

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

LUIS JOSÉ BORRERO GONZÁLEZ

Éxcitons em nanocristais de silício

São Carlos

2010

LUIS JOSÉ BORRERO GONZÁLEZ

Éxcitons em nanocristais de silício

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães

Versão Corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2010

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação – SBI/IFSC/USP

Borrero González, Luis José.

Éxcitons em nanocristais de silício / Luis José Borrero González; orientador: Francisco Eduardo Gontijo Guimarães – versão corrigida. São Carlos, 2010.

167 p.

Tese (Doutorado em Ciências – Área de concentração Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Éxcitons. 2. Nanocristais de silício. 3. Propriedades ópticas. 4. Fotoluminescência. I. Título.

*Aos meus pais, à minha família inteira
e à minha noiva Yulmaris Zambrano*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, irmãos, e a toda minha família que, com muito, carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida atingida a 4.378 km de distância longe de casa, em Caracas, Venezuela.

À minha noiva Yulmaris Zambrano que com amor e paciência infinita tem me esperado por muito tempo desde tão longe.

Ao Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães pela paciência na orientação e incentivo, amizade e confiança nestes últimos três anos e meio que tornaram possível a conclusão desta tese.

Ao Prof. Dr. David Comedi, pela grande colaboração, apoio e participação ativa neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes, pela ajuda nas medidas resolvidas no tempo.

Ao Dr. Marcello Rubens Barsi Andreeta, pela ajuda nas medidas Raman.

Ao Prof. Dr. Tomaz Catunda, pela recepção quando cheguei a São Carlos e pela paciência no meu primeiro ano no IFSC.

Aos ex-colegas do IFSC, Edson, Giovanni, Leonardo, pela grande e bonita amizade e pelas interessantes discussões nas horas do café.

Aos colegas do IFSC, Angelo, Mike, Danilo, Nirton, Tsutae, Haroldo, Regina pelo incentivo e pelo apoio constante.

Ao Prof. Dr. Arístides Marcano, pelo incentivo para fazer o doutorado no Brasil.

Ao Renato Antonio Cruz, pela valiosa ajuda muito antes de eu chegar ao Brasil, trocando emails.

Às funcionárias da biblioteca e da seção de pós-graduação do IFSC pelo sempre atencioso e simpático atendimento.

Aos meus amigos da comunidade estrangeira em São Carlos, Yovana, Kelly, Andrés (mexicano), Pilar. Obrigado vocês pelo convívio na alegria e na tristeza.

Ao CNPq-TWAS pelo apoio financeiro.

À todos, que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma na realização deste trabalho.

À todos que de alguma forma passaram pela minha vida e contribuíram para a construção de quem sou hoje.

Muito obrigado!

RESUMO

BORRERO GONZÁLEZ, L. J. **Éxcitons em nanocristais de silício**. 2010. 167 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

As propriedades ópticas de nanocristais de silício (Si-ncs) têm sido extensivamente estudadas após a primeira demonstração em 1990 de fotoluminescência altamente eficiente em silício poroso. Apesar dos progressos no entendimento da natureza da alta eficiência da luminescência dos Si-ncs e da enorme versatilidade para aplicações optoeletrônicas, este campo ainda é um tema de controvérsia devido à complexidade destes materiais. Além disso, as condições de preparação ainda afetam as propriedades de emissão destes materiais que são de fundamental importância para as aplicações tecnológicas. O presente trabalho teve como objetivo o estudo das propriedades ópticas dos Si-ncs e entender os processos fotofísicos envolvidos na recombinação radiativa de éxcitons altamente confinados nesse sistema. Si-ncs embebidos em matriz amorfa de SiO₂ foram preparados a partir de filmes de óxido de silício Si_yO_{1-y} subestequiométricos ($y \geq 1/3$) depositados em substratos de quartzo utilizando um sistema de deposição CVD na fase estimulada por plasma (*electron cyclotron resonance-plasma enhanced chemical vapor deposition* ou ECR-PECVD). Esta técnica oferece boa passivação e estabilidade interfacial Si/SiO₂. O tratamento térmico a altas temperaturas ($900 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_a \leq 1100 \text{ }^\circ\text{C}$) promove a precipitação do silício dentro da matriz, favorecendo um processo de nucleação e crescimento dos Si-ncs. Foram realizados tratamentos térmicos nos filmes sob atmosferas de Argônio (Ar) ou (Ar+5%H₂) por duas horas. As distintas atmosferas promoveram a passivação de defeitos superficiais, principalmente de ligações pendentes pelo Hidrogênio. As propriedades associadas diretamente à fabricação, tais como estrutura cristalina, morfologia, tamanho e química da superfície dos Si-ncs foram correlacionadas com os processos de emissão envolvendo éxcitons. A caracterização estrutural foi realizada por Raio-x (XRD), Microscopia de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), Retroespalhamento de Rutherford e Espectroscopia Raman. As medidas ópticas foram basicamente Absorção, Excitação Seletiva, Fotoluminescência CW (PL) e Fotoluminescência Resolvida no Tempo. Os resultados da caracterização indicaram que efeitos de confinamento quântico e de estados de superfície dominam o processo de recombinação no Si-nc/SiO₂. Em

conclusão, os resultados obtidos neste trabalho mostram uma interessante e uma nova correlação entre as condições de fabricação da amostra e os processos de recombinação de éxcitons em Si-nc/SiO₂. Todos estes resultados desafiam modelos anteriores propostos para explicar as propriedades ópticas do sistema de Si-nc/SiO₂ e prevê ajudar na futura aplicação tecnológica dos mesmos.

Palavras-chave: Éxcitons. Nanocristais de silício. Propriedades ópticas. Fotoluminescência.

ABSTRACT

BORRERO GONZÁLEZ, L. J. **Excitons in Silicon nanocrystals**. 2010. 167 p. Tese (Doutorado em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

The optical properties of silicon nanocrystals (Si-nc) have been extensively studied after the first demonstration in 1990 of highly efficient photoluminescence in porous silicon. Despite progress in understanding the nature of high luminescence efficiency of Si-ncs and their versatility for optoelectronic applications, this field is still a subject of controversy due to its complexity. Furthermore, the preparation conditions still affect the emission properties of these materials that are of fundamental importance for technological applications. This work aimed to study the optical properties of Si-ncs and to understand the photophysical processes involved in the radiative recombination of excitons strongly confined in this system. Si-ncs embedded in amorphous SiO₂ were prepared from silicon oxide films of substoichiometric Si_yO_{1-y} ($y \geq 1/3$) deposited on quartz substrates using a CVD deposition system in phase stimulated by plasma (electron cyclotron resonance-plasma enhanced chemical vapor deposition ou ECR-PECVD). This technique provides good passivation and Si/SiO₂ interfacial stability. The thermal treatment at high temperatures ($900 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_a \leq 1100 \text{ }^\circ\text{C}$) promotes the precipitation of silicon within the matrix, favoring a process of nucleation and growth of Si-ncs. The thermal treatments were performed in the films under Argon atmosphere (Ar) or (Ar+5%H₂) for two hours. The use of different atmospheres allowed the understand of the passivation process of surface defects, particularly of dangling bonds by Hydrogen. The properties directly related to fabrication such as crystalline structure, morphology, size and surface chemistry of Si-ncs were correlated with emission processes involving excitons. The structural characterization was performed by X-Ray Diffraction (XRD), High resolution transmission electron microscopy (HRTEM), Rutherford Backscattering and Raman spectroscopy. The optical measurements were basically Absorption, Selective excitation, CW photoluminescence (PL) and Time Resolved Photoluminescence. The characterization results indicate that both quantum confinement and surface states effects dominate the recombination process in Si-ncs/SiO₂. In conclusion, the results obtained in this work show an interesting and a novel correlation between the sample

fabrication conditions and the exciton recombination process in Si-ncs/SiO₂. All these results challenges previous models proposed to explain the optical properties of Si-nc systems and are expected to help further technological applications of this system.

Keywords: Excitons; Silicon nanoclusters; Optical properties; Photoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Aumento do numero de publicações relacionadas com nanocristais semicondutores e nanocristais de Si desde o ano 1991 até 2009 (Fonte, ISI; palavras chaves: nanocristais, semicondutores, nanocristais de silício; data da pesquisa 24 de julho de 2010).	24
Figura 2 -	Mecanismos de recombinação em nanocristais de silício.	26
Figura 3 -	Simulação da estrutura do Si-ncI usando 32 átomos de silício (~1 nm de diâmetro) para (a) Si-ncI cristalino embebido em matriz de β -cristobalato, (b) Si-ncI amorfo embebido em matriz amorfa de SiO ₂ . Figura adaptada de Guerra <i>et. al.</i> ⁷⁹	28
Figura 4 -	(a) Representação simplificada da função de onda eletrônica em silício poroso cristalino (poço de tamanho D e potencial infinito). As funções de onda são funções de onda de Bloch. Os níveis de energia aumentam com o inverso da espessura do poço. (b) localização da função de onda eletrônica devida à desordem em silício poroso amorfo. Enquanto o pacote de ondas é menor (da ordem de 0,8 nm) do que o tamanho D (3-50 nm) das partículas, os níveis de energia são independentes do tamanho D da microestrutura. Figura adaptada de Solomon <i>et. al.</i> ⁸⁰	30
Figura 5 -	Estrutura de bandas do silício no volume. Transições fundamentais: (1) transição indireta ou $\Gamma_{25'}-\Delta_{1,C} = 1,12$ eV, (2) primeira transição direta $\Gamma_{25'}-\Gamma_{1,5} = 3,4$ eV e (3) segunda transição direta $\Gamma_{25'}-\Gamma_2 = 4,2$ eV. Figura adaptada de Fauchet <i>et. al.</i> ⁸⁶	31
Figura 6 -	Níveis de energia do Si-nc para nanocristais com diferentes números de átomos de silício (diferentes tamanhos). As linhas verticais indicam as transições HOMO-LUMO e os números associados são as respectivas forças de oscilador. Figura adaptada de Ramos <i>et. al.</i> ⁸⁸	32
Figura 7 -	(a) Esquema ilustrativo de um par elétron-buraco ligado ou éxciton e (b) seus respectivos níveis excitônicos.	34
Figura 8 -	Comparação das funções de onda eletrônicas no espaço real quando os elétrons estão localizados em estado de defeito de superfície (a) e após a passivação do defeito (b). Quando o nc é irradiado com luz de alta energia, o defeito aparece de novo. Figura adaptada de Godefroo <i>et. al.</i> ⁹⁸	36
Figura 9 -	Estados eletrônicos em Si-ncs como função do tamanho do nanocristal e da influência de estados localizados na superfície relacionados com Oxigênio. Círculos e quadrados representam os estados eletrônicos do elétron e a lacuna livres, cruzeiros e triângulos são os estados eletrônicos do elétron e o buraco localizado num átomo de silício que possui uma ligação Si=O. Figura adaptada de Wolkin <i>et. al.</i> ⁴²	37
Figura 10 -	Nuvens eletrônicas dos orbitais HOMO-LUMO para um Si-nc passivado completamente com Hidrogênio (a) Si ₃₅ H ₃₆ e com um átomo de oxigênio na superfície (b) Si ₃₅ H ₃₄ O. Densidade de estados eletrônica para (c) Si ₃₅ H ₃₆ (d) Si ₃₅ H ₃₄ O. (e) Energia das transições ópticas em função do número de átomos de Si para diferentes ligações sem oxigênio, uma ligação Si-O-Si e uma ligação Si=O na superfície, círculos, quadrados e triângulos, respectivamente. (f) Energia das transições ópticas em função do número de ligações Si=O na superfície para nanocristais de distintos tamanhos contendo 10, 14 e 35 átomos de Si, círculos, quadrados e triângulos, respectivamente. Figuras (a)-(d) adaptadas de Puzder <i>et. al.</i> ⁹⁹ Figuras (e)-(f) adaptadas de Ossicini <i>et. al.</i> ¹⁰²	38
Figura 11 -	Gráficos de Tauc para a determinação da energia da lacuna de energia (a) indireta e (b) direta. α é o coeficiente de absorção, E é a energia do fóton e E _p a energia do fônon necessário para a absorção óptica.	40
Figura 12 -	Diagrama de energia do silício. As setas indicam os diferentes caminhos de recombinação para um elétron excitado. Setas pretas: absorção indireta. Setas vermelhas: recombinação radiativa indireta assistida por fônon. Seta azul: recombinação não radiativa. Setas verdes: recombinação Auger. Setas laranjas: mecanismo de absorção de portadores livres. Figura adaptada de Dalosso <i>et. al.</i> ¹¹³	42
Figura 13 -	Modelo esquemático dos mecanismos de recombinação radiativa em Si-ncs. (a) Recombinação a partir de estados confinados dentro do núcleo, (b) recombinação mediada por estados de superfície. Figura adaptada de Dohnalová <i>et. al.</i> ¹¹⁴	43
Figura 14 -	Dependência da taxa radiativa com a energia de confinamento. Os símbolos coloridos são os resultados de Sykora <i>et. al.</i> ²⁹ . Os quadrados pretos são as transições quase-diretas	

