL intensity reduction of this short wavelength band with the implantation fluence starts to occur when the recombination energies of carriers are lower than the energy of the radiative interface state.

Concerning the PL band located at the long wavelength side, the PL peak redshift by increasing the implantation fluence indicates that its origin is related to quantum confinement effects. In fact, by TEM analyses we have observed that the mean size and the dispersion of the Si NCs increase with the implantation fluence as well as the annealing time. Hot implantations create precursors (pre-nucleation centers) for the nanocrystals allowing them,

when submitted at higher temperatures, to nucleate forming, consequently, larger and more dispersed NCs when compared to RT implantations, as illustrated by Fig. 4.

The PL intensity reduction observed for the highest implantation fluence, Fig. 2 (a), and for the fluences higher than 1×10^{17} Si/cm² after 2 h of annealing time, Fig. 3 (a), could be explained by the following argument. The PL cross section for absorption came from the product of the oscillator strength of the transitions and the electronic density of states [24]. This product is a function of the size of the NCs and both terms works in opposite direction as the nanoparticles size changes. Consequently, there is an optimum size for which the emitted PL has a maximum. Then, it is very likely that after certain fluence or annealing time the optimum size of the distribution overcomes and, consequently, the resulting PL intensity decreases. In addition, we cannot disregard the influence of the Si NCs radiative lifetime, which depends on the nanoparticle size and its interface quality. Larger Si NCs having longer radiative lifetimes [24] are also more likely to contain non radiative recombination centers [14].

Concerning the shift with the annealing time of this PL band, as shown in Fig. 3 (b) the only case where it can be observed a clear trend is for the sample implanted at 1×10^{17} Si/cm² which shows a significant PL peak redshift with increasing annealing time up to 6 h, followed by saturation. According to quantum confinement effects this behavior is in agreement to the Si NCs growth with the annealing time. However, for the higher fluences the PL peak evolution shows fluctuations without a definite tendency. We can assume that the nanoparticles placed in the centre of the matrix, where is the Si highest excess, could rise above a critical size for which there is the possibility for non-assisted phonon transitions. Simultaneously, smaller nanoparticles will grow and will emit at different wavelengths, remaining optically actives. Since the size distribution of the nanoparticles is not uniform (Gaussian), the PL emission spectrum will change its maximum and this behavior could be

responsible for the fluctuations in the second PL peak intensity and position after the first hours of annealing for the higher fluences as observed in Fig. 3.

In summary, we have investigated the fluence and annealing time effect on the Si NCs PL produced by hot implantations into SiO₂. Such approach induces the formation of larger Si NCs with broader size distributions as compared to those formed by RT implants. We have shown the PL spectra are composed by two PL bands, which are strongly influenced by the studied parameters. The main conclusion of this work is that while the short wavelength PL band has its origin related to radiative interface states, the longer one is due to recombination via quantum confinement effects.

Acknowledgment

U. S. Sias thanks the Brazilian National Research Council (CNPq) for financial support.

References

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- [2] Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, and K. Takeda, Phys. Rev. B **48**, 4883 (1993).
- [3] T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita, and N. Itoh, J. Appl. Phys. **75**, 7779 (1994).
- [4] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, and F. Priolo, Nature (London) **408**, 440 (2000).
- [5] A. T. Fiory and N. M. Ravindra, J. Electron. Mater. **32**, 1043 (2003).
- [6] L. Brus, in *Semiconductors and Semimetals*, edited by D. Lockwood (Academic, New York, 1998), Vol. 49, p. 303.
- [7] M. L. Brongersma, A. Polman, K. S. Min, E. Boer, T. Tambo, and H. A. Atwater, Appl. Phys. Lett. **72**, 2577 (1998).
- [8] J. Heitmann, F. Müller, L. Yi, and M. Zacharias, Phys. Rev. B **69**, 195309 (2004).
- [9] P. M. Fauchet, Materials Today **8**, 6 (2005).
- [10] T. Shimizu-Iwayama, D. E. Hole, and I. W. Boyd, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 6595 (1999).
- [11] M. Zhu, Y. Han, R. B. Wehrspohn, C. Godet, R. Etemadi, and D. Ballutaud, J. Appl. Phys. **83**, 5386 (1998).
- [12] X. Wu, A. M. Bittner, K. Kern, C. Eggs, and S. Veprek, Appl. Phys. Lett. **77**, 645 (2000).
- [13] B. Garrido Fernandez, M. López, C. García, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, J. Appl. Phys. **91**, 798 (2002).
- [14] S. Cheylan and R. G. Elliman, Appl. Phys. Lett. **78**, 1912 (2001).
- [15] G. H. Li, K. Ding, Y. Chen, H. X. Han, and Z. P. Wang, J. Appl. Phys. **88**, 1439 (2000).
- [16] U.S. Sias, L. Amaral, M. Behar and H. Boudinov, E.C. Moreira and E. Ribeiro, J. Appl. Phys. **98**, 34312 (2005).
- [17] T. S. Iwayama, T. Hama, D.E. Hole and I. W. Boyd. Solid-State Electronics **45**, 1487 (2001).

