

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

FOTOLUMINESCÊNCIA EM SEMICONDUTORES DE
GAP INDIRETO

MATHEUS GIROTTO

PORTO ALEGRE

2012

MATHEUS GIROTTO

FOTOLUMINESCÊNCIA EM SEMICONDUTORES DE
GAP INDIRETO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de
Bacharelado em Física, do
Instituto de Física da
Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, como um dos pré-
requisitos para obtenção do grau
de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov

PORTO ALEGRE

2012

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais por seus esforços conjuntos em prol da minha pessoa. Agradeço à minha mãe pelo forte apoio emocional. Agradeço ao meu pai pelo forte apoio financeiro.

Agradeço ao Prof. Dr. Yan Levin pela oportunidade de ampliar minha compreensão em uma das matérias mais interessantes do espectro do conhecimento humano, a física.

Agradeço ao Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov por ter me orientado e me explicado que as coisas desejadas se obtêm com esforço tremendo.

“Sancho amigo, hás de saber que nasci, por vontade do céu, nesta nossa idade do ferro, para ressuscitar nela a de ouro, ou a dourada, como sói chamar-se. Sou aquele para quem estão reservados os perigos, as grandes façanhas e os feitos valorosos. Sou, repito, quem há de ressuscitar os cavaleiros da Távola Redonda, os Doze da França e os Nove da Fama, e o que há de fazer esquecer os Platires, os Tablantes, Olivantes e Tirantes, os Febos e Belianises, com toda a caterva dos famosos cavaleiros andantes das eras passadas, realizando, nesta época em que vivo, tais grandiosidades, estranhezas e feitos de armas, que escureçam os que eles fizeram mais brilhantes.”

Dom Quixote de La Mancha, o Cavaleiro da Triste Figura.

Resumo

Foram preparadas amostras de nanocristais de silício usando óxido de silício não-estequiométrico depositado por *sputtering* reativo. Nessas amostras o silício, semiconductor de *gap* indireto, tem a possibilidade de emissão de luz na recombinação do par elétron-lacuna. A estequiometria do óxido foi variada para obter diferentes concentrações de excesso de silício, de 15% a 40%, assim como o tempo de recozimento para a formação dos nanocristais, 1050 °C a 1100 °C. Nos espectros de fotoluminescência observou-se dois mecanismos responsáveis pela fotoluminescência e a título de obter uma estimativa do tempo de vida dos portadores de cada mecanismo se executou medidas de fotoluminescência a potência variável, num intervalo de 100 μW até 10 mW focalizados em uma área aproximada de 10 (mm)². Um modelo quântico simples de dois níveis para a emissão, assim como a observação que os dois picos eram compostos por gaussianas independentes, permitiu concluir que os dois mecanismos tem tempos de vida substancialmente diferentes, da ordem de 2 a 4 vezes maior um que o outro.

Abstract

Silicon nanocrystals embedded in non-stoichiometric silicon oxide samples were prepared by reactive sputtering. Silicon, semiconductor of indirect gap, in these samples has the possibility of emitting light in the electron-hole pair recombination. The oxide stoichiometric was variable to achieve many silicon excess rates, from 15% to 40%, as well as the annealing temperature to obtain the nanocrystals, from 1050 °C to 1100 °C. Observing the photoluminescence spectrum it's possible to distinguish two different agents that creates photoluminescence and in order to estimate the carriers lifetime of both agents, photoluminescence spectrum was performed in variable power, from 100 μ W to 10 mW focused in a approximated 10 (mm)² area. A two level simple quantum model to the emission, as well as the observed fact that the pikes were made of two independent gaussian curves, made possible to conclude that the two pikes has very different lifetimes, from 2 to 4 times larger in comparison one to another.

Sumário

1.Introdução.....	8
2.Silício como emissor de luz.....	10
2.1.Confinamento Quântico.....	12
2.2.Defeitos de Interface.....	14
3.Preparação das Amostras.....	16
3.1.Limpeza.....	16
3.2.Deposição por <i>sputtering</i>	17
3.3.Tratamento térmico.....	19
4.Equipamento de fotoluminescência.....	21
5.Resultados e discussões.....	24
6.Conclusões e perspectivas.....	30
Referências Bibliográficas.....	31

1. Introdução

Desde a revolução da eletrônica o silício se tornou um elemento de importância mundial, visto que é o material líder na produção de eletrônicos em larga escala. Pelo fato dele ser um semicondutor, as propriedades elétricas podem ser facilmente manipuladas através de técnicas bem estabelecidas, como a dopagem por impurezas, o que faz com que o silício abranja uma ampla gama de aplicabilidades. Porém algumas barreiras se apresentam para que o silício seja aplicado à fotônica.

Uma das barreiras é praticamente intrínseca, visto que o silício é um semicondutor de gap indireto e portanto um pobre emissor de luz. A inserção do silício na fotônica seria útil, pois poderia unir, num só semicondutor, a capacidade de processamento de informação da microeletrônica com a eficiência de interconexão da fotônica [1].

Porém há a possibilidade de o silício se tornar um emissor de luz, através da fabricação de nanoestruturas. A maioria das emissões se dá através da construção de estruturas na escala nano, como silício poroso[2] e nanocristais de silício[3], essa última forma sendo a estrutura estudada neste trabalho. A primeira estrutura fotoluminescente descoberta foi o silício poroso[2], porém se percebeu que essas estruturas são demasiado frágeis para implementação em larga escala. Portanto estruturas robustas vem sendo construídas, como nanocristais embebidos num óxido isolante[1].

Para a implementação na fotônica se deseja o efeito de eletroluminescência, ou seja, a emissão de luz estimulada por uma corrente elétrica, porém aqui se faz um estudo da fotoluminescência para melhor compreensão das propriedades dos nanocristais de silício.

Apesar do sucesso da fotoluminescência em nanoestruturas fabricadas de diversas maneiras, ainda não há conhecimento teórico sólido que explique a origem da fotoluminescência. Acredita-se que a fotoluminescência se origine de dois mecanismos principais: o confinamento quântico de portadores de carga nos nanocristais[4] e a criação de estados no meio do *gap* do silício devido os defeitos presentes na interface nanocristal e óxido[5]. Há uma profusão de artigos que

discutem os parâmetros e métodos que são aplicados para obtenção de silício nanoestruturado [3], [1]. Apesar do constante desacordo da literatura e dos experimentos, muitos pontos comuns foram alcançados e há fatos bem estabelecidos que guiam com qualidade as pesquisas na área. O objetivo deste trabalho é discutir e explicar alguns métodos e parâmetros que influenciam na fotoluminescência dos nanocristais de silício assim como estimar o tempo de vida dos portadores de carga que através da recombinação do par elétron-lacuna possibilitam a fotoluminescência.

Neste trabalho para a fabricação das estruturas primeiramente se prepara uma camada fina de óxido de silício não-estequiométrico SiO_x em cima do silício através do método de *sputtering* reativo e posteriormente os nanocristais são crescidos devido a um tratamento térmico em altas temperaturas (1050°C - 1100°C) num forno convencional com fluxo de argônio(gás não reativo). Algumas amostras tem um posterior tratamento térmico(450°C) em *forming gas* (90% de N_2 e 10% de H_2) para passivação de defeitos da interface do óxido de silício e dos nanocristais de silício. A estimativa do tempo de vida assim como a análise dos parâmetros que influenciam a fotoluminescência se dá através da obtenção de espectros de fotoluminescência em diversas potência de excitação, variando de $100\mu\text{W}$ até 10mW .

O trabalho se estruturará da seguinte forma: no segundo capítulo será exposta a abordagem teórica do silício, tanto no estado cristalino do *bulk* como no estado de nanocristais fotoluminescentes. No terceiro capítulo será descrito em detalhes a fabricação das estruturas fotoluminescentes. No quarto capítulo serão explicados os experimentos de fotoluminescência aos quais as estruturas foram submetidas. No quinto capítulo serão expostos os resultados obtidos e serão tecidas discussões. Finalmente terá uma sessão de conclusões.

1. Silício como emissor de luz

Neste capítulo analisaremos algumas propriedades do silício no *bulk* e no estado de nanoestruturas e suas principais diferenças.

O silício é o elemento de número atômico catorze e cristaliza em estrutura cúbica do tipo diamante. Cada átomo está ligado covalentemente a quatro outros localizados no vértice de um tetraedro regular.