	medidas por Kovalev ¹¹⁸ . A linha preta é a dependência teórica para transições assistidas por fônons calculadas por Hybertsen ³⁰ . A linha vermelha é o ajuste feito com uma exponencial $exp(EcE0)$, $E0 = 115$ meV.	45
Figura 15 -	Espectros de emissão de Si-ncs. Ncs sem defeitos ou interações (espectro azul), Ncs com concentração de defeitos 2×10^{17} , 5×10^{17} , 1×10^{18} , 5×10^{18} , espectros (verde, amarelo, laranja, vermelho e marrom), respectivamente. Figura adaptada de Lockwood <i>et. al.</i> ¹²⁰	46
Figura 16	Dependência da intensidade da PL com a fluência de excitação. Para baixas fluências, a dependência é linear (1 éxciton/Nc) e para altas fluências um fenômeno de saturação acontece devido ao fenômeno Auger. A linha vermelha é o comportamento dado pela equação 7 e a linha tracejada é dada pela equação 8. A curva azul é o tempo de geração de um éxciton. A linha pontilhada divide os dois regimes.	48
Figura 17 -	Estrutura fina do éxciton. Os estados singleto e tripleto estão separados por uma energia Δ . São esquematizados os processos de recombinação no modelo excitônico de dois níveis.	50
Figura 18 -	Deposição dos filmes de oxido de silício enriquecido com silício e formação dos nanoclusters de silício através do tratamento térmico.	56
Figura 19 -	Diagrama ilustrativo do sistema de PL (cw).	59
Figura 20 -	Diagrama ilustrativo do sistema de PLE.	60
Figura 21 -	Diagrama ilustrativo do sistema de PL resolvido no tempo.	61
Figura 22 -	Imagem HRTEM da amostra com fração de silício $y = 0,39$ tratada a 1000 °C sob atmosfera de Ar.	63
Figura 23 -	Difratograma de raios X para amostras com conteúdo de silício $y = 0,42$ tratadas a diferentes temperaturas por 2 h e crescidas pela técnica ICP-ECVD. A banda larga da fase a-SiO ₂ está situada na região entre $21,2$ ° e $23,4$ °. A linha localizada em $28,4$ ° indica a posição esperada para o pico de Bragg Si(111). Adaptado de Comedi <i>et. al.</i> ⁶³	64
Figura 24 -	(a) Varredura em profundidade realizada na amostra com fração de Si $y = 0,39$, Ar+5%H ₂ , 1100 °C. A espessura do filme é $\sim 1,8$ μ m. (b) espectros Raman nas três regiões diferentes mostradas em (a). O espectro do silício no volume (c-Si) esta incluso para comparação.	66
Figura 25 -	(a) Espectros Raman para as amostras com fração de silício $y=0,42$ tratadas a 900 , 1000 e 1100 °C (triângulo, quadrado e círculo, respectivamente) sob atmosferas de Ar (símbolos cheios), e Ar+5%H ₂ (símbolos vazios). (b) espectros Raman para as amostras com fração de silício $y=0,36$; $0,42$ tratadas a 1100 °C sob atmosfera de Ar. O espectro Raman do cristal de silício está incluso em ambos gráficos. As linhas sólidas vermelhas correspondem ao ajuste com múltiplas Gaussianas.	67
Figura 26 -	Dependência do deslocamento Raman e a largura da banda da parte amorfa (fônon a-TO) para as amostras com fração nominal de Si $y = 0,42$ tratadas a diferentes temperaturas T_a sob atmosfera de Ar+5%H ₂ . As linhas são um guia para os olhos.	68
Figura 27 -	Dependência da largura e do deslocamento Raman da banda da parte amorfa (fônon a-TO) em função da fração de Si para as amostras tratadas a 1100 °C sob atmosfera de Ar. As linhas são uma guia para os olhos.	69
Figura 28 -	Curvas Tauc para o cálculo das energias do canto da borda de absorção indireta $(\alpha E)^{1/2}$ vs. E, onde E é a energia do fóton para as amostras com diferentes frações nominais de Si e tratadas a distintas temperaturas sob atmosfera de Ar+5%H ₂ . As curvas Tauc para as amostras não tratadas termicamente e do Si no volume estão inclusas no gráfico.	72
Figura 29 -	Curvas Tauc para o cálculo das energias do canto da borda de absorção direta $(\alpha E)^2$ vs. E, onde E é a energia do fóton para as amostras com diferentes frações nominais de Si e tratadas a distintas temperaturas sob atmosfera de Ar+5%H ₂ . Os espectros do Si no volume indicando a transição direta com energia de $3,44$ eV estão inclusos nos gráficos. As curvas Tauc para as amostras não tratadas termicamente (não evidenciados por efeito de escala) e do Si no volume estão inclusas nos gráficos.	74
Figura 30 -	Curvas Tauc para o cálculo das energias do canto da borda de absorção das transições indiretas para as amostras com fração de Si $y=0,39$ tratadas a distintas temperaturas sob atmosfera de Ar+5%H ₂ . As curvas Tauc para as amostra não tratada termicamente e do Si no volume estão inclusas no gráfico.	75
Figura 31 -	Curvas Tauc para o cálculo das energias do canto da borda de absorção das transições indiretas para as amostras com fração de silício $y=0,39$ tratadas a distintas temperaturas sob atmosfera de Ar+5%H ₂ . As curvas Tauc para a amostra não tratada termicamente e do Si no volume estão inclusas no gráfico.	76
Figura 32 -	Energias do canto da borda de absorção das transições diretas e indiretas em função da fração nominal de silício para distintas temperaturas sob atmosfera de Ar+5%H ₂ . As linhas	

	pontilhadas indicam as transições indiretas $\Gamma_{2,5'} - \Delta_{1,C} = 1,12$ eV e as transições diretas $\Gamma_{2,5'} - \Gamma_{1,5} = 3,4$ eV, $\Gamma_{2,5'} - \Gamma_{2'}$ = 4,2 eV do Si no volume.	77
Figura 33 -	Espectros normalizados de PL a temperatura ambiente de filmes de $\text{Si}_y\text{O}_{1-y}$ crescidos por ECR-PECVD, depositados sobre diferentes substratos e tratados a distintas temperaturas sob atmosferas de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. O comprimento de onda de excitação foi $\lambda_{\text{exc}} = 442$ nm (2,8 eV). A seta indica a energia da transição $\Gamma_{2,5'} - \Delta_{1,C} = 1,12$ eV para Si-volume. (a) Espectros de PL de filmes de $\text{Si}_y\text{O}_{1-y}$ com frações de Si $y = 0,36; 0,39; 0,42$ depositados sob substratos de quartzo tratados a 1100 °C por 2h. (b) Espectros de PL de filmes de $\text{Si}_y\text{O}_{1-y}$ com frações de Si $y = 0,34; 0,36; 0,40$ depositados sob substratos de Si tratados a 1200 °C por 2h.	79
Figura 34 -	(a) Posição do pico da PL em função da temperatura de tratamento térmico para os filmes de $\text{Si}_y\text{O}_{1-y}$ com varias frações de Si tratadas sob distintas atmosferas. (b) Integral da PL em função da temperatura de tratamento térmico dos espectros de emissão dos filmes em (a).	81
Figura 35 -	Espectros normalizados de PL à temperatura ambiente de filmes de $\text{Si}_y\text{O}_{1-y}$ crescidos por ECR-PECVD, depositados sobre substratos de quartzo e tratados a 1100 °C sob atmosferas de Ar (linha continua) e $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ (linha pontilhada) para frações de Si (a) $y = 0,39$ e (b) $y = 0,42$. (c) Simulação do deslocamento da emissão. O detalhe em (c) apresenta a eficiência da PL em função da energia (adaptada de Ledoux <i>et. al.</i> ¹⁹²).	84
Figura 36 -	Comparação entre as energias de lacuna indireta (quadrados cheios) e da emissão (estrelas e triângulos cheios) de Si-ncs estudados neste trabalho. A comparação também é feita com a literatura para emissão (circulo, quadrado, losango e triângulos vazios) de Si-ncs e Si poroso ^{42, 193-197} e asteriscos e cruces de Si-ncs coloidais ^{171, 198} . Os valores teóricos calculados pelo Delerue <i>et. al.</i> ¹¹⁹ , Hill <i>et. al.</i> ³³ , Wolkin <i>et. al.</i> ⁴² , Puzder <i>et. al.</i> ⁹⁹ e o esperado segundo a teoria de massa efetiva (EMA) para os casos de poço ⁴⁸ e do ponto ⁹³ quântico (na aproximação até o segundo termo na equação 4) estão mostrados para fins de comparação.	86
Figura 37 -	Espectros de PL, excitação, e absorção indireta em função da energia para a amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a 1100 °C sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. A energia de lacuna estimada com a PLE é de 1,59 eV e a energia de lacuna estimada com o método de Tauc é de 2,63 eV. O detalhe apresenta o mecanismo de transferência do éxciton para os estados de superfície.	88
Figura 38 -	(a) Espectros de PL para várias temperaturas para a amostra com fração de Si $y = 0,40$ tratada a 1200 °C sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ e depositada sob substrato de silício. O comprimento de onda de excitação foi $\lambda_{\text{exc}} = 442$ nm. A densidade de potencia de excitação foi $0,849$ W/cm ² . (b) Integral da PL em função da temperatura para a amostra em (a). O detalhe em (b) ilustra o modelo excitônico de dois níveis.	90
Figura 39 -	Intensidade da PL em função da temperatura para varias energias de detecção para a amostra com fração de Si $y = 0,40$ tratada a 1200 °C sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ depositada sob substrato de Si.	92
Figura 40 -	(a) Intensidade da PL em função do inverso da temperatura para varias energias de detecção para a amostra com fração de Si $y = 0,40$ tratada a 1200 °C depositada sob substrato de Si. As energias de detecção estão indicadas com setas na Figura 38(a). (b) valores das energias de troca estimadas em (a) em função da energia de detecção. A linha em (b) é uma guia para os olhos.	93
Figura 41 -	(a) Espectros simulados de PL para varias temperaturas. (b) Energia de pico da PL como função da temperatura a partir dos gráficos em (a). A linha preta é o comportamento esperado dão pela equação 18. (c) Dependência da intensidade da PL simulada com a temperatura para varias energias de emissão em (a). (d) Energias de ativação térmica simulada e experimental, círculos abertos e fechados, respectivamente. As linhas em (d) são uma guia para os olhos.	94
Figura 42-	Espectros normalizados de PL para varias potências de excitação para a amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a 1100 °C sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. (a) 300 K, (b) 60 K, (c) 4 K. O comprimento de onda de excitação foi $\lambda_{\text{exc}} = 442$ nm.	97
Figura 43 -	(a) Dependência da integral da PL com a potencia de excitação para a amostra com fração de Si $y = 0,36$ tratada à 1100 °C sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. Foram consideradas as temperaturas de 4, 60 e 300 K. (b) dependência de intensidade da PL com a potência de excitação para a amostra em (a) para distintas energias de detecção. As linhas vermelhas correspondem ao ajuste pela equação 7.	98
Figura 44 -	(a) Secção de choque em função da energia de emissão (círculos pretos) para a amostra com fração de Si $y = 0,36$ tratada a 1100 °C sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$, e força de oscilador	

(quadrados vermelhos) para a amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. A figura exhibe para comparação os dados da seção de choque obtidas por medidas de excitação da PL para energias de excitação $2,41$ e $3,53\text{ eV}$ (de Kovalev⁸⁵) e por medidas de intensidade versus potência do laser de Garcia *et. al.*¹³⁴, além dos valores da força de oscilador medida no presente trabalho através de medidas da PL resolvida no tempo. (b) Tempos de vida radiativos (símbolos azuis) obtidos pelos ajustes com a equação 7 para temperaturas $4, 60, 300\text{ K}$ para amostras com distintas frações de silício e tratadas a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. Neste gráfico também são mostrados os valores correspondentes da fluência crítica ($1/\sigma\tau_{rad}$), símbolos vermelhos. A energia de detecção foi de $E_{det} = 1,55\text{ eV}$.