- [18] Lan, A. D.; Liu, B. X.; Bai, X.D. J. Appl. Phys. **82**, 5144 (1997).
- [19] T. S. Iwayama, K. Fujita, M. Akai, S. Nakao and K. Saitoh. J. Non-Cryst. Solids, **187**, 112 (1995).
- [20] M. López, B. Garrido, C. Bonafos, A. Pérez-rodríguez and J. R. Morante. Solid-State Electronics, **45**, 1495(2001).
- [21] P. Deák, M. Rosenbauer, M. Stutzmann, J. Weber and M. S. Brandt. Phys. Rev. Lett. **69**, 2531 (1992).
- [22] K. Takeda, K. Shiraishi. Solid State Commun. **85**, 301 (1993).
- [23] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan and C. Delerue. Phys. Rev. Lett. **82**, 197 (1999).
- [24] C. Garcia, B. Garrido, P. Ellegrino, R. Ferre, J. A., Moreno, J. R. Morante, L. Pavesi and M. Cazzanelli. Appl. Phys. Lett. **82**, 1595 (2003).

Figure Captions

Figure 1: (a) Typical PL spectra of samples implanted at 600 °C with different fluences and subsequently annealed at 1100 °C for 1 h. (b) Insert corresponds to the spectra shown in (a) expanded in the wavelength region of 650 to 950 nm.

Figure 2: (a) PL peak intensities and (b) positions as a function of the fluence for samples implanted at 600 °C and annealed at 1100 °C for 1 h. I_1 and I_2 represent the peak intensities for the short and the long wavelength PL bands centered at the positions λ_1 and λ_2 , respectively.

Figure 3: (a) Second peak PL intensity and (b) position as a function of the annealing time performed at 1100 °C for samples implanted at 600 °C with different fluences.

Figure 4: TEM analyses results for samples implanted at RT (triangles) and at 600 °C (squares), annealed at 1150 °C. (a) Mean diameter of the Si NCs and (b) size distribution as a function of the implantation fluence. The error bar in (a) is of 10 %.