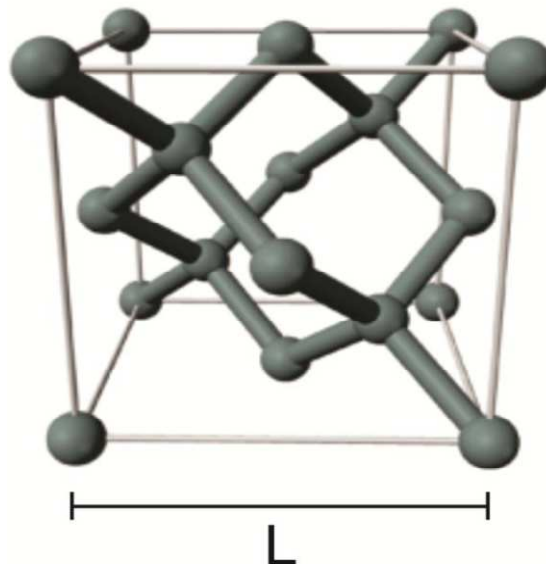


Figura 1: Célula primitiva convencional cúbica do tipo diamante. Figura adaptada de [6].

Os semicondutores tem diagramas de bandas característicos e podem ser classificados em semicondutores de *gap* direto e de *gap* indireto. Ao visualizarmos a Figura 2 podemos diferenciar as duas classificações. O semicondutor de *gap* direto tem o mínimo da banda de condução acima do máximo da banda de valência, ao contrário do de *gap* indireto, em que há um deslocamento no eixo k do mínimo da banda de condução em relação ao máximo da banda de valência.

Analisando a Figura 2 podemos compreender o motivo da pobreza da emissão de luz do silício. Em temperatura zero, não há nenhum elétron ocupando a banda de condução; a ocupação se dá através de um aumento da temperatura

ou através do estímulo de uma fonte externa, como no caso da fotoluminescência, que tem como estímulo fótons incidindo na amostra. Dessa forma os elétrons que estavam na banda de valência “saltam” para a banda de condução ao absorverem um fóton, porque “ganharam” energia o suficiente. Os elétrons excitados recombinam e retornam para banda de valência e pela lei de conservação de energia e *momentum* deve se dar a emissão de um fóton ou de um fônon. No caso do semiconductor de *gap* direto a recombinação se dá seguida da emissão de um fóton. A recombinação ocorre em estados de *momentum* muito próximos, por isso a diferença de *momentum* é pequena, o que faz com que a emissão de um fóton seja favorável. Porém nos semicondutores de *gap* indireto há uma grande diferença de *momentum* quando o elétron recombina, como mostra a Figura 2 b), o que faz necessário que seja emitido um fóton auxiliado por um fônon, portanto diminuindo a probabilidade de recombinação. Como o silício é um semiconductor de *gap* indireto, no relaxamento dos elétrons excitados se dá a emissão de um fóton mais um fônon, em taxas muito pequenas, e o que se deseja para aplicação na fotônica sejam altas taxas de recombinação radiativa.

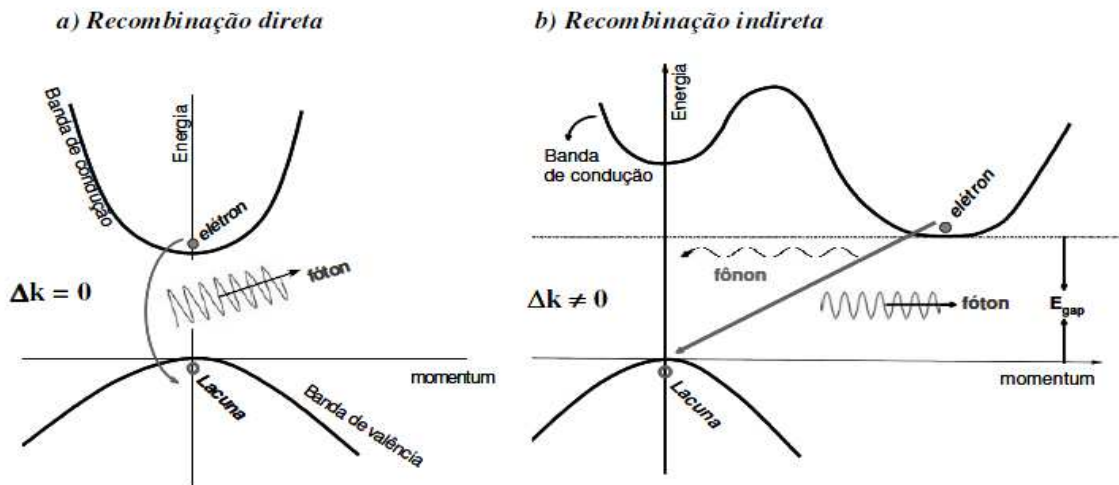


Figura 2: (a) Recombinação do par elétron-lacuna em um semiconductor de *gap* direto (b) e num semiconductor de *gap* indireto(b). Figura adaptada de [7].

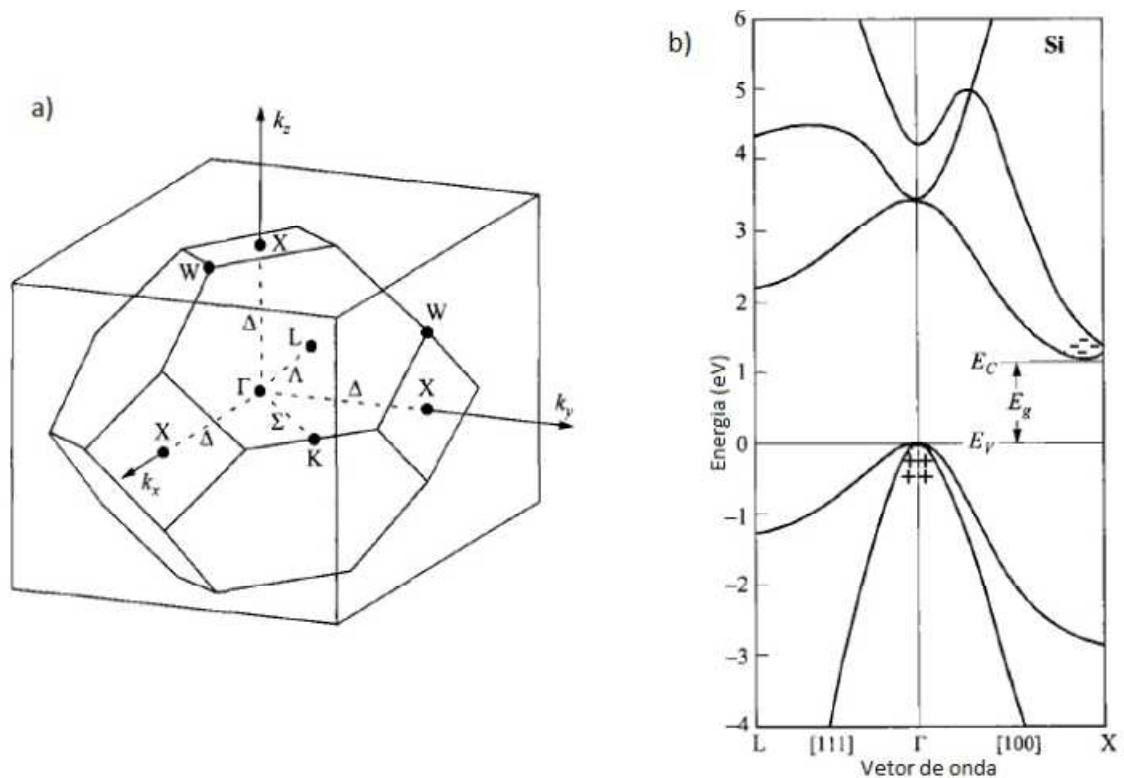


Figura 3: a) Primeira zona de Brillouin de uma rede cristalina do tipo diamante. b) Diagrama de bandas do silício expresso em energia (eV) em função do vetor de onda do elétron. Pode-se observar a largura da banda proibida E_g que é a distância energética entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Nota-se que o mínimo da banda de condução tem k diferente do máximo da banda de valência. Figura adaptada de [8].