- Figura 45 - Intensidade da PL em função da fluência de excitação para a amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. (a) 4 K , (b) 60 K , (c) 300 K para várias energias de detecção. As setas indicam a fluência crítica para a passagem do regime linear para o regime sublinear.99
- Figura 46 - Comparação entre valores de n obtidos pelos ajustes lineares para os dois regimes $\Phi < \Phi_c$ e $\Phi > \Phi_c$ para a amostra com fração de Si $y=0,39$ tratada à $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$102
- Figura 47 - Integral da PL como função da potência de excitação para a amostra com fração de Si $y = 0,36$ tratada a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. Foram consideradas várias temperaturas. No detalhe, a integral da PL em função da temperatura para fluências $1,32 \times 10^{16}\text{ s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ e $4,35 \times 10^{18}\text{ s}^{-1}\text{cm}^{-2}$103
- Figura 48 - a) Curvas de decaimento da PL a temperatura ambiente para distintas energias de detecção para a amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. O comprimento de onda de excitação foi $\lambda_{exc} = 531\text{ nm}$. O detalhe na figura é o espectro de PL cw excitado com $\lambda_{exc} = 442\text{ nm}$ e as setas indicam as energias estudadas. As linhas vermelhas representam o ajuste com função exponencial estirada, Equação 15. (b) Dependência espectral da taxa de recombinação da PL ($1/\tau$) para a amostra em (a). A linha vermelha representa o ajuste linear usando a relação $1/\tau = A\exp(E/E_0)$, com $E_0 = 0,22\text{ eV}$. Para fins de comparação, está incluída no gráfico a taxa de recombinação radiativa teórica (linha preta) calculada por Delerue *et. al.*⁵¹ com $A = 20,55\text{ s}^{-1}$ e $E_0=0,31\text{ eV}$ e os resultados experimentais obtidos por Lüttjohann *et. al.*¹²⁵, Dunn *et. al.*¹⁴³, Vial *et. al.*²¹⁸, Kovalev *et. al.*¹⁶, Amans *et. al.*²¹², Huisken *et. al.*⁷¹, Kanemitsu *et. al.*¹³⁶, Kobitski *et. al.*¹⁴⁷, Pavese⁵² e Sykora *et. al.*²⁹104
- Figura 49 - Curvas de decaimento da PL para as amostras com distintas frações de Si (a) $y = 0,36$; (b) $y = 0,39$; (c) $y = 0,42$ tratadas a $900, 1000$ e $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (círculo, quadrado e triângulo, respectivamente) sob atmosfera de Ar (símbolos vermelhos) e $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ (símbolos pretos). O comprimento de onda de excitação foi $\lambda_{exc} = 532\text{ nm}$ e a energia de detecção foi $E_{det} = 1,476\text{ eV}$. O pulso do laser está incluído para fins de comparação.108
- Figura 50 - Dependência espectral das taxas da PL ($1/\tau$) medidas a 300 K para as amostras com fração de Si (a) $y = 0,36$; (b) $y = 0,39$; (c) $y = 0,42$; tratadas a ($900, 1000, 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ - triângulo, círculo e quadrado), respectivamente sob atmosferas de Ar (símbolo cheios) e $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ (símbolos vazios). As taxas radiativas teóricas calculadas por Delerue *et. al.*⁵¹ (linha contínua preta) e a estimada com os dados de Allan *et. al.*⁵⁰ (linha tracejada) para a-Si:nc:H estão incluídas para fins de comparação.....113
- Figura 51 - a) Valor médio das taxas de decaimento para energia de detecção $E_{det} = 1,63\text{ eV}$ em função da T_a para as amostras tratadas sob atmosfera de Ar (círculos cheios) e $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ (círculos vazios). Os valores das taxas radiativas teóricas calculadas por Allan *et. al.*⁵⁰ e por Delerue *et. al.*⁵¹ para a energia de detecção é $E_{det} = 1,63\text{ eV}$ são mostradas para fins de comparação (estrelas vermelhas). b) Energia característica em função de T_a para as amostras preparadas com frações de Si $y = 0,36, 0,39, 0,42$ (triângulo, círculo quadrado, respectivamente) sob atmosfera de Ar (símbolos cheios) e $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ (símbolos vazios). A linha sólida é um guia para os olhos.....115
- Figura 52 - Parâmetro não exponencial β obtido através dos ajustes com a função de exponencial estirada, equação 15 em função de T_a para amostras com diferentes frações nominais de Si tratadas sob distintas atmosferas. A linha tracejada vermelha é um guia para os olhos. O comprimento de onda de excitação é $\lambda_{exc} = 442\text{ nm}$. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.118
- Figura 53 - Curvas típicas de decaimento da PL para temperaturas entre $4\text{-}260\text{ K}$ para a amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. As linhas vermelhas

	são ajustes com a função de exponencial estirada, equação 15. O comprimento de onda de excitação foi $\lambda_{exc} = 532$ nm e a energia de detecção foi $E_{det} = 1,55$ eV.	120
Figura 54 -	(a) Taxas de decaimento da PL $1/\tau$ em função da temperatura para diferentes energias de emissão para a mesma amostra da Figura 53. (b) Intensidade integrada da emissão na mesma faixa de temperaturas para dois regimes de alta e baixa fluência de excitação CW. (c) Eficiência de emissão $\eta=1/(1+\tau_R/\tau_{NR})$ com a temperatura para as energias de emissão de 1,41 (linha contínua preta) e 1,72 eV (linha contínua vermelha).	121
Figura 55 -	(a) Taxas radiativas puras em função da temperatura para várias energias de emissão para a mostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a 1100 °C sob atmosfera de Ar+5% H_2 . As linhas vermelhas são os ajustes com o modelo excitônico de dois níveis, equação 14. (b) Dispersão da energia de troca para a mostra em (a). Estes valores foram estimados com os ajustes das taxas radiativas puras mostradas em (a) com a equação 14. Foram incluídos os resultados de Calcott <i>et. al.</i> ²²³ , Leaung <i>et. al.</i> ¹²² , Kovalev <i>et. al.</i> ⁸⁵ , Brongersma <i>et. al.</i> ⁷⁰ , Kobitski <i>et. al.</i> ¹⁴⁷ , Saar <i>et. al.</i> ⁹⁰ e Wang <i>et. al.</i> ²⁰⁶ para fins de comparação, estrela, pentágono, quadrado, círculo, diamante e triângulo, respectivamente. A linha vermelha é o ajuste dos resultados deste trabalho com a relação $\Delta \sim E - E_{gvolume}2,16$, com $E_{gvolume}=1,12$ eV. ²⁰⁶ A linha pontilhada indica o valor esperado para Si no volume $\Delta \sim 0,154$ meV. ⁸⁵	125
Figura 56 -	Taxas radiativas $\Gamma_{S,R}$ e $\Gamma_{T,R}$ do estado singleto e tripleto respectivamente para a amostra na Figura 55 (a). No detalhe mostra-se o quociente $\Gamma_{S,R}/\Gamma_{T,R}$. (d) Força de oscilador para a amostra em (a).	128
Figura 57 -	Comparação de parâmetros dinâmicos entre amostras contendo Si-ncl cristalinos e amorfos para filmes preparados com fração de Si $y = 0,39$ sob atmosfera de Ar+5% H_2 . Coeficiente β (d)-(f) e taxas da PL (a)-(c) em função da temperatura entre 4-260 K para distintas energias de detecção (1,40; 1,55; 1,72 eV – quadrado, triângulo e círculo, respectivamente). O comprimento de onda de excitação foi $\lambda_{exc} = 532$ nm.	131
Figura 58 -	(a) Taxas radiativas totais $1/\tau = 1/\tau_R + 1/\tau_{NR}$ calculadas para duas energias (1,40 e 1,72 eV, curvas pretas) considerando apenas processos intrínsecos não radiativo por multifônons e a ocupação dos estados singleto/tripleto e contendo processo concorrente não radiativo $1\tau = 1\tau_R + 1\tau_{NR} + 1\tau_{NRD}$. A taxa não radiativa $1\tau_{NRD} = 3000$ s ⁻¹ constante para todo o intervalo de temperatura. (b) Dependência da dispersão energética de $1/\tau$ com a temperatura calculada para diferentes energias de emissão a partir dos dados da Figura 57(c).	135
Figura 59 -	(a) Variação das taxas radiativas com a temperatura $1/\tau_R$ obtidas a partir dos dados da Figura 55(a). (b) Dependência com a temperatura da energia característica E_0	137
Figura 60 -	Taxas da PL em função da energia de detecção para amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratadas sob atmosfera de Ar+5% H_2 para (a) 1100 °C e (b) 1000 °C. As taxas foram estimadas para distintas temperaturas entre 4-260 K. As linhas vermelhas são os ajustes lineares com a equação 20. As linhas tracejadas vermelhas são uma guia para os olhos.	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Diâmetro (em nanômetros) dos Si-ncl preparados com fração de silício $y = 0,36; 0,39; 0,42$ tratados a diferentes temperaturas por 2 h. Os valores são os mesmos para as atmosferas $\text{Ar}+5\% \text{H}_2$ e Ar puro.....	64
Tabela 2 -	Diâmetro (em nanômetros) médios dos Si-ncl preparados com fração de silício $y = 0,34; 0,36; 0,42$ tratados a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h sob atmosfera de $\text{Ar}+5\% \text{H}_2$	65
Tabela 3 -	Valores da fração cristalina (F_c) para as amostras $y = 0,36; 0,42$, Ar, $1100\text{ }^\circ\text{C}$	70
Tabela 4 -	Valores da fração cristalina (F_c) para as mostras $y = 0,42$, $\text{Ar}+5\% \text{H}_2$ tratadas a $900, 1000$ e $1100\text{ }^\circ\text{C}$	70
Tabela 5 -	Valores dos principais parâmetros de ajuste $\Gamma_{\text{T,R}}$, E_A e Δ em função da energia de detecção e da temperatura de tratamento térmico T_A dos Si-ncls preparados com $y = 0,39$ ($\text{Ar}+5\% \text{H}_2$).	132