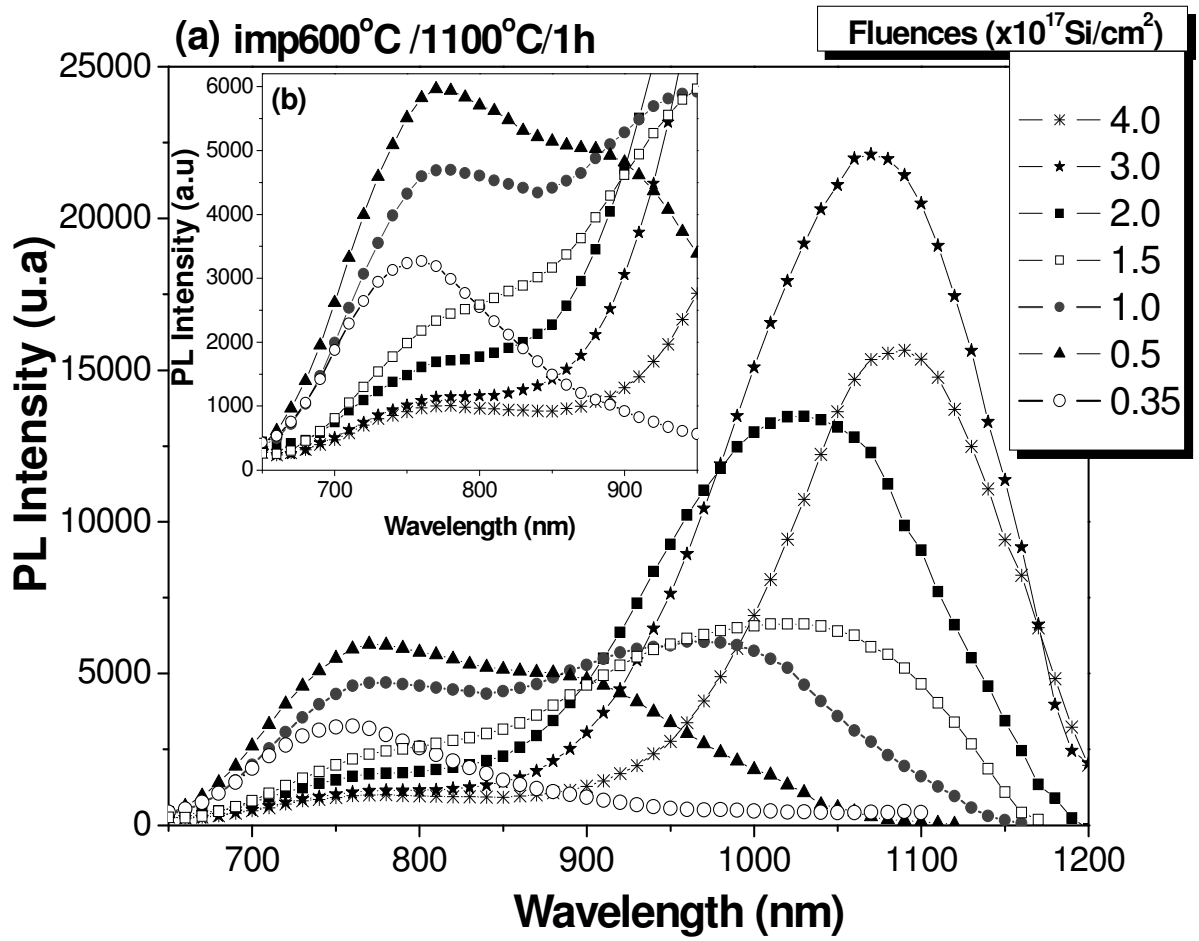


Figure 1

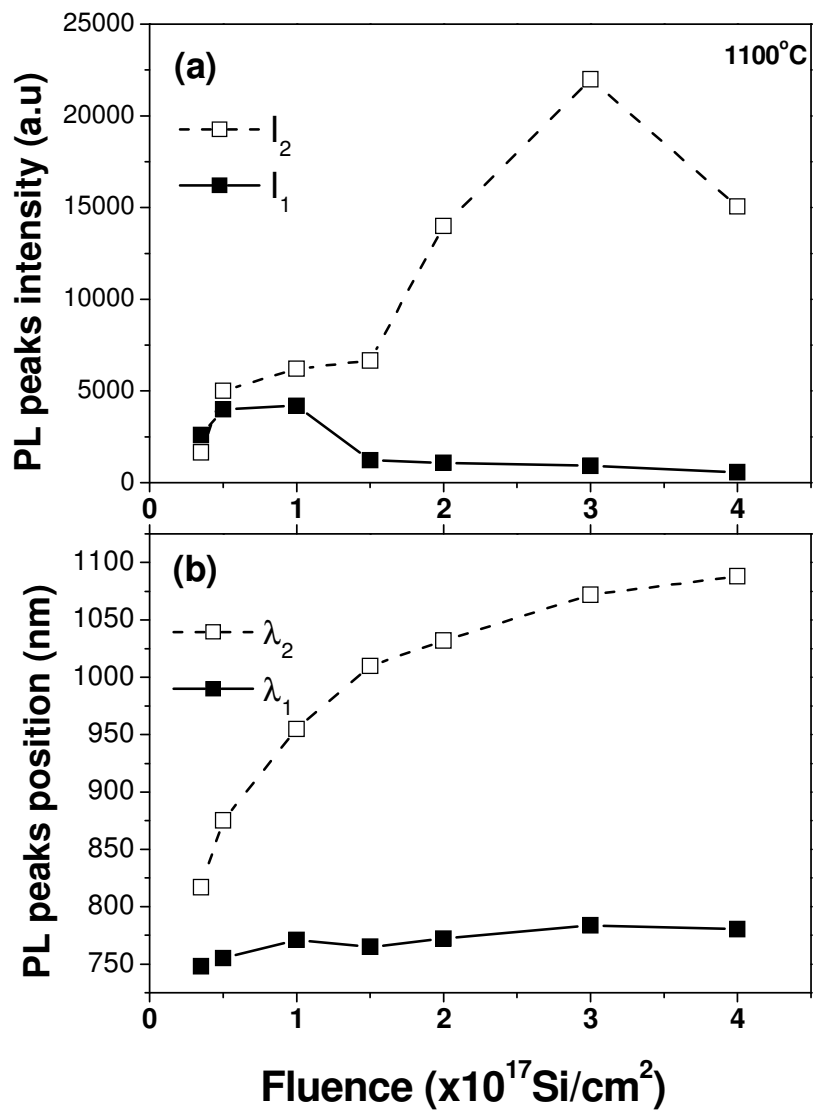


Figure 2

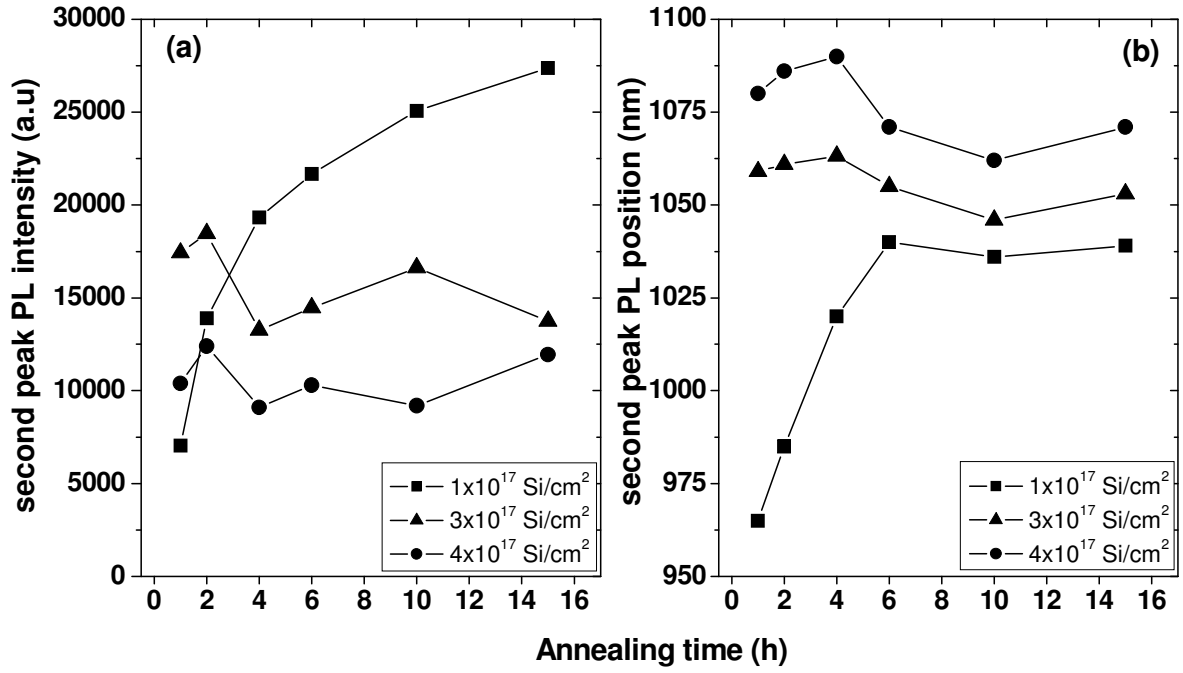


Figure 3

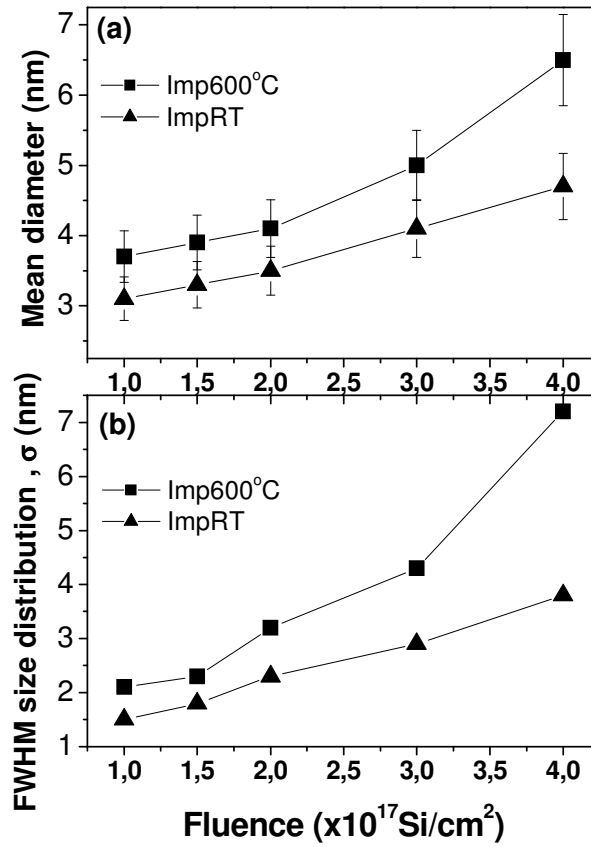


Figure 4

The post-annealing environment effect on the photoluminescence recovery of ion-irradiated Si nanocrystals

U. S. Sias ^{a,b,*}, M. Behar ^a, H. Boudinov ^a and E. C. Moreira ^c

^a*Instituto de Física - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), C.P. 15051, 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul (RS), Brazil*

^b*Centro Federal de Educação Tecnológica de Pelotas, CEFET-RS, 96015-370, Pelotas-RS, Brazil.*

^c*UFPel – UNIPAMPA, Campus Bagé, 96400-970, Bagé, RS, Brazil.*

Abstract

In the present work we have investigated the influence of the post-annealing environment on the photoluminescence (PL) recovery of Si nanocrystals after ion irradiation. Samples originally produced by Si implantation into SiO₂ matrix at 600 °C post-annealed at 1100 °C were further bombarded with 2 MeV Si⁺, at a fluence of $\Phi = 2 \times 10^{13}$ Si/cm². After irradiation the original emission, composed by two PL bands, was completely quenched. We shown that the environment of a post-annealing performed at 900 °C has a strong effect on the PL emission recovery. The intensity and shape of the PL spectra have revealed to be dependent of the annealing gas (N₂ or Ar), annealing time, as well as the original Si excess. The results are explained on the basis of current theories.