2.1 Confinamento Quântico

Como sabemos que os semicondutores de gap indireto são pobres emissores de luz, se dá a necessidade de um truque para que o silício se torne fotoluminescente. Esse truque é realizado através do aprisionamento dos portadores de carga em estruturas de pequenas dimensões. Dessa forma temos uma pequena incerteza na posição dos portadores e, pelo princípio de Heisenberg, $\Delta k \Delta x \geq h$, teremos uma grande incerteza no momento da partícula. Assim é possível que o portador de carga que se encontra excitado na banda de condução assumira o valor de *momentum* correspondente ao topo da banda de valência. O elétron excitado para a banda de condução pode assumir um valor de *momentum* dentro do intervalo da incerteza, centrado no valor do mínimo da banda de condução, ou seja, se a incerteza no *momentum* for da ordem da diferença de

momenta do topo da banda de valência e do mínimo da banda de condução a emissão pode ocorrer. Matematicamente temos:

$$\Delta k \simeq k_{min,cond} - k_{max,val} \quad (1)$$

O portador com alta incerteza no *momentum* então relaxa e através desse fenômeno poderá ocorrer a emissão de apenas um fóton mesmo num semiconductor de gap indireto[9]. Essas pequenas estruturas aprisionadoras podem ser silício poroso ou silício nanocristalino, entre outros, sendo o silício nanocristalino o objeto de estudo deste trabalho. Podemos modelar o aprisionamento do portador supondo que ele se encontra num poço quântico com paredes de altura indicadas na Figura 4.

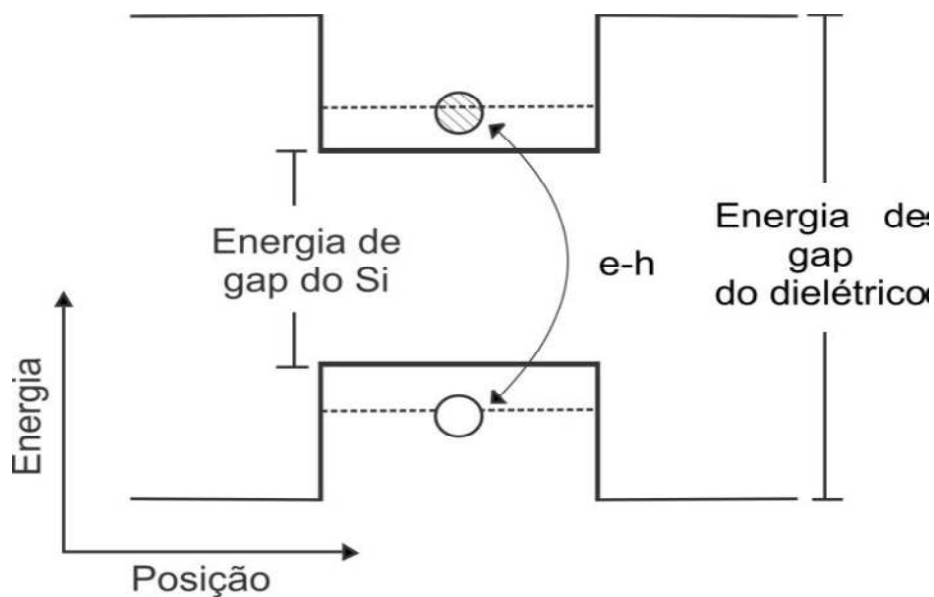


Figura 4: Diagrama explicativo do poço quântico de paredes finitas imerso no material dielétrico.

Podemos perceber pela fórmula das energias permitidas para um poço quântico de paredes finitas que elas dependem da largura do poço[10], então a energia de emissão deve modificar-se com o tamanho das estruturas[1]. Sabemos

que um poço quântico unidimensional de paredes infinitas tem a seguinte relação entre os valores dos autoestados da energia com a largura L do poço :

$$\text{---} \quad (2)$$

A relação para o caso do poço com paredes finitas é semelhante, ou seja, a dependência das autoenergias do poço de paredes finitas carrega uma dependência inversa com a largura do poço, embora diferente da dependência do poço de paredes infinitas.

2.2 Defeitos de interface

O fato do silício nanocristalino estar envolto por um isolante, no caso deste trabalho o silício está envolto em óxido de silício, cria uma interface, ou camada, de separação, entre o óxido e o silício. Essa interface pode auxiliar a emissão fotônica das nanopartículas.

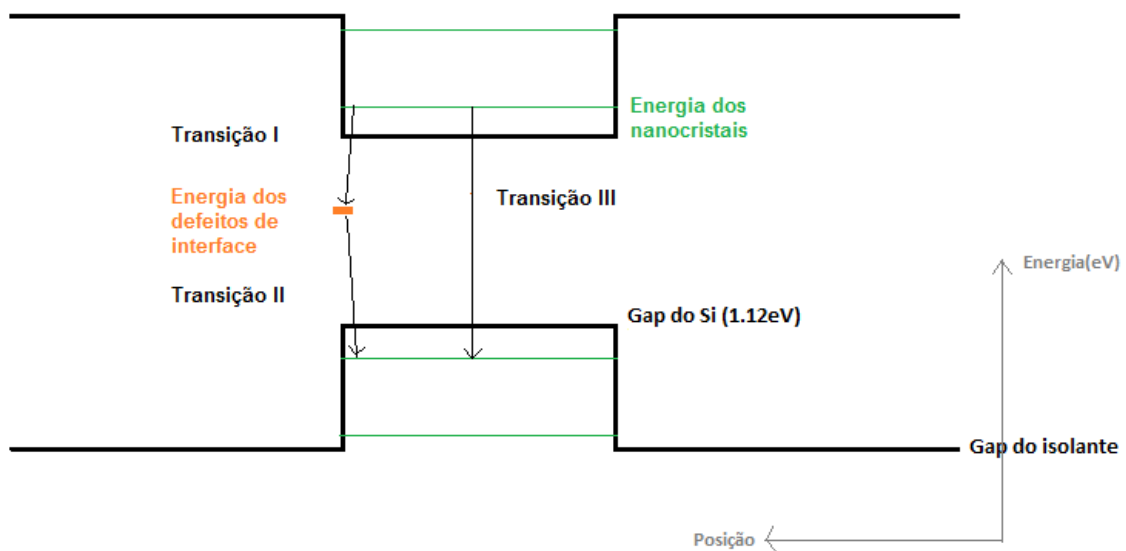


Figura 5: Diagrama explicativo das transições que ocorrem no silício nanocristalino imerso num isolante.

No processo de difusão em alta temperatura que forma os nanocristais a geometria das partículas resultantes não é perfeita, originando defeitos na estrutura do material; esse defeitos incluem silício com ligações pendentes na interface do material e defeitos na periodicidade do cristal, ou assimetrias cristalinas. Esses defeitos alteram o potencial visto pelo elétron e portanto alteram as energias acessíveis ao elétron, possibilitando estados acessíveis que se encontram no meio do *gap* do silício, como nos mostra a Figura 5 . Observando a Figura 5, que é um diagrama com propósito explicativo, podemos compreender visualmente os mecanismos de emissão. A transição I se trata, por exemplo, de um nível do poço de aprisionamento para um nível de energia dos defeitos de interface; essa pode ser uma transição não radiativa. Já a transição II é uma transição com participação dos níveis de energia dos defeitos de interface, e, por hipótese, pode ser radiativa. Já a transição III origina uma emissão fotônica proveniente do confinamento quântico dos portadores de carga.

3. Preparação das amostras

O processo de produção de nanoestruturas inclui uma série de etapas, podendo ser divididas em limpeza do substrato, deposição por *sputtering* e tratamento térmico. Há uma etapa adicional opcional que consiste em passivar os defeitos de interface através de um recozimento em um forno com fluxo laminar de *forming gas*.

3.1 Limpeza

A limpeza utilizada para as lâminas de substrato consiste em uma adaptação da limpeza RCA[12], que é uma limpeza para lâminas de silício criada na segunda metade do século XX, que tem por objetivo remover contaminantes alcalinos, orgânicos e metálicos. O processo é dividido em duas etapas. A primeira consiste de imergir o substrato em uma solução contendo H_2O , NH_4OH e H_2O_2 nas proporções 4:1:1 na temperatura de $70^\circ C$ durante 10 minutos, como mostra a Figura 6.



Figura 6: Substrato imerso em solução para remoção de contaminantes.