LISTA DE SÍMBOLOS

α :	Absorção óptica
β :	Coefficiente não exponencial
Γ :	Transição óptica
k_B :	Constante de Boltzmann
Nc:	Nanocristal
Ncl:	Nanoaglomerado
h :	Constante de Planck
\hbar :	Constante reduzida de Planck
η :	Eficiência quântica interna
f_{osc} :	Força de oscilador
σ :	Secção de choque de absorção
τ_R :	Tempo de vida radiativo
τ_{NR} :	Tempo de vida não radiativo
μ :	Massa reduzida
m_e^* :	Massa reduzida do elétron
m_h^* :	Massa reduzida do buraco
T_a :	Temperatura de tratamento térmico
T:	Temperatura
c-Si:	Silício cristalino no volume
TA:	Fônon transversal acústico
LA:	Fônon transversal longitudinal
LO:	Fônon óptico longitudinal
TO:	Fônon óptico transversal
a-Si:	Silício amorfo no volume
e :	Carga do elétron
E_g :	Energia da banda proibida
Γ_R :	Taxa radiativa
Γ_{NR} :	Taxa não radiativa
G :	Taxa de fotogeração
Φ :	Fluência de excitação óptica
Φ_c :	Fluência crítica de excitação óptica

Δ :	Energia de troca
J_z^{exc} :	Momento angular total do éxciton na direção z
F_c :	Fração cristalina
E_0 :	Energia característica
DBs:	Dangling bonds
Si-ncl:	Nanocluster de silício
Si-nc:	Nanocristal de silício

SUMÁRIO

CAPITULO 1	23
INTRODUÇÃO.....	23
CAPITULO 2	28
ASPECTOS FUNDAMENTAIS.....	28
2.1 PROPRIEDADES FÍSICAS DO SILÍCIO	28
2.1 PROCESSOS ÓPTICOS EM SILÍCIO	39
2.1.1 Absorção óptica	39
2.1.2 Processos de recombinação	40
CAPITULO 3	55
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	55
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	55
3.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	57
3.2.1 HRTEM, XRD e Retroespalhamento Rutherford	57
3.2.2 Microscopia confocal Raman	57
3.3 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	58
3.3.1 Absorção óptica	58
3.3.2 Fotoluminescência (cw).....	59
3.3.3 Excitação da fotoluminescência (PLE).....	60
3.3.4 Fotoluminescência resolvida no tempo.....	61
CAPITULO 4	62
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	62
4.1 MEDIDAS HRTEM, XRD E RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD	62
4.2 MEDIDAS RAMAN	65
CAPITULO 5	71
PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	71
5.1 ABSORÇÃO ÓPTICA	71
5.2 FOTOLUMINESCÊNCIA CW	78
5.3 EXCITAÇÃO DA FOTOLUMINESCÊNCIA (PLE).....	87
5.4 DEPENDÊNCIA DA PL COM A TEMPERATURA	89
5.5 LUMINESCÊNCIA EXCITÔNICA: DEPENDÊNCIA COM A POTÊNCIA DE EXCITAÇÃO	96
5.6 FOTOLUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO	107
CONCLUSÕES e PERSPECTIVAS	140
REFERÊNCIAS	145

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o interesse no estudo de nanocristais semicondutores chamados também de pontos quânticos, nanopartículas ou nanoclusters (Ncls) tem crescido exponencialmente (ver Figura 1) devido a inúmeras aplicações, por exemplo, na conversão de energia solar, dispositivos optoeletrônicos, sensoriamento, imagem molecular e celular.¹

É bem sabido que o silício é o material fundamental na eletrônica, e trouxe-nos para uma era da informação pelas suas excelentes propriedades elétricas. Adicionalmente, o uso do silício na fotônica é motivado pela suas boas propriedades ópticas, baixo custo do material e pela sua fácil manufacturabilidade.² Além de dispositivos eletrônicos ou ópticos, Ncls semicondutores são materiais promissórios para aplicações biológicas.^{3, 4} Materiais do grupo IV, tal como Si são atraentes para os biomateriais,⁵ uma vez que não incluem elementos nocivos, como os materiais do grupo II-V, como Cádmiu ou Arsênio.⁶ Biosensores⁷, marcadores biológicos⁸⁻¹³ e recentemente fotosensibilizadores de moléculas de oxigênio¹⁴⁻¹⁶ com potenciais aplicações em terapia fotodinâmica para o tratamento de câncer baseados em silício nanoestruturado têm sido reportados na literatura. A Figura 1 compara o número de artigos envolvendo Ncls semicondutores com aqueles publicados envolvendo apenas Si-ncs. Pode-se ver que o interesse em Ncls semicondutores cresce exponencialmente a cada ano e que os Si-ncs ainda despertam grande interesse e, em particular, correspondem atualmente a 1/5 das publicações na área.

No entanto, um dos principais inconvenientes desse semicondutor é a sua incapacidade de emitir luz de forma eficiente principalmente devido à natureza de banda proibida indireta. A natureza indireta da estrutura eletrônica de bandas de energia no Silício tem sido o maior obstáculo para o seu emprego em dispositivos ópticos já que a conservação de momento requer uma interação elétron-fônon adicional no processo de recombinação radiativa e, por isso, ocorre com probabilidade ou taxas de emissão muito baixas.¹⁷ Como resultado deste processo indireto de segunda ordem, o tempo de vida radiativo τ_r é longo, da ordem milissegundos ou ainda maior.¹⁶ Portanto, o decaimento radiativo é quase que completamente

controlado por uma grande variedade de processos não radiativos mais rápidos, o que resulta em um rendimento quântico de emissão muito baixo

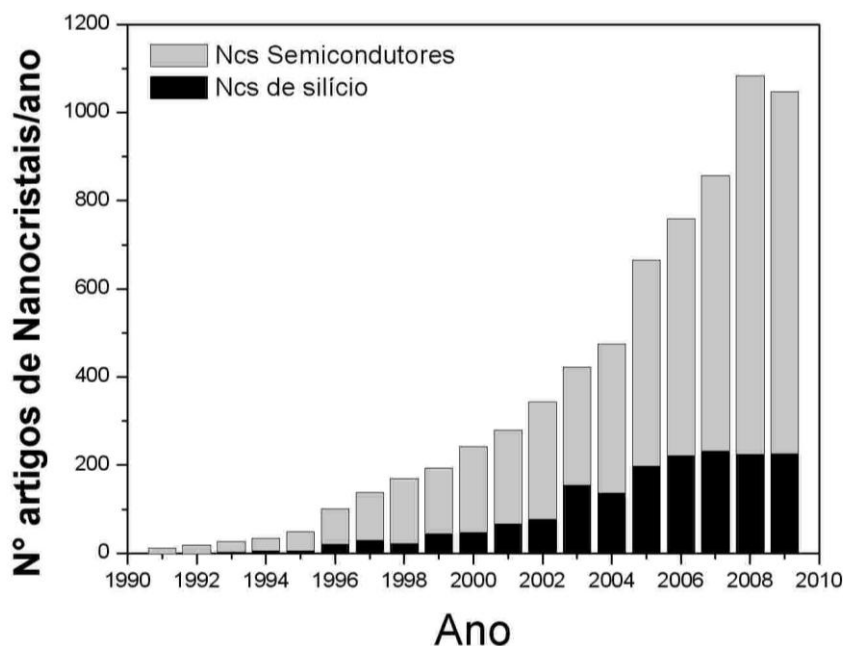


Figura 1. - Aumento do numero de publicações relacionadas com nanocristais semicondutores e nanocristais de Si desde o ano 1991 até 2009 (Fonte, ISI; palavras chaves: nanocristais, semicondutores, nanocristais de silício; data da pesquisa 24 de julho de 2010).

O silício entrou na categoria dos materiais semicondutores emissores de luz a princípios dos anos 90 quando Canham¹⁸ observou pela primeira vez fotoluminescência intensa no visível a temperatura ambiente em silício poroso. Aquele material consistia em fios quânticos de silício interconectados preparados pelo ataque eletroquímico de um substrato de silício. Logo após, Canham *et. al.* observaram fotoluminescência sintonizada no visível que vai do verde até o vermelho em silício poroso. O fenômeno foi atribuído a efeitos quânticos dependente do tamanho em fios de largura da ordem ~ 3 nm.^{19, 20} Rapidamente outros autores reportaram fotoluminescência eficiente em silício poroso²¹⁻²⁵ e em nanocristais de silício²⁶, fornecendo esperança para a optoeletrônica baseada em Si, que gerou interesse de pesquisa na área de nanoestruturas de Si como um potencial candidato para dispositivos emissores de luz^{27, 28}.

A quebra da periodicidade da rede cristalina do Si no volume induz uma incerteza no espaço do momento cristalino de forma a alterar a natureza indireta das transições ópticas no Si-nc.^{29, 30} O confinamento produz uma variação típica de 2,5 eV na lacuna de energia, além de aumentar as taxas de recombinação radiativa $1/\tau_r$ em várias ordens de magnitude (10^{-3} a 10^{-

6 s^{-1}), reduzindo a probabilidade de recombinação do par elétron-buraco através de processos não radiativos rápidos concorrentes. Além disso, as dimensões nanométricas reduzem a densidade de defeitos estruturais responsáveis por níveis energéticos profundos que resultam em processos finais não emissivos. A passivação com hidrogênio e oxigênio da superfície dos Si-ncs reduz o número de centros de recombinação superficiais por unidade de área. As áreas superficiais específicas altíssimas e os tempos de vida longos dos éxcitons nos Si-nc (ms para éxciton tripleto e μs para éxciton singleto, por exemplo) favorecem ao mesmo tempo o acesso de moléculas hospedeiras e uma transferência de energia eficiente entre éxciton doador e molécula aceitadora.^{15, 16}

Teoricamente,³¹ a emissão do Si-nc tem sido atribuída a transições entre estados localizados moleculares como consequência do confinamento quântico^{29, 32-34} ou entre estados de defeitos³⁵⁻⁴¹, ver Figura 2. Embora ainda se tenha um debate muito grande em qual dos mecanismos acima determinam a energia de emissão. Alguns trabalhos propõem que ambos os mecanismos estão presentes.⁴²⁻⁴⁸

Apesar do grande progresso dedicado ao entendimento das características fundamentais do silício nanoestruturado⁴⁹⁻⁵³, este campo ainda é muito debatido devido à extrema complexidade destes materiais. Um ensemble de Si-ncs é um sistema heterogêneo que possui uma variedade de parâmetros específicos (configuração da rede cristalina, tipo de passivação da superfície) que podem influenciar nas propriedades ópticas.⁵⁴ Aliás, a grande largura de emissão não homogênea (da ordem de 500 meV) como resultado do tamanho residual e distribuição de Ncs de diferentes formas obscurece sua informação espectroscópica.⁵⁴ A principal questão ainda debatida até hoje é se a emissão óptica é devido a propriedades **intrínsecas** ou **extrínsecas** no silício nanocristalino.^{29, 55} A resposta a esta pergunta é importante desde o ponto de vista da física fundamental e devido às potenciais aplicações do silício nanoestruturado como foram mencionadas acima⁵⁵.

Dentre as propriedades intrínsecas mencionamos efeitos de confinamento quântico^{29, 32-34} no qual as propriedades ópticas estão associadas à recombinação de éxcitons confinados em estados dentro do núcleo do nanocristal. Com relação às propriedades extrínsecas se destacam efeitos de estados radiativos relacionados à superfície do nanocristal,^{35-41, 56} que capturam o elétron e/ou buraco, veja Figura 2. O entendimento destas propriedades é de importância fundamental para a incorporação destes sistemas de nanoescala nas suas possíveis aplicações.

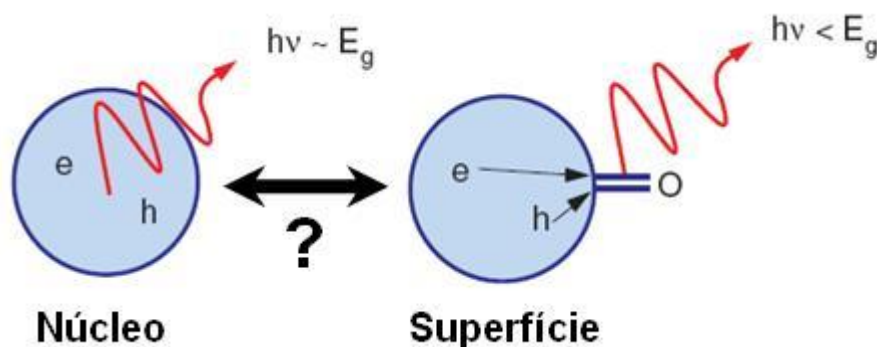


Figura 2 - Mecanismos de recombinação em nanocristais de silício.