PACS: 78.55.-m, 78.67.Bf, 61.80.Jh, 68.37. Lp

Keywords: Silicon nanocrystals, Photoluminescence, hot implantation, ion irradiation,

*Corresponding author: Tel.: +55 51 3316 65 51; Fax: +55 51 3316 6510.

E-mail address: uilson@cefetrstche.br (U. S. Sias)

Introduction

Si NCs embedded in a SiO₂ matrix have been extensively studied as a function of the implantation fluence, annealing temperature and annealing time [1–4]. More recently, the influence of the annealing environment on the PL emission has been investigated and it has been demonstrated that the choice of the gas under which the annealing was performed had a strong influence on the PL peak intensity and position [5]. On the other hand, studies on the formation of defects in Si NCs have shown that after certain critical irradiation fluence the NCs PL emission is totally quenched [6]. However, a post-annealing at high temperature fully recovers the original PL. Such experiments on Si NCs were produced by room temperature (RT) ion implantation or PECVD techniques, followed by high annealing temperature (between 1000 and 1200 °C). In both cases, only a single PL emission band centered at around 800 nm [5, 6] was observed. More recently, we have taken another experimental approach where the Si implantations into SiO₂ matrix were performed keeping the substrate at high temperature (between 400 and 800 °C) [7]. By using a fluence of 1×10^{17} Si/cm² and post-annealing of 1100 °C, we have obtained a PL structure composed by two PL bands. One centered at 780 nm and another with higher intensity, centered at around 1000 nm. Transmission electron microscopy observations (TEM) have revealed that the NCs size distribution was broader with larger nanoparticles, when compared with those obtained by RT Si implantations.

Based on the previous works [5–7] three questions can be raised. First, what would be the behavior of both PL bands after irradiation and further annealing at around 900 °C? Second, should the above mentioned PL recovery be affected by the annealing atmosphere? Finally, how important is the NCs size distribution in the PL recovery process?

In order to answer the above questions we have undertaken the present work. With this aim we have implanted Si into a SiO₂ film keeping the substrate at 600 °C, further annealed it

at 1100 °C, forming the Si NCs and inducing an intense PL emission. Further, we irradiated the NCs quenching their PL emission. In a sequence we annealed the samples at 900 °C under different annealing environments. In addition, we repeated the above mentioned procedure using different implantation fluences in order to investigate the influence of the NCs size distribution on the PL emission recovery. It should be pointed out that such samples, with two PL bands, are an interesting probe to investigate the Si NCs PL emission mechanisms.

2. Experimental

A 480 nm-thick SiO₂ layer thermally grown on a Si (100) wafer was implanted with 170 keV Si⁺ ions at fluences of 1 and 3x10¹⁷ Si/cm² providing a peak concentration profile at around 240 nm depth with initial Si excess of about 10 and 30 at%, respectively. The samples were implanted at 600 °C and further annealed at 1100 °C under N₂ atmosphere in a conventional furnace in order to nucleate and grow the Si precipitates. As a result, we have obtained samples with different Si NCs mean size and distribution profiles. Afterward, these samples were irradiated with a 2 MeV Si⁺ beam at a fluence of 2x10¹³ Si/cm². Under such conditions the original PL emission was completely quenched and the Si NCs were totally amorphized, as confirmed by the TEM observations (not shown here). In a next step, the as-irradiated samples were annealed at 900 °C in N₂ or Ar atmospheres. As will be described below the PL emission was recovered, but with different characteristics, when compared to the original one.

PL measurements were performed at RT using a Xe lamp and a monochromator in order to get a wavelength of 488 nm (2.54 eV) as an excitation source. The resulting power density on the samples was of 20 mW/cm². The emission was dispersed by a 0.3 m single-grating spectrometer and acquired with visible-near infrared silicon and InGaAs cooled

detectors. All spectra were obtained under the same conditions and corrected for the system response.

3. Results

a) N₂ annealing atmosphere

In figure 1 we display the results for the fluence $\Phi = 1 \times 10^{17}$ Si/cm², where the PL spectrum corresponding to the as-implanted and 1100 °C annealed sample is shown (full square). As can be observed in the figure 1 (a), the PL distribution presents two bands, one centered at 780 nm and another around 1000 nm. The Si irradiation performed at 2 MeV quenched completely both PL bands. The subsequent annealing performed at 900 °C in N₂ for 3.5 h brings as a consequence a full recovery of the original long wavelength PL band (open triangle). However, the same does not occur with the short wavelength region (below 800 nm) as can be observed in figure 1 (b), where is shown the relative PL intensity of irradiated samples normalized in relation to the original one. Further annealing for 7.5 h increases the PL intensity of the 1000 nm band by a factor of 2.5, but still failed in reaching the original intensity at the short PL band (open circle). This is only achieved after 14.5 h of annealing time (open square). Under these conditions the intensity of the long wavelength PL band is almost four times higher than the emitted from the original sample – see figure 1. Further annealing times do not introduce any modification in the PL spectrum, indicating a saturation effect. By fitting both bands with Gaussian distributions (as described in ref. 7) we were able to observe that the peak positions of both PL bands did not suffer any shift, indicating that the 900 °C post-annealing did not introduce any modification in the original Si NCs distribution. This feature was confirmed by TEM observations (not shown here), which shows that the mean size of the nanocrystals (3 nm) and its FWHM distribution (1.6 nm) remains the same as compared with the non-bombarded sample.