A segunda etapa consiste numa lavagem em água deionizada e secagem com jato de N₂. Após isso as amostras estão prontas para a deposição.

3.2 Deposição por *sputtering*

Sputtering reativo é uma técnica de deposição de filmes finos na qual é permitido controlar a composição e a espessura dos filmes. A máquina utilizada para a deposição dos filmes é mostrada na Figura 7.

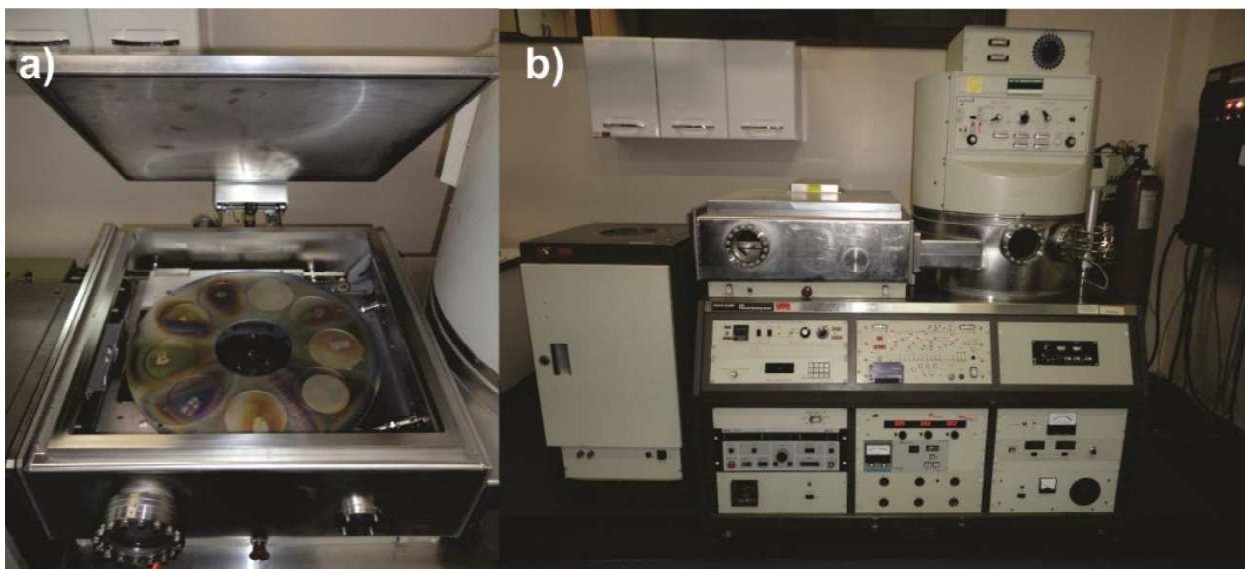


Figura 7: Imagem da máquina de *sputtering* reativo da marca Perkin-Elmer-4450. Em a) temos a ante-câmara com suportes para amostras, onde é feito o primeiro vácuo e em b) a visão frontal da máquina.

A deposição por *sputtering* possui duas câmeras, que serão denominadas ante-câmara e câmara principal, como mostra a Figura 8. Na deposição são necessários ambientes evacuados visto que não se deseja a contaminação dos filmes pelos elementos presentes na atmosfera terrestre, portanto primeiramente são colocadas as amostras na ante-câmara que é lacrada e submetida a uma bomba de vácuo mecânica. Nos processos iniciais de evacuação as duas câmeras compartilham a mesma atmosfera. Com a ativação da bomba mecânica convencional se atinge uma pressão de 10^{-3} torr e após esse procedimento liga-

se a bomba turbo e atinge-se uma pressão de 10^{-5} torr. Nesse momento as amostras são transportadas para a câmara principal que é lacrada, ou seja, não tem mais comunicação com a ante-câmara. Na câmara principal é atingida uma pressão da ordem de 10^{-7} torr com o uso de uma bomba criogênica.

Com a pressão estável são acionados os fluxímetros que permitem que argônio e oxigênio fluam pela câmara principal numa taxa controlada. O argônio, como gás nobre, é um gás inerte que forma um plasma quando uma radiofrequência de potência 1 kW é ativada nos terminais verticais da câmara. Dessa forma os átomos dos gases são ionizados e atingem o alvo de silício que é desbastado e que assim pode reagir com o oxigênio presente na câmara; podemos assim controlar a proporção dos elementos do filme ajustando o fluxo do gás incidente na câmara através dos fluxímetros, assim como a espessura do filme é controlada pelo tempo que as amostras são submetidas à radiofrequência.

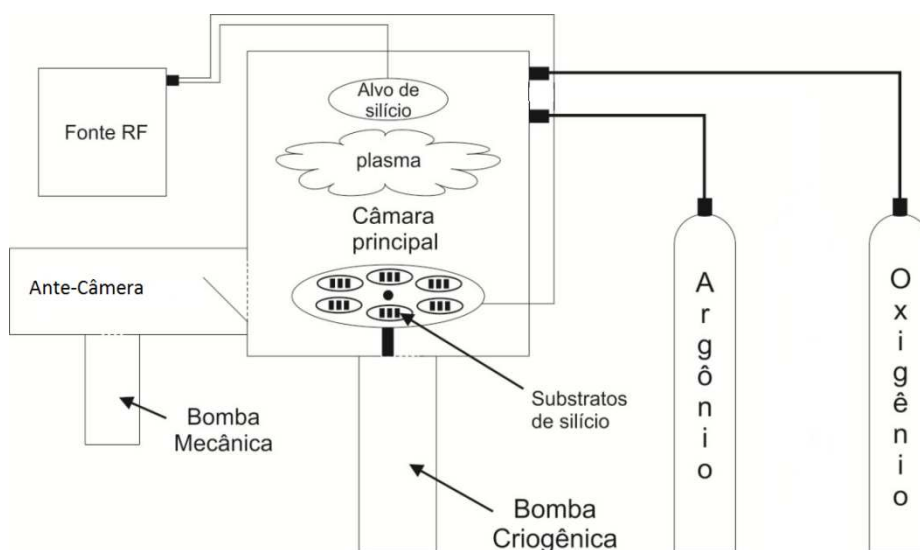


Figura 8: Representação esquemática da máquina de deposição por *sputtering* usada para a deposição de filmes de óxido de silício não estequiométrico.

Finalmente o vácuo das câmaras é quebrado e os filmes finos de óxido não-estequiométrico de silício (SiO_x) estão prontos.

3.3 Tratamento térmico

O primeiro tratamento térmico serve para que os *clusters* do excesso de silício do óxido não-estequiométrico difundam e cristalizem. As amostras são depositadas em um forno horizontal, Figura 9, com um fluxo laminar de 1 l/min., possibilitando o controle dos elementos da atmosfera do recozimento. O primeiro recozimento utiliza um fluxo de argônio, pois como gás nobre não alterará a estrutura eletrônica do material. O tempo de exposição assim como a temperatura são parâmetros essenciais para que o silício cristalize na forma de nanopartículas. Por conhecimento da literatura prévia [1],[3] e [9], fizemos o recozimento em duas temperaturas, 1050 °C e 1100 °C.

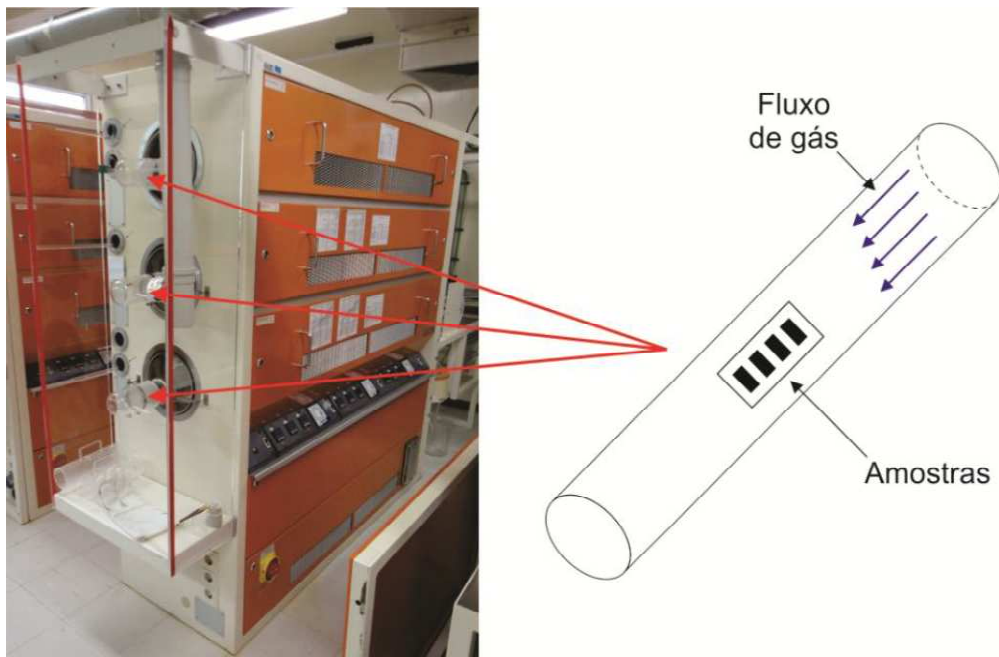


Figura 9: Forno horizontal convencional com fluxo laminar utilizado para o tratamento térmico das amostras.