É bem conhecido que Ncs semicondutores apresentam propriedades interessantes dependentes do tamanho, tais como efeitos quânticos que permitem a sintonização do pico de emissão destas nanoestruturas. Pelo grande interesse nessas propriedades físicas fundamentais, pouca ênfase tem sido dada no estudo da influência da estrutura (que pode ser amorfa ou cristalina ou uma mistura das duas fases) nas propriedades de emissão em Si-ncs.^{31, 50, 57}

Arranjos de Si-nc podem ser preparados de diferentes modos. O sistema mais amplamente discutido na literatura tem sido produzido é o silício poroso (p-Si) produzido por anodização em solução baseada em HF.^{19, 58-60} Outros exemplos importantes incluem procedimentos por aerosol⁶¹ e precipitação térmica dos átomos de Si subestequiométrico em SiO₂ durante epitaxia por CVD^{41, 48, 62-67} ou por implantação em altas doses de Si⁶⁸⁻⁷⁰ de um filme de óxido de Silício. Um tratamento térmico a altas temperaturas é necessário para formar, cristalizar e passivar os agregados de Si. Si-ncs preparados por estas técnicas são caracterizados por uma distribuição de tamanhos que variam em torno de 20-50% do tamanho médio (de 2 a 6 nm). Assim, a luminescência destes materiais é larga, o que é uma consequência da emissão de um ensemble de ncs de diferentes tamanhos. A luminescência é dependente do tamanho médio dos Ncs que pode ser deslocado para altas energias devido a efeitos de confinamento quântico. Recentemente, técnicas avançadas de preparação utilizando pirólise de SiH₄ induzida por laser⁷¹ e de ablação^{72, 73} foram introduzidas de modo a produzir uma distribuição relativamente estreita de tamanhos de Si-ncs. Estes Ncs podem ser facilmente dispersos na forma de suspensão coloidal^{74, 75} e defeitos superficiais podem ser controlados mais facilmente por técnicas de oxidação ou complexando a superfície com radicais adequados. Silício poroso ou nanocristais de silício embebidos em diferentes matrizes isolantes^{76, 77} ainda recebem considerável interesse nas pesquisas e desenvolvimento

por causa da grande estabilidade da superfície, robustez do material⁷⁸ e a estabilidade da PL com o tempo para aplicações de emissão de luz.

O objetivo deste trabalho é estudar e entender os processos fotofísicos associados à recombinação de éxcitons confinados em Si-ncs. Para isto, foram preparados diferentes filmes de Si-ncs embebidos em matriz de óxido de silício SiO_2 (Si-nc/ SiO_2). Dependendo das condições de fabricação dos Si-nc/ SiO_2 , os Si-ncs apresentam distintos tipos de estrutura amorfa/cristalina, passivação da superfície e tamanho.

O presente trabalho é apresentado como segue: no Capítulo 2 fazemos uma breve introdução dos fundamentos e propriedades básicas em silício nanocristalino. No Capítulo 3 descrevemos os procedimentos experimentais relacionados com a preparação das amostras e as caracterizações estruturais e ópticas realizadas. Nos Capítulos 4 e 5 apresentamos os resultados das caracterizações estruturais e ópticas.

CAPITULO 2

ASPECTOS FUNDAMENTAIS

2.1 Propriedades físicas do silício

O sistema físico a ser estudado

Antes de discutir os aspectos fundamentais do silício nanocristalino, é necessário definir o sistema físico a ser estudado neste trabalho. O sistema físico consiste de um *ensamble* ou distribuição de nanoclusters de silício (Si-ncl) de diferentes tamanhos embebidos numa matriz de oxido de silício (SiO_2) preparados pela técnica de deposição química na fase de vapores. Os Si-ncls possuem diâmetros menores que 8 nm. Estes podem ter estrutura cristalina ou amorfa dependendo das condições de fabricação: fração de silício, temperatura de tratamento térmico, por exemplo. A Figura 3 ilustra a estrutura de um Si-ncl de 32 átomos de silício (~1 nm de diâmetro) embebido em matriz SiO_2 para o caso cristalino (a) e para o caso amorfo (b). Estas estruturas foram calculadas usando a técnica DFT-LDA por Guerra *et. al.*⁷⁹

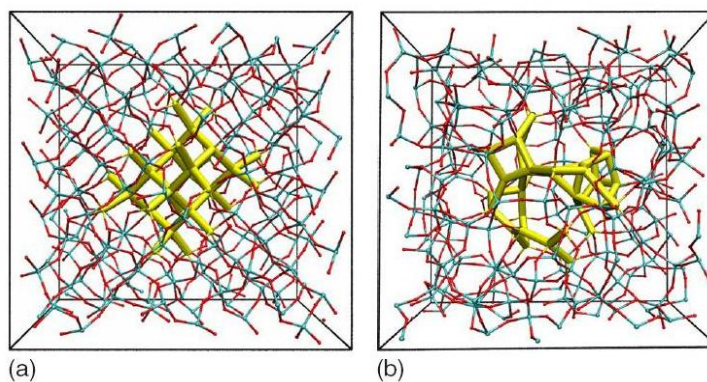


Figura 3 - Simulação da estrutura do Si-ncl usando 32 átomos de silício (~1 nm de diâmetro) para (a) Si-ncl cristalino embebido em matriz de β -cristobalato, (b) Si-ncl amorfo embebido em matriz amorfa de SiO_2 . .Figura adaptada de Guerra *et. al.*⁷⁹

Num cristal perfeito, as distâncias interatômicas são fixas, existe uma perfeita ordem entre os átomos vizinhos e entre átomos distanciados. Isto é, as ordens de curto e longo alcance são satisfeitas. Os átomos apresentam um arranjo definido e existe uma simetria translacional. As funções de onda eletrônicas são ondas planas (teorema de Bloch) as quais se anulam na superfície do material [veja Figura 4(a)]. No caso do material nanoestruturado espera-se confinamento quântico dos portadores de carga.

Por outro lado, o silício amorfo é um material que apresenta um alto grau de desordem e as funções de onda eletrônicas não são mais ondas planas de Bloch como no caso cristalino. Embora isso não muda muito as propriedades físicas que dependem dos parâmetros de curto alcance, a desordem cristalina tem um profundo efeito sobre as funções de onda dos portadores a longa distância.⁸⁰ E, de fato, Anderson⁸¹ e Mott⁸² mostraram que na presença de desordem estrutural, os elétrons estão espacialmente localizados como pacotes de ondas, tal como é ilustrado na Figura 4(b).⁸⁰ A largura destes pacotes de onda em silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) está entre 0,6-1 nm, que são dimensões geralmente menores quando comparadas as dimensões típicas das nanopartículas do mesmo material ($d = 5$ nm). Portanto, a função de onda não “vê” as bordas do poço de potencial e não existe confinamento quântico como no caso cristalino.⁸⁰ No entanto, o confinamento quântico em silício amorfo é ainda um tema muito debatido na literatura, alguns autores tem observado dependência da energia de emissão com as mudanças no tamanho dos nanoclusters⁵⁰ enquanto outros não tem observado dependência nenhuma.⁸⁰ A perda do confinamento quântico no caso amorfo pode ser devido a efeitos de amorfização (desordem estrutural), que inclui uma decoerência da função de onda. Isto será evidenciado nos resultados obtidos através de espectroscopia resolvida no tempo na seção 5.6.

É geralmente aceito que a estrutura eletrônica do silício amorfo é ainda composta como no caso cristalino de uma banda de valência e uma banda de condução. Porém, uma cauda de estados localizados está presente para o caso amorfo induzidas pela desordem ou defeitos dentro da lacuna de energia.⁸³

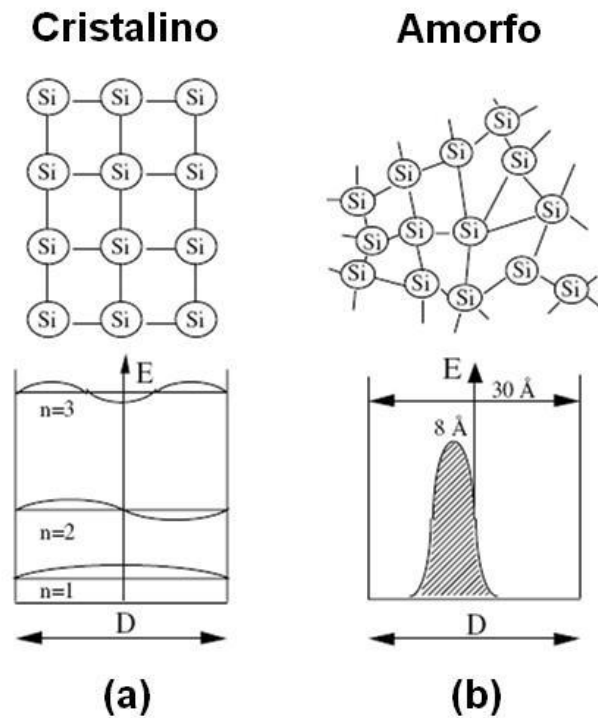


Figura 4 – (a) Representação simplificada da função de onda eletrônica em silício poroso cristalino (poço de tamanho D e potencial infinito). As funções de onda são funções de onda de Bloch. Os níveis de energia aumentam com o inverso da espessura do poço. (b) localização da função de onda eletrônica devida à desordem em silício poroso amorfo. Enquanto o pacote de ondas é menor (da ordem de 0,8 nm) do que o tamanho D (3-50 nm) das partículas, os níveis de energia são independentes do tamanho D da microestrutura. Figura adaptada de Solomon *et. al.*⁸⁰

É conhecido que o silício cristaliza na estrutura diamante,⁸⁴ que consiste de duas redes cúbicas de face centrada interpenetradas e deslocadas uma da outra por um quarto da diagonal da célula cúbica unitária. A estrutura de banda do silício no volume é apresentada na Figura 5. O topo da banda de valência está localizado no centro da primeira zona de Brillouin, no ponto $\Gamma_{25'}$. A banda de condução possui 6 mínimos equivalentes nas direções $[100]$, centrados nos pontos $\Delta_{1,C} = (0,86; 0, 0)\pi/a$ na vizinhança dos pontos de alta simetria X. A energia de banda proibida é definida como a separação entre o mínimo absoluto da banda de condução e o máximo da banda de valência no ponto Γ em $k = 0$. No caso do silício, os vetores de onda que definem estes pontos são distintos no espaço- k , portanto, é dito que o silício é um semiconductor de banda proibida indireta. No gráfico estão evidenciadas as transições fundamentais: (1) transição indireta $\Gamma_{25'}-\Delta_{1,C} = 1,12$ eV, (2) primeira transição direta $\Gamma_{25'}-\Gamma_{1,5} = 3,4$ eV e (3) segunda transição direta $\Gamma_{25'}-\Gamma_{2'} = 4,2$ eV.⁸⁵