The Si implantation at $\Phi=3 \times 10^{17}$ Si/cm² and further annealing at 1100 °C (not shown), presents two basic differences with the one performed at 1×10^{17} Si/cm². First, the 1000 nm band is relatively much higher than the 780 nm one (relation 40 to 1 as compared with 5 to 1 in the former case). Second, the 1000 nm band suffers a significant redshift of more than 70 nm. The Si bombardment quenched both PL bands, but the 900 °C annealing for 3.5 h recovers both of them. However, at variance of what was described above and illustrated in figure 1, the long wavelength band shows a PL intensity that after 3.5 h of annealing is 20% higher than the original one, without changing the peak position. The same does not occur with the short wavelength band, where the original PL intensity is almost reached. Further annealing performed at 7.5 and 14.5 h brings as a consequence an increase of the PL intensity of both bands and saturation is reached again after 14.5 h of annealing time. It should be mentioned that after 7.5 h of annealing time the PL intensity of the 780 nm band became higher by almost 40% as compared with the non-bombarded sample. This is at variance with what was observed for the sample implanted at 1×10^{17} Si/cm².

b) Ar annealing atmosphere

In Fig. 2 is shown the PL spectrum of the as-implanted at $\Phi = 1 \times 10^{17}$ Si/cm² and 1100 °C annealed sample (full square). In the same figure are shown the corresponding PL spectra of the post-irradiated sample submitted at different annealing times at 900 °C in Ar. As illustrated in figure 2, 3.5 h of annealing time induces an almost full recovery of the long wavelength band, but fell well below the original level of the short wavelength band. The original PL intensity is obtained only for the long wavelength band after 5.5 h of annealing time (open star) and after 7.5 h of annealing (open circle) this band reaches the saturation regime. On the other hand, the original PL intensity of the 780 nm band was never achieved even for longer annealing times.

The situation slightly changes for the sample implanted at 3×10^{17} Si/cm² (not shown). After bombardment and further annealing for 3.5 h at 900 °C, the resulting PL intensity of the long wavelength band became around 30% higher than the original one with a significant redshift (around 70 nm). A further annealing for 7.5 h induces a small PL intensity increase but longer annealing times did not produce any significant change. On the other hand, the short wavelength band never recovers its original intensity. In the present case, the ratio between the intensities of both bands after the 7.5 h of annealing was of order 40 as compared with the original sample where this relation was 10 times lower.

4. Discussion

As was extensively discussed in the literature the PL luminescence emitted by Si NCs embedded in SiO₂ has been either attributed to recombination via quantum confinement effects of carriers in the Si NCs nuclei or to recombination levels localized at the nanocrystal-matrix boundary.

Therefore, being clear the different behavior of the two PL bands observed in the present work, we will try to identify the nature of their PL emission.

As described in section 3, we have done investigations with two different fluences, obtaining Si concentrations of 10 and 30 at%, respectively. As a consequence the Si NCs mean size was about 3 and 5 nm, respectively. With increasing implantation fluence the PL band at around 1000 nm shows a significant redshift around 70 nm. This behavior characterizes the 1000 nm band as having its origin to quantum confinement effects. In fact, it is predicted that with increasing NCs size the radiative transition decreases its energy and as a consequence increases its wavelength; feature that is observed in the present experiment.

On the other hand, despite the variation of the Si NCs size produced in the present work, no shift has been observed for the band centered on 780 nm. This behavior is

characteristic of PL emission produced by radiative states at the Si/SiO₂ interface as recognized previously by other authors [1, 8–11]. Therefore, we can conclude that both bands have basically different origins, one band on quantum size effects and the other on radiative interface states.

In what follows we are going to discuss the recovery of the 1000 nm band. As was demonstrated above the effect of the 900 °C thermal treatment after the irradiation process consists basically in annealing the damage inside and around the Si NCs already formed by the annealing at 1100° C. In fact, we have performed experiments where 1×10^{17} Si/cm² as-implanted samples were annealed at 900 °C and no PL signal was detected, as well as no NCs formation was observed by TEM analyses. On the other hand, it is known that anneal under N₂ or Ar atmosphere induce a release in the interfacial stress at the Si/SiO₂ interface. Since stress is known to affect the concentration and morphology of defects at the Si/SiO₂ interface [12], any change in the level of stress should be expected to influence the PL intensity. Then, concerning the behavior of the 1000 nm PL band, we attributed that its variation of intensity after the 900 °C anneal is (in addition to the Si NCs recrystallization) due to stress relaxation at the Si/SiO₂ interface induced by the anneal atmosphere.