Nomeamos as amostras em função da quantidade de fluxo de oxigênio na deposição por *sputtering* e do tempo de recozimento, como indica a Tabela 1. Todas as amostras sofreram um tempo de recozimento de 30 minutos e um

tempo de deposição por *sputtering* de 20 minutos a pressão de 10 mtorr na câmara, portanto são parâmetros fixos nas amostras.

Tabela 1: Nomenclatura das amostras.

Deposição	1.0% O ₂	1.2% O ₂	1.4% O ₂
	em Ar	em Ar	em Ar
Recozimento			
1050°C	K0A	K2A	K4A
1100°C	K0B	K2B	K4B

O percentual de oxigênio usado na câmara de deposição é o fator que determina a estequiometria do óxido não-estequiométrico SiO_x, com x<2, pois implicará no excesso de silício que se encontra no óxido, fator este que altera a fotoluminescência das amostras, como se verá na próxima seção.

A partir de medidas de RBS se obtiveram as composições das amostras, como mostra a Tabela 2. Com o auxílio da Tabela 1 podemos relacionar a pressão de oxigênio na câmara de deposição com o excesso de silício.

Tabela 2: Estequiometria em percentual atômico das amostras. Todas medidas tem um erro de 2%.

Amostra	K0A	K0B	K2A	K2B	K4A	K4B
Si%	58	60	50	51	43	45
O%	42	40	50	49	57	55
Si excess	37	40	25	26	15	18
%						

Como controle fizemos um tratamento térmico posterior com o fluxo de *forming gas* (FG), constituído de 90% de N₂ e 10% de H₂, a um temperatura de 450 °C durante 30 minutos; as amostras tratadas com FG terão o mesmo nome seguido de _FG, como K2A_FG.

4. Equipamento para medida de fotoluminescência

A medida de fotoluminescência consiste num mecanismo não destrutivo para o estudo da estrutura eletrônica de materiais. Luz com uma energia característica excita os elétrons da banda de valência para a banda de condução. No caso das recombinações radiativas a luz emitida é coletada e analisada, dessa forma obtendo informações sobre a estrutura de bandas do material.

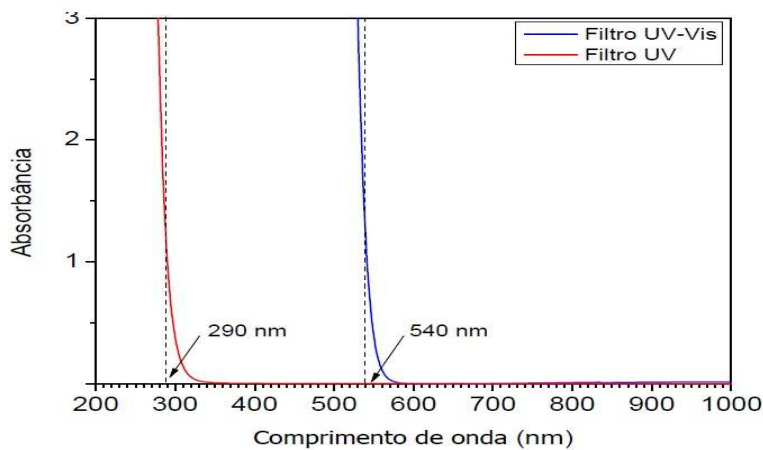


Figura 10: Espectros de absorvância de dois filtros. Em vermelho filtro que absorve comprimentos de onda abaixo de 290 nm; em azul filtro que absorve abaixo de 540 nm.

O sistema de medida consiste num mecanismo adquirido da empresa ACTON, composto por um laser de argônio Melles Griot 35 IMA 410-120 que emite em 488 nm, 2,5 eV, um monocromador e um controlador que funciona de interface entre o aparelho e a CPU. A fotoluminescência das amostras foi coletada com uma CCD PIXIS 256BR UV conectado ao CPU. Na canal de coleta da fotoluminescência foi posto um filtro para que o sinal de excitação não se misture com o sinal desejado; o filtro utilizado foi um passa baixa energia UV-Vis que bloqueia comprimentos de onda abaixo de 530nm e energias acima de 2,3 eV, como nos mostras os espectros de absorvância de dois filtros na Figura 10.

A amostra foi fixada num ângulo de 60 graus com a incidência do laser de excitação, dessa forma o sinal de excitação refletido pela amostra não incide diretamente sobre o coletor e minimiza a contaminação, como mostra a Figura 11. Para controle da potência do laser incidente há dois mecanismos: o controle pelo *lever* do laser e a passagem da luz por um filtro de densidade neutra. O filtro permite variar continuamente a potência do laser com precisão da ordem de 0.1 μW . O laser alcança potencia de 1 mW-10 mW se controlado pelo *lever*. O potenciômetro utilizado foi um COHERENT modelo Field master Power energy meter 33-0506.

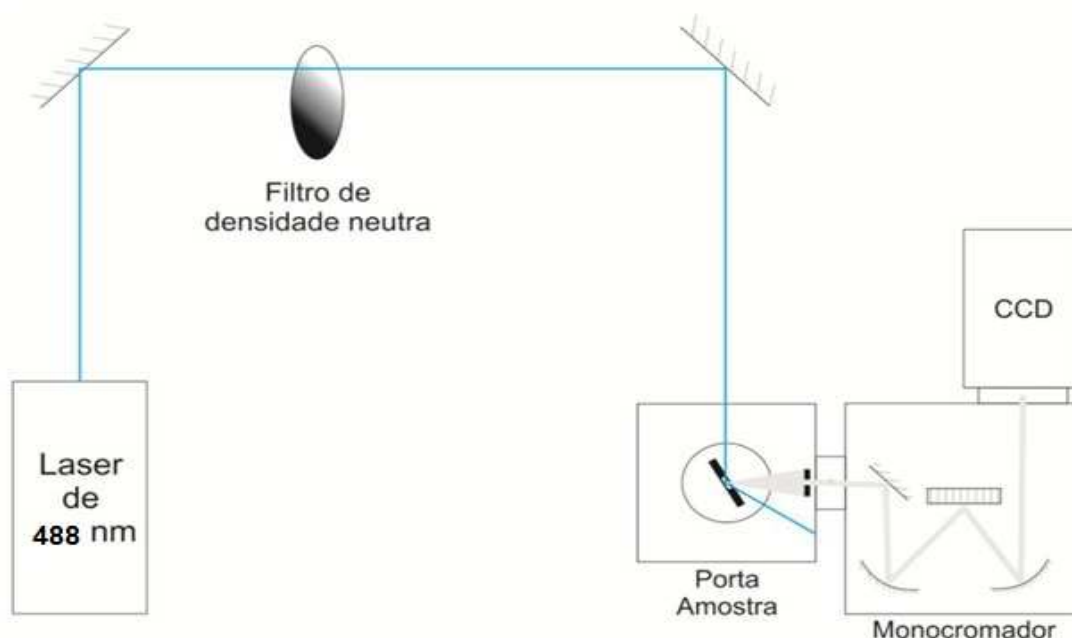


Figura 11: Arranjo experimental para obtenção dos espectros de fotoluminescência.