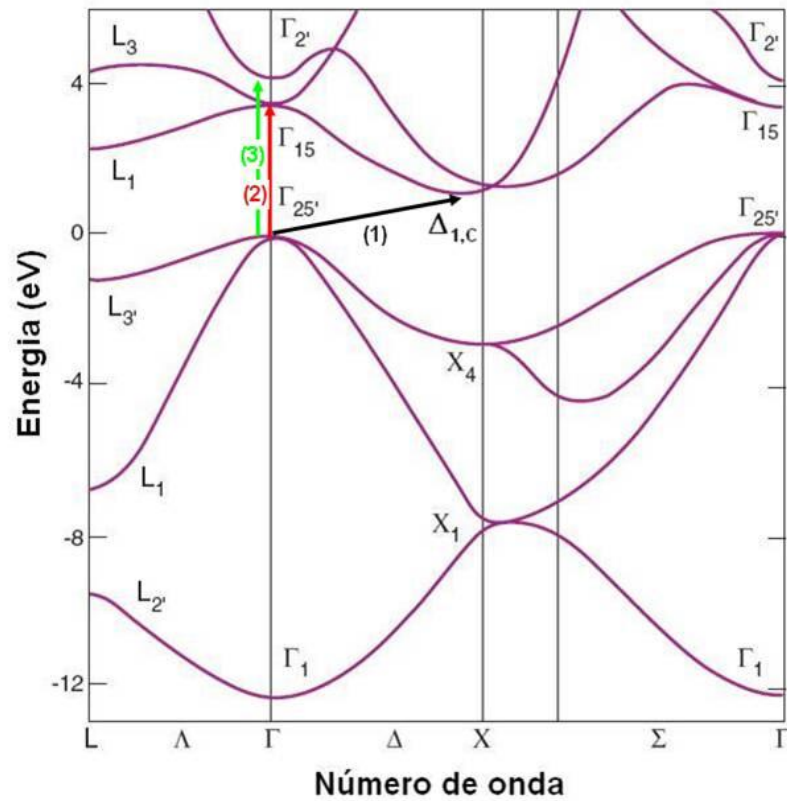


Figura 5 - Estrutura de bandas do silício no volume. Transições fundamentais: (1) transição indireta ou $\Gamma_{25'}-\Delta_{1,c} = 1,12$ eV, (2) primeira transição direta $\Gamma_{25'}-\Gamma_{15} = 3,4$ eV e (3) segunda transição direta $\Gamma_{25'}-\Gamma_{2'} = 4,2$ eV. Figura adaptada de Fauchet *et. al.*⁸⁶

Estrutura eletrônica, confinamento quântico e éxcitons em nanocristais

A forma mais geral de um sistema confinado é o caso da partícula numa caixa na qual as paredes definem um potencial. A energia está completamente quantizada nas três direções em autovalores que compõem os níveis de energia do sistema dada pela equação,

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2], \quad 1$$

onde m é a massa da partícula confinada, \hbar é a constante reduzida de Planck, L é a dimensão de confinamento e n_x, n_y, n_z são os números quânticos nas direções x, y e z , respectivamente. Portanto, os estados eletrônicos são quantizados devido ao confinamento espacial e, assim, estas estruturas são referidas como átomos artificiais⁸⁷ ao passar do sistema

no volume para sistema nanoconfinado em um ponto quântico (por exemplo, um nanocristal) e a densidade de estados tende a se tornar uma função delta de Dirac. Isto ocasiona que a estrutura de banda mude completamente para níveis energéticos bem definidos que se assemelham aqueles de orbitais moleculares, veja a Figura 6, onde são representados os níveis eletrônicos calculados para Nc com diferente número de átomos de silício (tamanhos distintos).⁸⁸ As linhas verticais indicam as transições HOMO-LUMO (fazendo referência ao orbital molecular ocupado de maior energia, HOMO, e ao orbital molecular não ocupado de menor energia, LUMO) e os números associados são as respectivas forças de oscilador f_{osc} . Observa-se que a energia entre os estados HOMO-LUMO e a força de oscilador diminuem e a densidade de estados eletrônicos aumenta com o aumento do tamanho do Nc. Os efeitos de confinamento quântico aparecem quando a dimensão do confinamento é da ordem do comprimento de onda de De Broglie da função de onda da partícula confinada. O movimento dos portadores torna-se quantizado, implicando em mudanças no espectro energético e nas propriedades dinâmicas dos portadores.⁸⁹

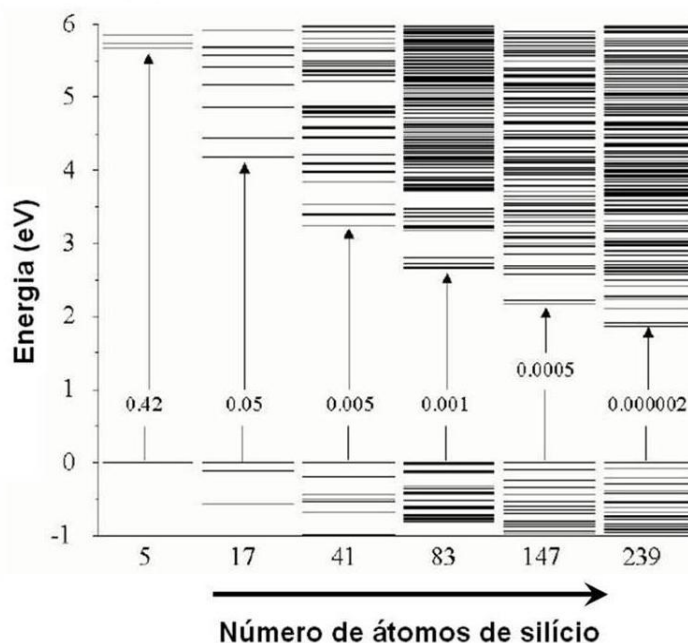


Figura 6 - Níveis de energia do Si-nc para nanocristais com diferentes números de átomos de silício (diferentes tamanhos). As linhas verticais indicam as transições HOMO-LUMO e os números associados são as respectivas forças de oscilador. Figura adaptada de Ramos *et. al.*⁸⁸

Um dos parâmetros mais fundamentais que descrevem a interação da luz com nanocristais é a seção de choque de absorção σ . Este parâmetro tem um papel essencial na

modelagem da absorção ou propriedades de luminescência de um ensemble de nanocristais e é proporcional ao produto da densidade de estados eletrônicos $D(E)$ e a força de oscilador $f_{osc}(E)$ das transições ópticas,⁸⁵

$$\sigma(E) \propto D(E) \times f_{osc}(E) \quad 2$$

A força de oscilador está relacionada com a probabilidade de acontecer a transição óptica radiativa e é definida como,⁹⁰

$$f_{osc} = \frac{2\pi m c^3 \hbar^2 \epsilon_0}{E^2 e^2 n} \frac{1}{\tau_{rad}}, \quad 3$$

onde, $m = 9,1 \times 10^{-31}$ Kg é a massa do elétron, $c = 2,998 \times 10^8$ m/s é a velocidade da luz, $\hbar = 6,582 \times 10^{-16}$ eV.s é a constante reduzida de Planck, $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ C²N⁻¹m⁻² é a permissividade elétrica no vácuo, $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C é a carga elétrica do elétron, $n = 3,42$ é o índice de refração do silício no volume (300 K), E é a energia de emissão e τ_{rad} é o tempo de vida da transição óptica radiativa.

Na fotoabsorção ou fotoexcitação elétrons são excitados para estados desocupados acima do estado LUMO deixando buracos abaixo do estado HOMO. Após rápida relaxação energética (100 fs), esses portadores de carga ocupam os estados HOMO-LUMO. Nestes estados, forma-se o par elétron-buraco ligados, denominado de éxciton, através da interação Coulombiana. O éxciton é uma quasepartícula eletricamente neutra de spin 1. A interação Coulombiana diminui a energia do sistema fazendo que o éxciton possua níveis de energia menor que a energia HOMO-LUMO ou E_g . Pode-se pensar ao éxciton como um átomo hidrogenóide com níveis discretos de energia dados por,

$$E_g - \frac{E_x}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \infty,$$

onde,

$$E_x = \frac{\mu e^2}{2 \hbar^2 \epsilon^2}$$

é a energia de ligação do éxciton, μ é a massa reduzida do éxciton definida como $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$, e ε é a constante dielétrica do meio. A Figura 7(a) ilustra esquematicamente um par elétron-buraco ligado ou éxciton e a Figura 7(b) ilustra os níveis energéticos de um éxciton.

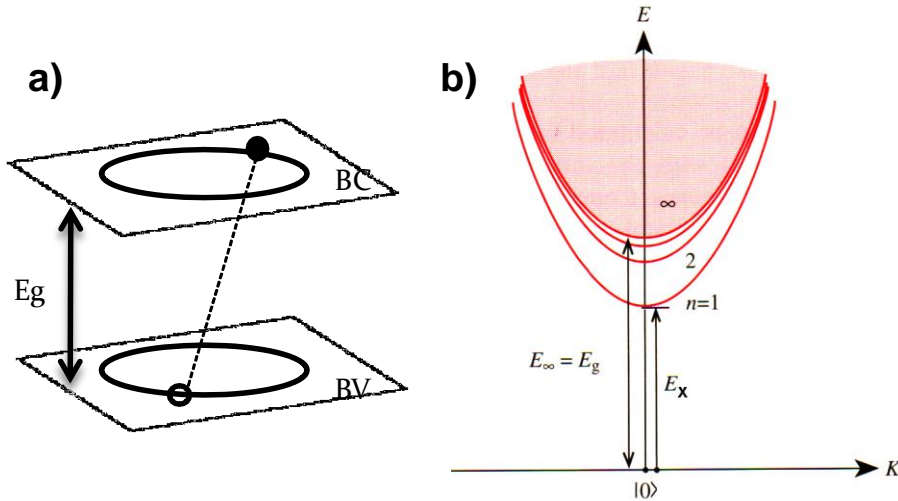


Figura 7 – (a) Esquema ilustrativo de um par elétron-buraco ligado ou éxciton e (b) seus respectivos níveis excitônicos.

Existem duas abordagens diferentes para catalogar o éxciton dependendo do valor da constante dielétrica. Se ε é alta, E_x é baixa e os elétrons e lacunas podem-se descrever com funções de onda de Bloch, originando-se um éxciton de Wannier fracamente localizado (E_x pequeno). Por outro lado, se ε é baixa, E_x é alta e forma-se um éxciton de Frenkel fortemente localizado.⁹¹

Segundo o modelo de Aproximação de Massa Efetiva (EMA), a dependência teórica do estado excitado do éxciton de mais baixa energia com o tamanho do nanocristal é dada por,⁹²

$$E(d) = E_g^{volume} + \frac{2\pi^2\hbar^2}{d^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{3,572 e^2}{\varepsilon d} + 0,284 E_{Ry} \quad 4$$

onde, $E_g^{volume} = 1,12$ eV é o valor da lacuna de energia do silício no volume à temperatura ambiente, d é o diâmetro do nanocristal, $3,572 e^2/\varepsilon d$ é o termo de interação Columbiana e o último fator $0,284 E_{Ry} \cong 4,5$ meV⁹³ é uma energia de correlação espacial excitônica que é

uma correção menor, onde $E_{Ry} \cong 18$ meV é a energia de Rydberg. m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e do buraco do silício no volume, com $m_e^* = 0,26 m_e$ obtida através da relação, $1/m_e^* = (1/3)(1/m_l^* + 2/m_t^*)$ com $m_l^* = 0,916 m_e$ e $m_t^* = 0,19 m_e$ como as massas efetivas longitudinais e transversais do elétron na banda de condução.⁹³ No caso do poço quântico, o prefator que multiplica a massa efetiva do éxciton no segundo termo na equação 4 muda para $\pi^2 \hbar^2 / 2d^2$ com massas efetivas: $m_e^* = 1,18 m_e$ e $m_h^* = 0,5 m_e$.⁴⁸

Estados de defeito de superfície

Devido à baixa dimensionalidade e alta relação superfície/volume em nanocristais, estados localizados relacionados à superfície têm um papel importante nas propriedades de relaxação energética do estado excitado neste tipo de sistemas. Dois diferentes tipos de defeitos de superfície são comumente encontrados em Si-ncs. Estes são ligações pendentes (*dangling bonds*) e ligações com oxigênio ou grupos OH.