Considering the 1×10^{17} Si/cm² sample, the N₂ or Ar environments produce qualitatively the same effects, but different quantitative results. In fact, we have to point out two major differences. First, under N₂ annealing atmosphere the saturation regime is reached after longer annealing times (14.5 against 7.5 h for Ar). Second, the saturation level of the PL intensity under N₂ atmosphere is around twice the value obtained under Ar annealing one. The same features were observed for the highest implantation fluence.

The different behaviors described above can be explained using the following arguments. It is known that Ar is absolutely inert, then, an annealing under this atmosphere

should induce a pure thermal relaxation. Therefore, it should only reduce the interfacial stress at the Si NCs-matrix interface and consequently, this effect should influence the PL emission.

On the other hand, although N₂ is considered a relatively inert gas, it has been observed its reaction with Si at moderate temperatures (760 - 1050 °C) forming ultrathin oxinitride films [13]. Moreover, nitride passivation effects on the visible PL from Si NCs have been reported [14]. Therefore, as claimed in [5], the presence of nitrogen contributes not only to reduce the interfacial stress but also to passivate the interfacial bonds.

In summary, concerning the PL emission of the 1000 nm band we can state that the post-annealing after irradiation brings beneficial effects by increasing the PL intensity with increasing time. This is probably due to pure stress relaxation in the Ar case and to the same relaxation plus to a probably surface passivation effect induced by a thin oxinitride film in the N₂ case, both in addition to the Si NCs recrystallization.

Regarding the 780 nm PL band, we have attributed its existence to radiative interfacial states. It is clear that Ar and N₂ annealing not only recrystallize the Si NCs, but also rebuild in a non very efficient way the radiative states at the grain-matrix interface. This last feature is revealed by the poor recovery of the PL intensity as compared with the results obtained with the 1000 nm band.

In conclusion, we think that we were able to answer the questions that motivated the present work. First we have shown that the amount of PL recovery after the irradiation and further anneal is different for each band. It is much more pronounced for the band around 1000 nm than that at 780 nm. Second, the 900 °C annealing environment is more efficient under N₂ than Ar atmosphere. Third, the NCs size distribution also has a very important role in the recovery process. The larger nanocrystals (long wavelength band emission) provide a PL intensity recovery that is much higher than the one induced by the small NCs. Finally, we

were able to deduce that the PL band at ~ 1000 nm has its origin to quantum confinement effects while the other has its origin at radiative interface states.

Acknowledgment

U. S. Sias thanks the Brazilian National Research Council (CNPq) for financial support.

References

- [1] T. Shimizu-Iwayama, D. E. Hole, and I. W. Boyd, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 6595 (1999).
- [2] B. Garrido Fernandez, M. López, C. García, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, *J. Appl. Phys.* **91**, 798 (2002).
- [3] S. Cheylan and R. G. Elliman, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1912 (2001).
- [4] G. H. Li, K. Ding, Y. Chen, H. X. Han, and Z. P. Wang, *J. Appl. Phys.* **88**, 1439 (2000).
- [5] A. R. Wilkinson and R. G. Elliman, *J. Appl. Phys.* **96**, 4018 (2004).
- [6] D. Pacifici, E. C. Moreira, G. Franzò, V. Martorino, and F. Priolo, *Phys. Rev. B* **65**, 144109 (2002).
- [7] U.S. Sias, L. Amaral, M. Behar, H. Boudinov, E.C. Moreira and E. Ribeiro, *J. Appl. Phys.* **98**, 34312 (2005).
- [8] Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, and K. Takeda, *Phys. Rev. B* **48**, 4883 (1993).
- [9] X. Wu, A. M. Bittner, K. Kern, C. Eggs, and S. Veprek, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 645 (2000).
- [10] N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery, F. Fournel, and N. Magnea, *Phys. Rev. B* **72**, 205325 (2005).
- [11] M. V. Wolkin, J. Jorne, and P. M. Fauchet, G. Allan and C. Delerue, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 197 (1999).
- [12] A. Stesmans, *J. Appl. Phys.* **92**, 1317 (2002).
- [13] M. L. Green, T. Sorsch, L. C. Feldman, W. N. Lennard, E. P. Gusev, E. Garfunkel, H. C. Lu, and T. Gustafsson, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2978 (1997).
- [14] Moon-Seung Yang, Kwan-Sik Cho, Ji-Hong Jhe, Se-Young Seo, Jung H. Shin, Kyung Joong Kim and Dae Won Moon, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3408 (2004).

FIGURE CAPTIONS

Figure 1 (a) : PL spectrum of the 1.0×10^{17} Si/cm² implanted sample annealed at 1100 °C for 1h (full square) and corresponding PL spectra after irradiation followed by 900 °C anneal in N₂ atmosphere at different times. **(b)** Relative PL intensity of normalized PL spectra after the 900 °C anneal. Dashed line corresponds to the normalization relation to the original PL spectrum.