Deseja-se um regime não linear de contagens na fotoluminescência em função da potência do laser, o que não foi alcançado com a utilização do laser de argônio 488 nm incidindo diretamente sobre a amostra, como mostra o espectro da Figura 12. Como o importante para a fotoluminescência é a potência incidente por unidade de área, nós resolvemos o problema através da utilização de uma lente convexa de foco de 14 cm para que toda potência do laser incida em uma

área menor, se comparada com a anterior. Dessa forma atingiu-se o regime não linear desejado, como se verá na próxima seção.

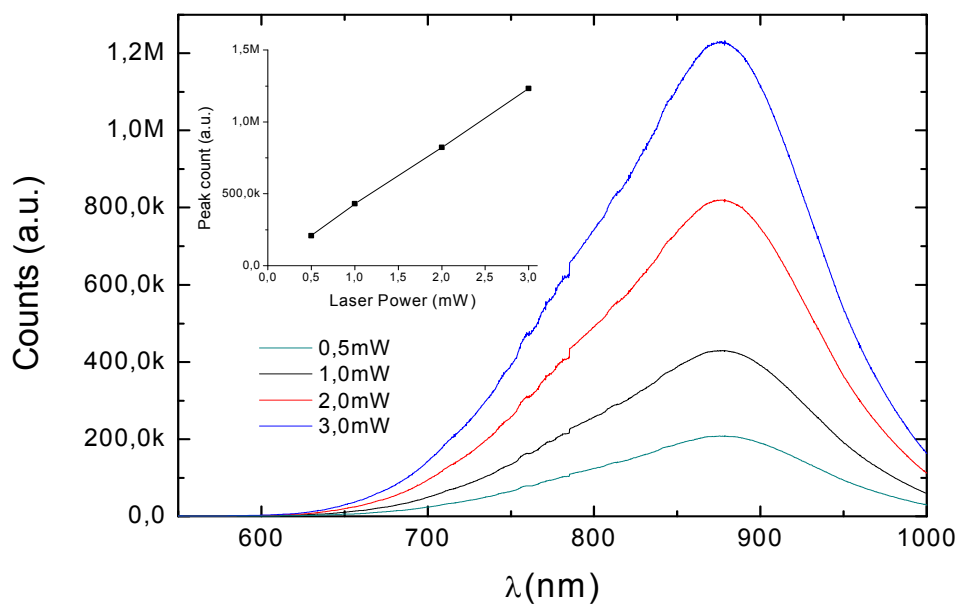


Figura 12: Resposta linear das contagens da fotoluminescência para diferentes potências de excitação.

5. Resultados e discussões

Primeiro analisemos a diferença entre as fotoluminescências das amostras com recozimento adicional em *forming gas* e as sem na Figura 13.

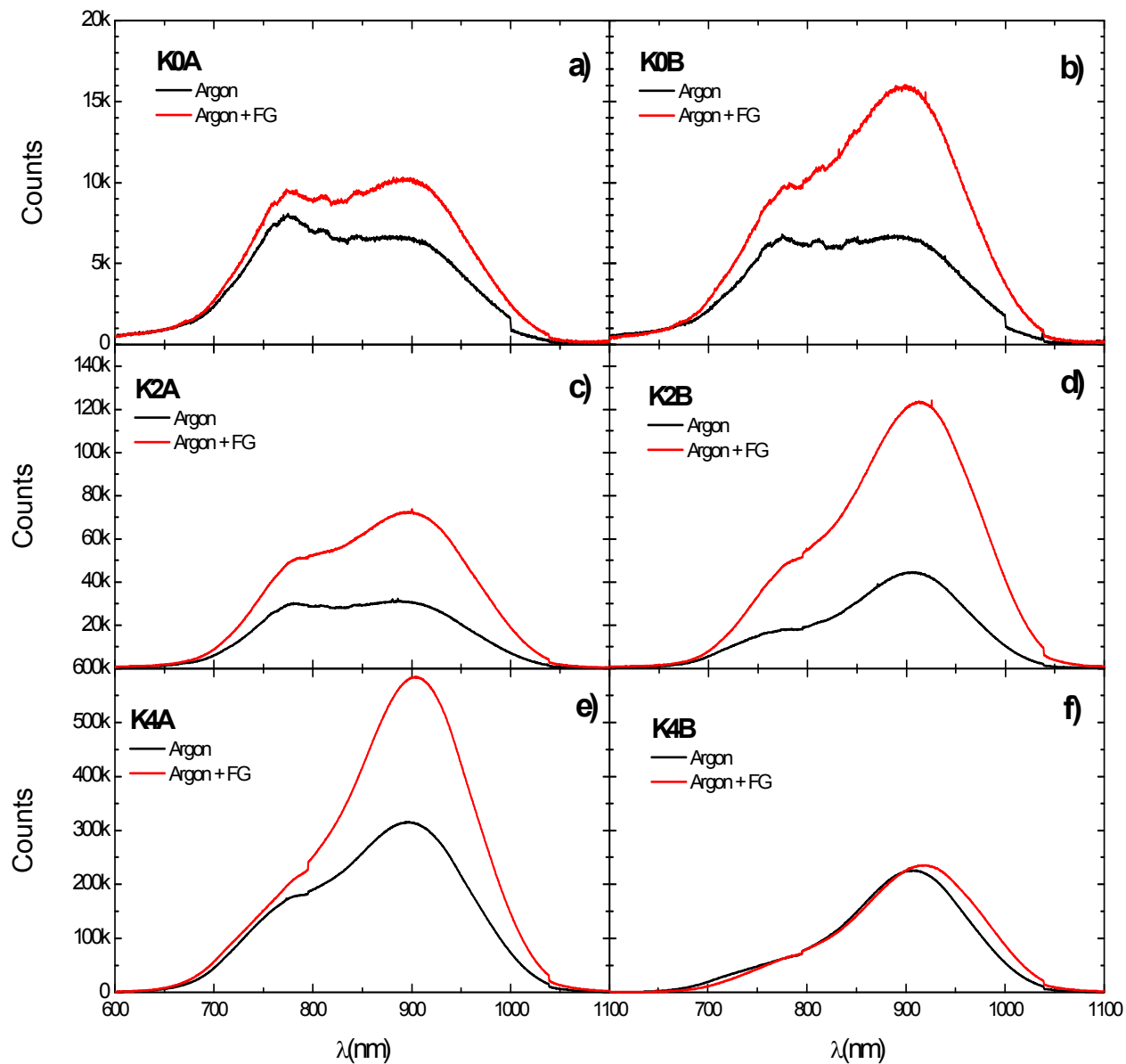


Figura 13: Espectros de fotoluminescência das amostras.

A potência utilizada para essas medidas foi de 1 mW e não foi utilizada a lente focalizadora pois se deseja um regime linear.

É sabido que diversos parâmetros influenciam na fotoluminescência da amostra [13]. Duas importantes características são o número de nanocristais assim como os seus tamanhos; também na interface entre isolante e nanocristal a presença de defeitos e impurezas podem favorecer transições não-radiativas, porém a forma do espectro está relacionada com o tamanho dos nanocristais. Fazendo uma analogia entre o poço quântico unidimensional de paredes infinitas, equação (2), podemos perceber que grãos maiores contribuirão para maiores comprimentos de onda e os pequenos para comprimentos de onda menores [3]. É importante notar que a escala de contagem muda a cada linha da Figura 13.

Nota-se que como as amostras K0A e K0B, que foram depositadas com 1% de oxigênio na câmara, tem um excesso de silício despropositado, isso faz que os nanocristais sejam muito grandes e portanto inativos radiativamente. A medida que o excesso de silício diminui, o número de nanocristais radiativos aumenta e a intensidade do espectro também. Uma diferença substancial aparece devido ao recozimento com *forming gas* para todas as amostras, mostrando que a passivação dos defeitos tem um papel essencial no mecanismo de fotoluminescência. A passivação faz com que transições não radiativas que dependem dos níveis dos defeitos não ocorram, favorecendo as transições radiativas.

As amostras com mais contagens de fotoluminescência são as mais interessantes, portanto, daqui em diante, se focará os estudos nas amostras que sofreram recozimentos posterior em FG.

A forma dos espectros sugere que há dois picos de emissão e portanto dois mecanismos responsáveis. Com a variância da potência podemos observar como a forma do espectro se comportará assim diferenciando e obtendo informações sobre os dois mecanismos. A resposta dos picos em função da potência é diferente, como nota-se na Figura 14.