Um átomo de silício no silício cristalino está ligado a outros quatro átomos de silício.⁹⁴ Porém, na interface Si-nc/SiO₂ as ligações são rompidas para reduzir o stress e, como resultado, criam-se ligações pendentes.⁹⁵ Estas ligações pendentes geram estados de defeitos localizados dentro da lacuna de energia proibida do Si-nc, fornecendo centros de recombinação não radiativas para os éxcitons.⁹⁶ A presença de uma ligação pendente num Si-nc é suficiente para desativar sua emissão devido à grande seção transversal de captura deste defeito.⁹⁷ A passivação com hidrogênio ou deutério tem sido amplamente utilizada para desativar eletronicamente estes estados que suprimem a PL. Recentemente, Godefroo *et. al.*⁴¹ realizando experimentos com campo magnético, mostraram que estes defeitos são responsáveis pela supressão da emissão de luz. No entanto, quando estes são passivados, a emissão se processa através de estados do nanocristal que sofrem efeitos do confinamento quântico. A Figura 8 ilustra esquematicamente as funções de onda eletrônicas no espaço real quando os elétrons estão localizados em estado de defeito de superfície (a) e após a passivação do defeito (b). Ao se irradiar os nanocristais passivados com luz de alta energia, o defeito e a conseqüente supressão da emissão aparecem novamente.⁴¹

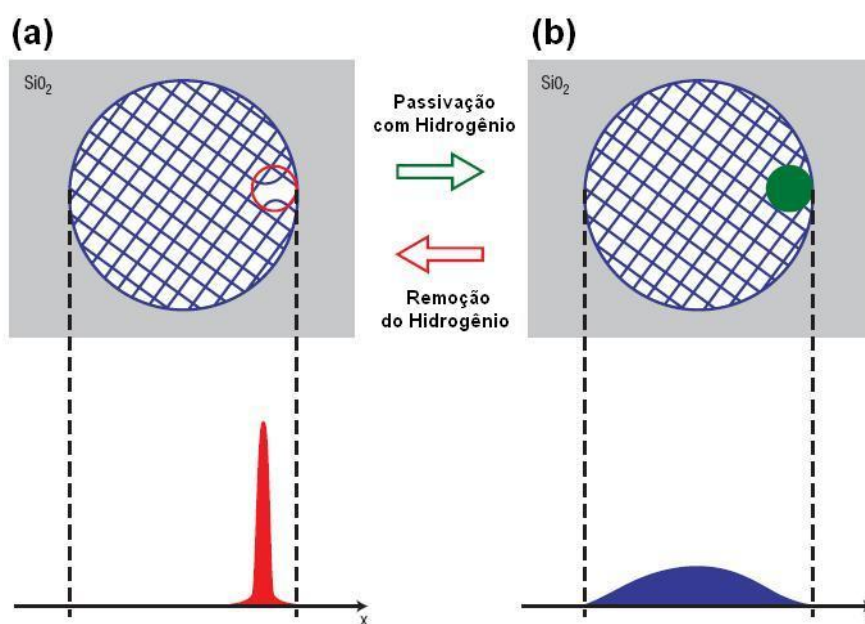


Figura 8 – Comparação das funções de onda eletrônicas no espaço real quando os elétrons estão localizados em estado de defeito de superfície (a) e após a passivação do defeito (b). Quando o nc é irradiado com luz de alta energia, o defeito aparece de novo. Figura adaptada de Godefroo *et. al.*⁹⁸

Um modelo teórico amplamente aceito, com evidência experimental, da influência de estados localizados relacionados com Oxigênio presentes na superfície na estrutura eletrônica dos nanocristais foi proposto por Wolkin *et. al.*⁴² Este trabalho mostra que a incorporação de pelo menos uma ligação dupla do tipo Si=O na superfície do nanocristal diminui a energia da transição quando comparada com os valores esperados para recombinação de éxcitons livres para Ncs passivados com Hidrogênio. Esses estados modificam a estrutura eletrônica do elétron-buraco, como está ilustrado na Figura 9. Os círculos e os quadrados representam os estados eletrônicos do elétron e dos buracos livres. As cruzes e os triângulos representam os estados eletrônicos desses portadores de carga capturados num estado de superfície Si=O. Os autores identificaram três zonas: Zona I ($d > 3\text{nm}$) a recombinação é via éxcitons livres. Nesse caso, os estados de superfície e os das partículas livres estão superpostos e a energia da PL aumenta com o confinamento. Zona II ($1,5\text{ nm} < d < 3\text{ nm}$), a recombinação envolve um elétron capturado e uma lacuna livre. Com a diminuição do tamanho, a energia de emissão da PL ainda aumenta, porém o aumento não é tão expressivo quando comparado com o esperado pelo confinamento quântico de partículas livres. Zona III ($d < 1,5\text{ nm}$), a recombinação é via éxcitons localizados em estados de defeitos superficiais. A energia da PL pouco varia com o confinamento nessa região. Isto explica o grande deslocamento para o vermelho quando a

superfície do nanocristal é passivada com oxigênio. Portanto, a energia de emissão evidentemente não reflete as dimensões da nanoestrutura como é o esperado em um sistema puro confinado quanticamente.

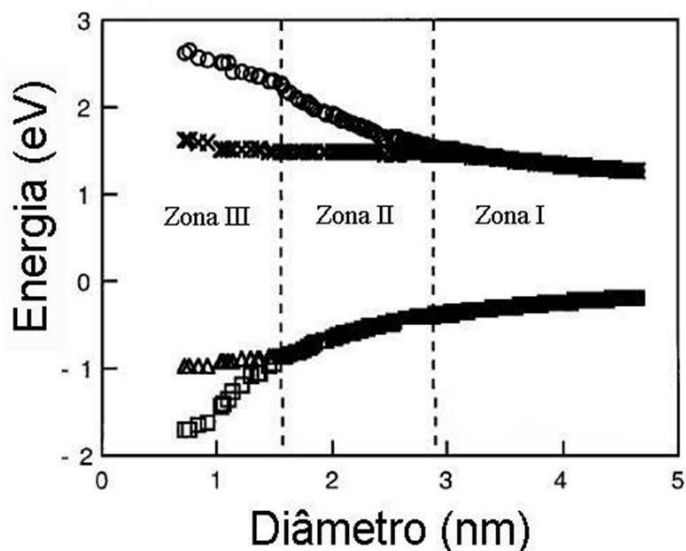


Figura 9 - Estados eletrônicos em Si-ncs como função do tamanho do nanocristal e da influência de estados localizados na superfície relacionados com Oxigênio. Círculos e quadrados representam os estados eletrônicos do elétron e a lacuna livres, cruces e triângulos são os estados eletrônicos do elétron e o buraco localizado num átomo de silício que possui uma ligação Si=O. Figura adaptada de Wolkin *et. al.*⁴²

A incorporação de múltiplos átomos de oxigênio (múltiplas ligações Si=O) reduz ainda mais a energia de lacuna. Isto foi mostrado teoricamente por Puzder *et. al.*⁹⁹ utilizando teorias de Densidade Funcional e Método Monte Carlo Quântico. Para nanocristais de tamanhos entre 2-2,5 nm, após oxidação, os estados HOMO-LUMO agora estão localizados perto da ligação Si=O (Figura 10(b)) que antes se encontravam distribuídos ao longo de todo o núcleo cristalino (Figura 10(a)). A Figura 10(c) mostra a densidade de estados de um nanocristal com 35 átomos de Si completamente hidrogenados, resultando numa energia de lacuna de 3,4 eV. Porém, somente a incorporação de uma ligação Si=O reduz a energia em mais que 1 eV (reduzindo a 2,2 eV). A Figura 10(e) mostra a dependência da energia das transições ópticas em função do número de átomos de Si sem ligações oxigênio, uma ligação Si-O-Si e uma ligação Si=O na superfície (círculos, quadrados e triângulos respectivamente). Como nos cálculos realizados por Luppi *et. al.*^{100, 101}, as ligações Si-O-Si não influenciam

muito nas energias da lacuna proibida em função do número de átomos de Si. No entanto, as ligações Si=O provocam um deslocamento apreciável para o vermelho [veja Figura 10(e)]. Já a Figura 10(f) mostra a energia das transições ópticas em função do número de ligações Si=O na superfície para nanocristais contendo 10, 14 e 35 átomos de Si (círculos, quadrados e triângulos, respectivamente). Se novas ligações Si=O são consideradas, a energia de lacuna tende a diminuir. No entanto, esta diminuição não é linear com o número de ligações Si=O. De fato, para nanocristais de tamanhos distintos o deslocamento mais forte acontece quando se considera a primeira ligação Si=O. Uma segunda ligação produz uma diminuição adicional, porém mais fraca que a primeira. As ligações consecutivas favorecem a diminuição da energia de lacuna atingindo um limite de saturação em aproximadamente 1,6 eV (veja Figura 10(f)).

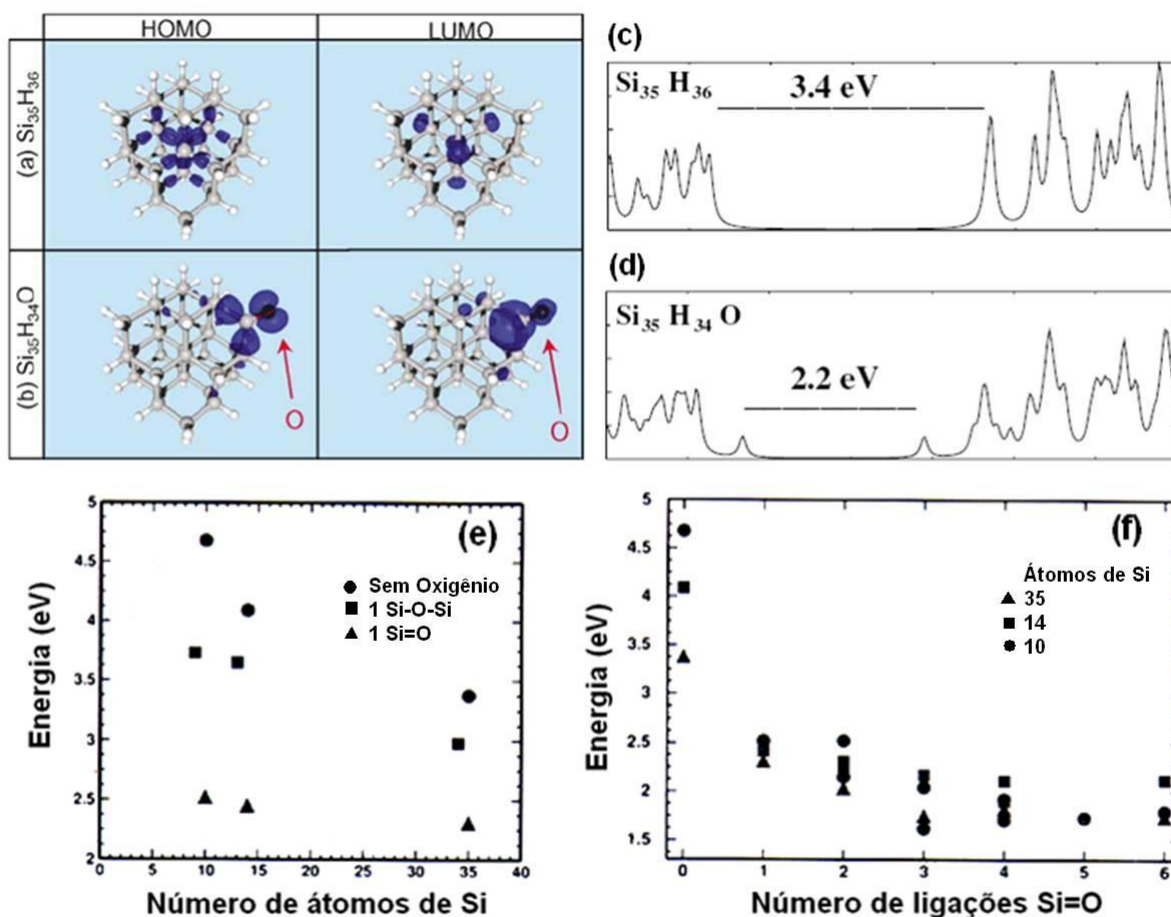


Figura 10 - Nuvens eletrônicas dos orbitais HOMO-LUMO para um Si-nc passivado completamente com Hidrogênio (a) $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$ e com um átomo de oxigênio na superfície (b) $\text{Si}_{35}\text{H}_{34}\text{O}$. Densidade de estados eletrônica para (c) $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$ (d) $\text{Si}_{35}\text{H}_{34}\text{O}$. (e) Energia das transições ópticas em função do número de átomos de Si para diferentes ligações sem oxigênio, uma ligação Si-O-Si e uma ligação