Figure 2 (a): PL spectrum of the 1.0×10^{17} Si/cm² implanted sample annealed at 1100 °C for 1h (full square) and corresponding PL spectra after irradiation followed by 900 °C anneal in Ar atmosphere at different times. **(b)** Relative PL intensity of normalized PL spectra after the 900 °C anneal. Dashed line corresponds to the normalization relation to the original PL spectrum.

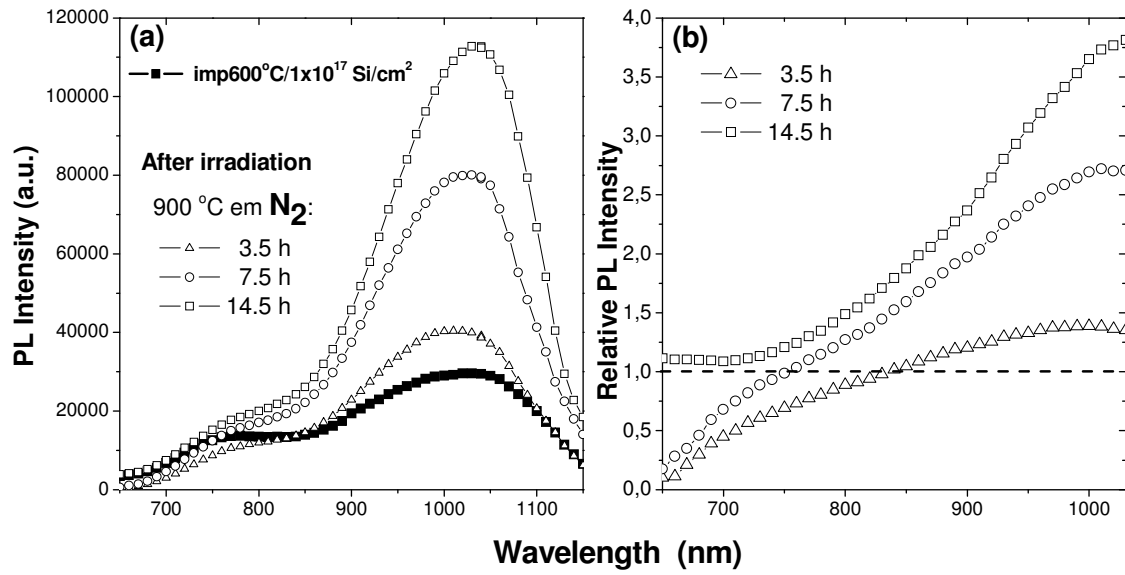


Figure 1

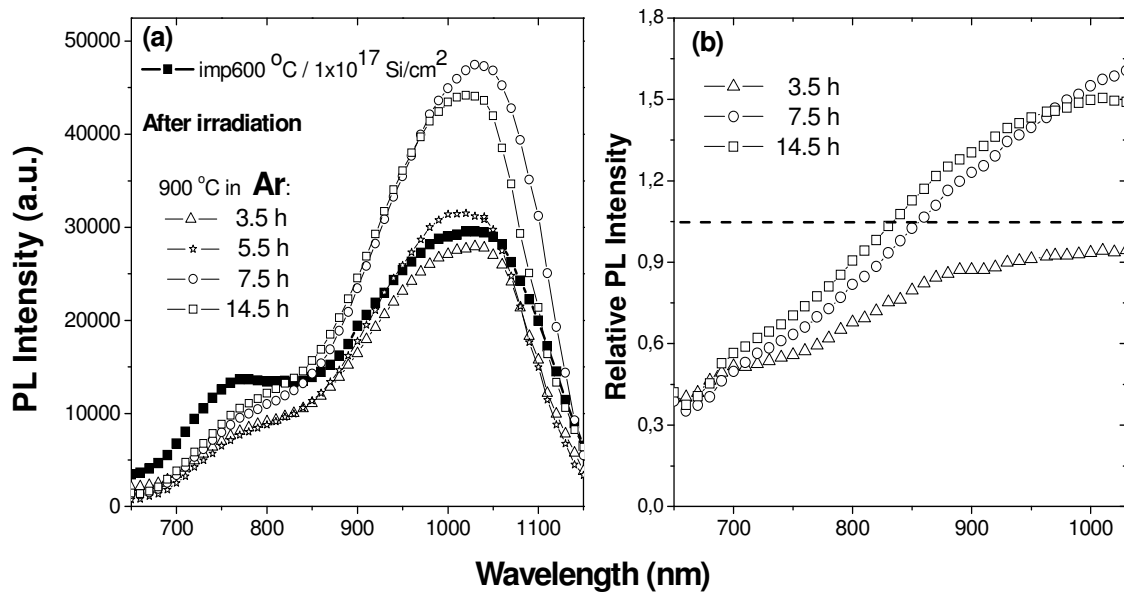


Figure 2