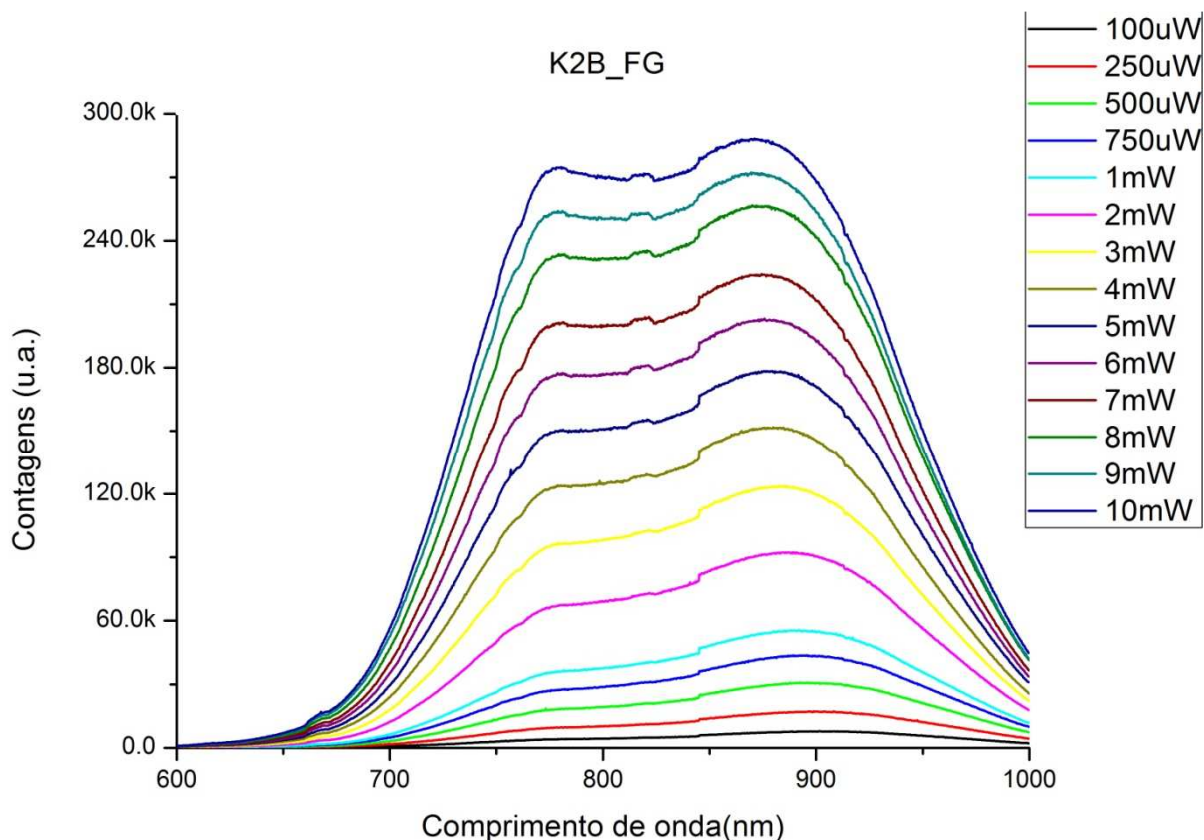


Figura 14: Espectros de fotoluminescência com potência variável de 100uW até 10 mW da amostra K2B_FG. O eixo vertical nos dá a contagem bruta de fótons incidentes na CCD, o eixo horizontal o comprimento de onda e a cor indica a potência em que o espectro foi obtido.

Observa-se uma descontinuidade nos espectros que se deve a uma limitação do coletor CCD, sem danos às análises.

Supomos que os dois mecanismos tem fotoluminescência com distribuições gaussianas independentes e ajustamos os espectros com a forma de duas gaussianas sobrepostas com a ajuda do programa Origin 8, como exemplifica a Figura 15. O melhor ajuste se dá através de duas gaussianas, apresentando o menor erro se comparado a ajustes com uma, três, etc. gaussianas. Os ajustes são muito precisos, tornando-os mais uma evidência de que há dois processos que dão origem aos espectros.

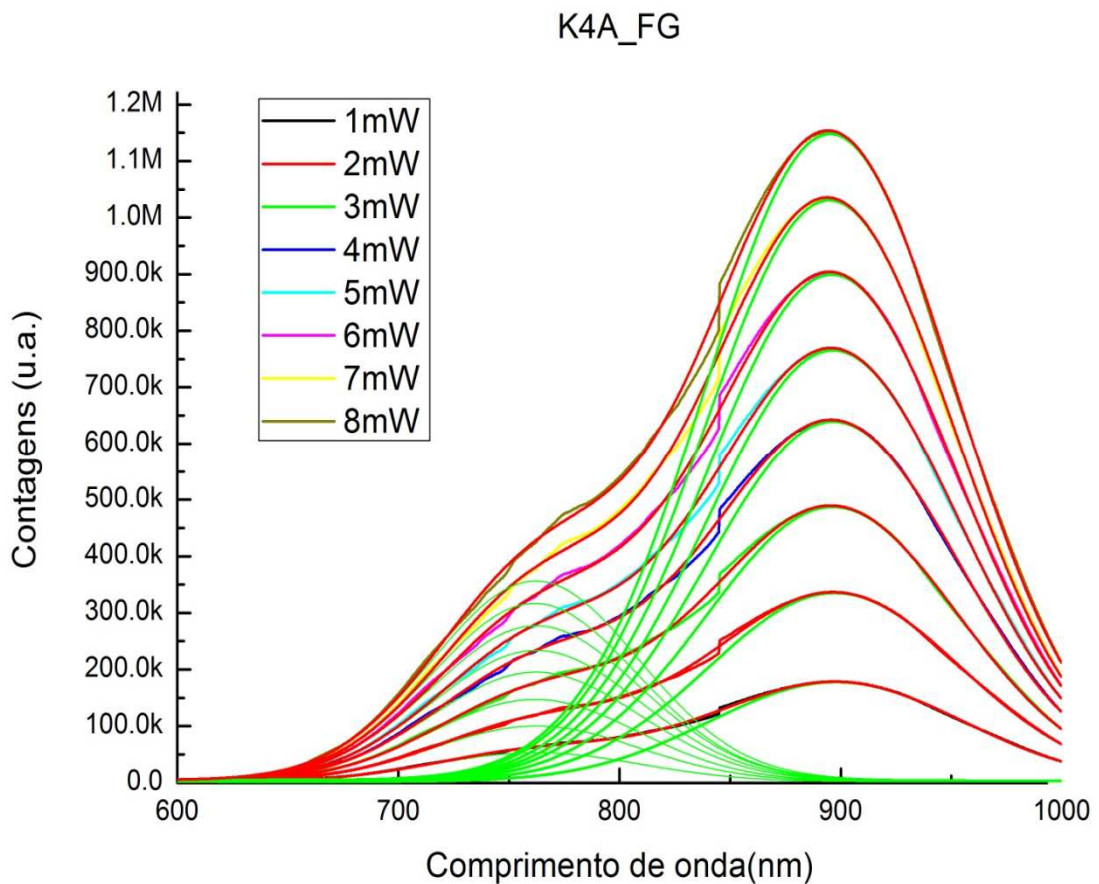


Figura 15: Ajuste de duas curvas gaussianas sob os espectros de fotoluminescência com potência variável de 1 mW até 8 mW da amostra K4A_FG. Em verde limão as gaussianas individuais e em vermelho a sobreposição das duas gaussianas.

Com isso é desejável o cálculo do tempo médio de vida de cada processo de emissão. Para isso supõe-se que as duas emissões são independentes e constituídas de um sistema quântico simples de dois níveis. Dessa forma as contagens do máximo de cada pico devem depender da potência incidente e supomos obedecer a:

$$C_{max}(P) = C_0 \left(1 - e^{-P/P_0}\right) \quad (3)$$

A fórmula satura em potência infinita, que significa fisicamente que metade da população sofreu inversão e está no estado excitado do sistema de dois níveis. Supomos que P_0 é proporcional ao inverso do tempo de vida, $P_0 \propto 1/\tau$, pela

análise dimensional, visto que $[P] = \frac{[Joules]}{[segundos]}$. Dessa forma ao computarmos num gráfico, como na Figura 16, a contagem máxima de cada pico em função da potência e ajustarmos os pontos com uma curva com a forma da equação (3) obteremos C_0 , que não é de interesse, e P_0 . Finalmente poderemos dividir o P_0 do pico da direita pelo P_0 do pico da esquerda e dessa forma comparar o tempo de vida dos dois mecanismos.

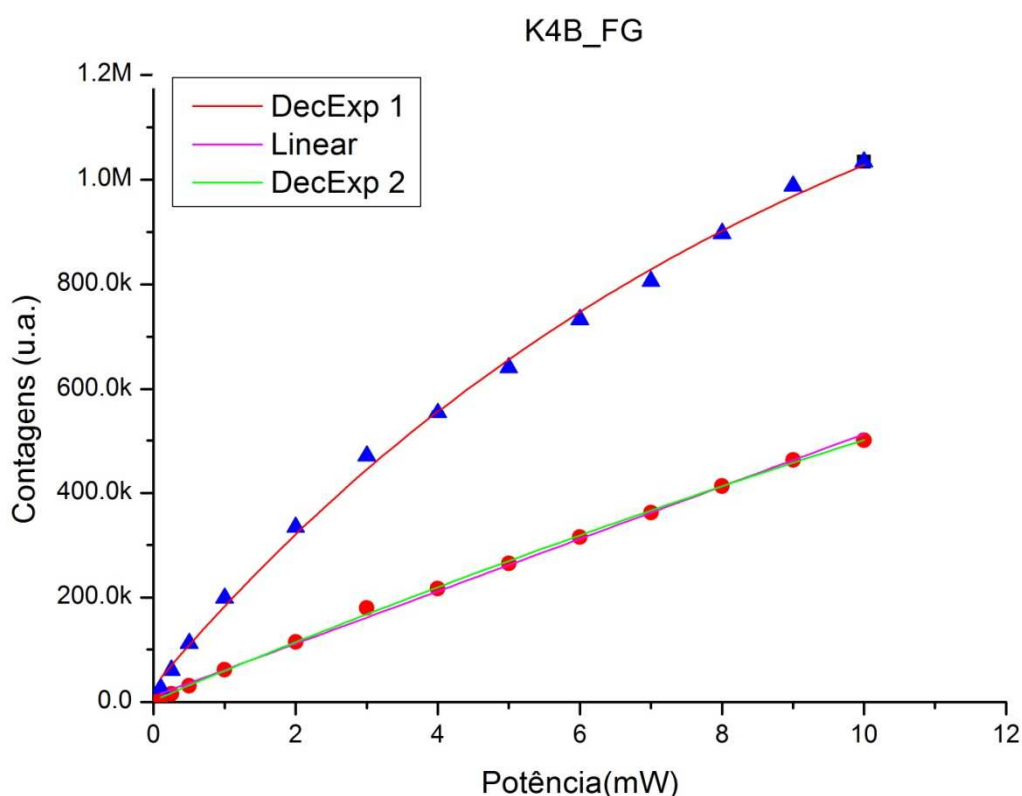


Figura 16: Contagens do máximo do pico da direita e da esquerda em azul e vermelho, respectivamente, da amostra K4B_FG.

Pela Figura 16 o pico da esquerda ainda está no regime linear do comportamento exponencial, assim o ajuste linear e o ajuste exponencial, em magenta e verde limão respectivamente, praticamente se sobrepõe. Vale notar que o ajuste exponencial no pico da esquerda tem um erro menor do que o ajuste linear. O pico da direita já se aproxima da saturação e nas imediações de 10 mW já se comporta de forma totalmente não linear. Esse comportamento é unânime em todas amostras.

A Tabela 3 nos informa a razão τ_d/τ_e , tempo de vida do mecanismo do pico da direita pelo tempo de vida do mecanismo do pico da esquerda. Nota-se que esse valor fica em torno 3, sugerindo que é uma tendência para todas amostras e portanto não depende dos parâmetros variáveis como temperatura de recozimento e estequiometria do óxido. Mais especificamente temos $\langle \tau_d/\tau_e \rangle = 3,2225$ e desvio padrão $\sigma_{d/\mu} = 1,7012$.

	K0A_FG	K0B_FG	K2A_FG	K2B_FG	K4A_FG	K4B_FG
τ_d/τ_e	2,5725	6,2649	2,9575	2,5863	1,2109	3,7428

Tabela 3: Razão do tempo de vida dos picos para todas amostras tratadas com *forming gas*.

6. Conclusões e trabalhos futuros

No trabalho obtivemos uma elucidação das discussões presentes na literatura que trata de atribuir a fotoluminescência a apenas um mecanismo ou colocar em dúvida a existência de dois mecanismos, pois há claramente uma distinção entre dois mecanismos com tempos de vida, resposta a excitação e forma de espectro diferentes. Cada mecanismo independentemente apresenta um espectro de fotoluminescência com distribuição gaussiana que se sobrepõe na coleta. A passivação dos defeitos por recozimento aumenta o espectro de luminescência para ambos os mecanismos e não altera a sua resposta à potência, pois o pico da esquerda apresentou resposta linear em todas amostras. A razão dos tempos de vida não depende da temperatura de recozimentos assim como não depende da estequiometria do óxido.

Em trabalhos futuros poderão se variar outros parâmetros, como tempo de recozimento e espessura do filme, para observar se a razão dos tempos de vida se altera. Com um laser mais potente poderá se observar a resposta não linear do pico da esquerda assim como a saturação completa do pico da direita, para corroboração do modelo. O modelo de comparação de tempos de vida poderá ser utilizado em outras amostras fotoluminescentes, como nanocristais imersos em nitreto de silício etc. Uma produção maior em número e em controle de qualidade poderia ser utilizada para corroborar melhor o modelo, e possivelmente para que uma tecnologia de medida de tempo baseada nesse modelo venha a ser construída.

Referências Bibliográficas

- [1] INOKUMA, T., WAKAYAMA, Y., MURAMOTO, T., AOKI, R., KURAMATA, Y., HASEGAWA, S. Optical properties of Si cluster and Si nanocrystallites in high-temperature annealed SiO_x films. *Journal of Applied Physics*, v. 83, p. 2228-2234, 1998.
- [2] CULLIS, A. G., CANHAM, L. T., CALLCOT, P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon. *Journal of Applied Physics*, v. 82, p. 909-966, 1997.
- [3] IACONA, F., FRANZÒ, G., SPINELLA, C. Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, v. 87, p. 1295-1303, 2000.
- [4] VINCIGUERRA, V., FRANZÒ, G., PRIOLO, F. Quantum confinement and recombination dynamics in silicon nanocrystals embedded in Si/SiO₂ superlattices. *Journal of Applied Physics*, v. 87, p. 8165-8173, 2000.
- [5] MIN, K. S., SHCHEGLOV, K. V., YANG, C. M., ATWATER, H. A. Defect-related versus excitonic visible light emission from ion beam synthesized Si nanocrystals in SiO₂. *Applied Physics Letters*, v. 69, p. 2033-2035, 1996.
- [6] VAN VLIET. Mechanical Behavior of Materials. Disponível em: "http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-22-mechanical-behavior-of-materials-spring-2008/projects/iii_v_2/". Acesso em: 20 de mar. 2012.
- [7] SIAS, U. Estudo da Temperatura de Implantação na Fotoluminescência de Nanocristais de Silício. UFRGS, 2006.
- [8] SZE, S. M., NG, K. K. *Physics of Semiconductor Devices*. New Jersey: Wiley Interscience, 2007.
- [9] AVERBOUKH, B., HUBER, R., CHEAH, W., SHEN, Y. R., QIN, G. G., MA, Z. C., ZONG, W. H. Luminescence studies of a Si/SiO_x superlattice. *Journal of Applied Physics*, v.92, p. 3564-3568, 2002.
- [10] GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*. Upper Saddle River: Pearson Printice Hall, 2005. 467p.
- [11] 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. *Applied Physics Letters*, v. 80, p. 1637-1639, 2002.

[12] REINHARD, K. A., KERN, W. *Silicon Wafer Cleaning Technology*. Norwich: William Andrew Inc., 2008.

[13] PAVESI, L., DAL NEGRO, L., MAZZOLENI, C., FRANZÒ, G., PRIOLO, F. Optical gain in silicon nanocrystals *Nature*, v. 408, pag 400-404, 2000.