Si=O na superfície, círculos, quadrados e triângulos, respectivamente. (f) Energia das transições ópticas em função do número de ligações Si=O na superfície para nanocristais de distintos tamanhos contendo 10, 14 e 35 átomos de Si, círculos, quadrados e triângulos, respectivamente. Figuras (a)-(d) adaptadas de Puzder *et. al.*⁹⁹ Figuras (e)-(f) adaptadas de Ossicini *et. al.*¹⁰²

2.1 Processos ópticos em silício

2.1.1 Absorção óptica

Em um material de lacuna de energia indireta como o Silício, o processo de absorção óptica se processa em duas etapas de modo que o momento total seja conservado. Um fóton com energia conhecida causa uma transição vertical virtual em $k=0$ com um subseqüente espalhamento de um fônon de um ponto k para k' da zona de Brillouin. Os modos de fônons relevantes que atuam nesse processo em Si são os fônons transversais ópticos (TO, $E_{TO} \approx 56$ meV), fônons longitudinais ópticos (LO, $E_{LO} \approx 53,5$ meV) e fônons transversais acústicos (TA, $E_{TA} \approx 18,7$ meV).⁸⁵ Como esse processo envolve três ou mais partículas, a probabilidade de absorção indireta é pequena. Quando a energia da radiação alcança a lacuna de energia direta para $k = 0$, a transição óptica é chamada de direta e se processa com maior probabilidade sem auxílio de outra quasepartícula.

Excitando o material com luz de diferentes energias e analisando as mudanças na radiação transmitida, podem-se descobrir todas as possíveis transições ópticas que um elétron pode realizar e, a partir dos espectros de absorção, inferir sobre a distribuição de estados desse material.⁸⁵

O método comumente utilizado para estimar as energias de lacuna direta e indireta em semicondutores através dos espectros de absorção é o método de Tauc.¹⁰³ Este método também tem sido amplamente utilizado em nanocristais de silício devido a grande dispersão de tamanhos nesse material.¹⁰⁴⁻¹¹¹ A relação que existe entre a absorção e a energia do fóton incidente pode ser escrita como,

$$\alpha E = A(E - E_g \pm E_p)^m$$

onde α é o coeficiente de absorção, E é a energia do fóton e E_p a energia do fônon necessário para a absorção óptica. Para as transições diretas permitidas, $m=1/2$ e para as transições indiretas permitidas, $m=2$. Este método lineariza os espectros de absorção nas regiões de interesse o que permite uma estimativa das energias de lacuna direta ou indireta.

A Figura 11(a) mostra de forma esquemática um gráfico da forma $(\alpha E)^{1/2}$ vs E . As extrapolações das retas para o valor $(\alpha E)^{1/2}=0$ permitem estimar o valor da lacuna de energia indireta. A Figura 11(b) ilustra a borda da absorção direta através do gráfico $(\alpha E)^2$ vs E , onde a extrapolação para $(\alpha E)^2=0$ possibilita estimar o valor da lacuna de energia direta.

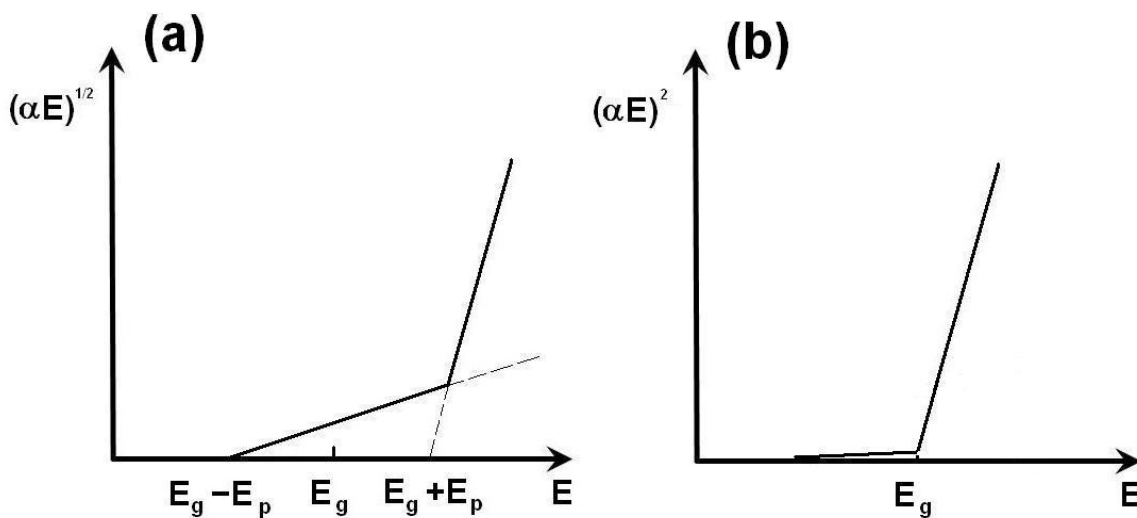


Figura 11 - Gráficos de Tauc para a determinação da energia da lacuna de energia (a) indireta e (b) direta. α é o coeficiente de absorção, E é a energia do fóton e E_p a energia do fônon necessário para a absorção óptica.

É importante salientar que em sistemas que possuem nanocristais de silício, cada nanocristal tem uma banda de lacuna de energia distinta e, portanto, a medida da absorção tem que ser considerada como um valor médio do ensemble.⁸⁵

2.1.2 Processos de recombinação

Processos de recombinação em silício no volume

Em semicondutores, a luminescência é o processo radiativo final que ocorre da recombinação de um par elétron-buraco excitados que resulta na emissão de um fóton. Se o elétron e o buraco estão ambos no mesmo ponto da zona de Brillouin, a taxa de recombinação radiativa é alta e o tempo de vida radiativo τ_r é curto (da ordem dos nanossegundos¹¹²). Normalmente, a luminescência ocorre em estados de menor energia (fundo e topo das bandas de condução e de valência) após o processo de relaxação do excesso de energia (~ 100 fs) dos portadores de carga excitados. Este é o caso dos semicondutores III-V e II-VI de energia de lacuna direta dos quais os diodos emissores de luz (LEDS) e lasers são feitos. No entanto, em semicondutores de energia de lacuna indireta, tal como o silício, o topo da banda de valência não está na mesma posição que o fundo da banda de condução da zona de Brillouin. A recombinação radiativa através da banda proibida necessita da participação de um fônon¹⁷, tornando-se um processo de segundo ordem que envolve três partículas e, portanto, muito menos provável (ver Figura 12). Como resultado, o tempo de vida radiativo é longo, tipicamente milissegundos (taxas de recombinação baixas). Isto não é um problema *per se* para emissão de luz. O problema é que os portadores de carga excitados movimentam-se livremente em semicondutores e migram em média poucos micrometros. Assim, a probabilidade de encontrar defeitos ou centros não radiativos é muito alta e que concorrem com o processo radiativo final. Assim, a habilidade de um semicondutor emitir luz é dada pela sua eficiência quântica interna, η_{int} , definida como:

$$\eta_{int} = \frac{\Gamma_R}{\Gamma_R + \Gamma_{NR}} = \frac{\frac{1}{\tau_R}}{\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}} = \frac{\tau}{\tau_R} \quad 6$$

Onde Γ_R e Γ_{NR} são as taxas dos processos radiativos e não radiativos, respectivamente e a taxa de recombinação total é definida como $\frac{1}{\tau} \equiv \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}$. Como no silício no volume o tempo de vida radiativo é longo e os tempos de vida total τ e não radiativo τ_{nr} são curtos, a eficiência quântica interna é baixa ($\sim 10^{-6}$). Processos não radiativos altamente eficientes podem acontecer em Si, tais como a recombinação Auger no caso de alto regime de excitação (setas verdes na Figura 12, veja detalhes mais abaixo), absorção de portadores livres (setas laranjas), processos multifônons (setas roxas). Estes processos contribuem na diminuição do

tempo de vida não radiativo, baixando ainda mais a eficiência quântica interna, o que torna o Si no volume um material praticamente não emissor de luz.

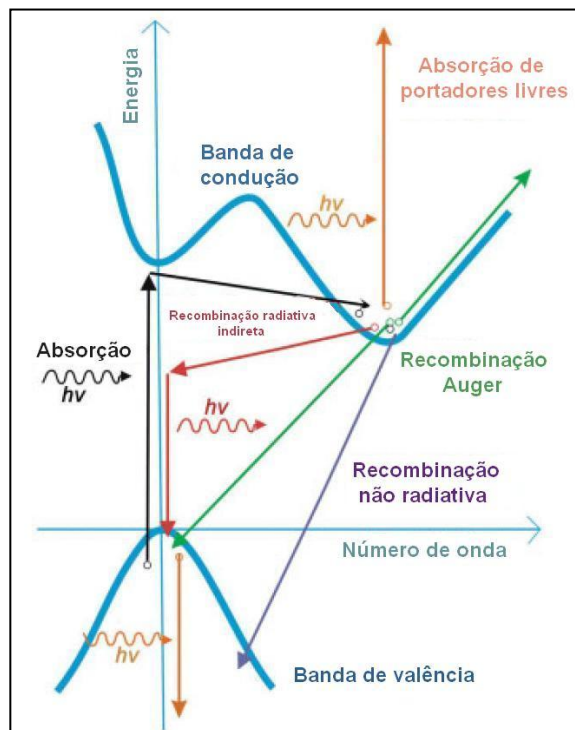


Figura 12 - Diagrama de energia do silício. As setas indicam os diferentes caminhos de recombinação para um elétron excitado. Setas pretas: absorção indireta. Setas vermelhas: recombinação radiativa indireta assistida por fônon. Setas azuis: recombinação não radiativa. Setas verdes: recombinação Auger. Setas laranjas: mecanismo de absorção de portadores livres. Figura adaptada de Daldosso *et. al.*¹¹³

Tendo em conta estas limitações no Si, várias estratégias têm sido propostas para melhorar a emissão de luz. Uma destas propostas é utilizar Silício de baixa dimensionalidade (ou nanocristalino), por exemplo, nanoaglomerados de átomos silício (Si-ncl).

Processos de recombinação excitônica em nanocristais de silício

A Figura 13 ilustra os principais eventos de excitação e recombinação em um nanocristal de Si. No caso de um nanocristal sem estados de defeitos (Figura 13(a)), os portadores de carga fotoexcitados relaxam rapidamente até os estados HOMO-LUMO do nanocristal. Após a formação do éxciton nestes estados ocorre a recombinação radiativa na

escala dos nanossegundos até o estado fundamental.¹¹⁴ Esta relaxação rápida é a responsável pela emissão no verde em silício poroso e tem sido associada a transições quase-diretas entre estados confinados no núcleo cristalino.²⁹

O processo radiativo final é alterado no caso de Ncs que possuem defeitos de superfície (associados a Oxigênio, por exemplo), que geram estados localizados dentro da lacuna de energia (Figura 13(b)). Após a relaxação energética, o éxciton é capturado rapidamente por estados de defeitos em tempos típicos que variam de (~ 400 fs)¹¹⁵ a (~ 5 ns)²⁹, dependendo do tipo de preparação da amostra. Nestes estados a recombinação é lenta, na escala dos microssegundos^{29, 114} e é responsável pela emissão no vermelho e infravermelho em silício poroso¹¹⁴ e em Si-ncs²⁹.

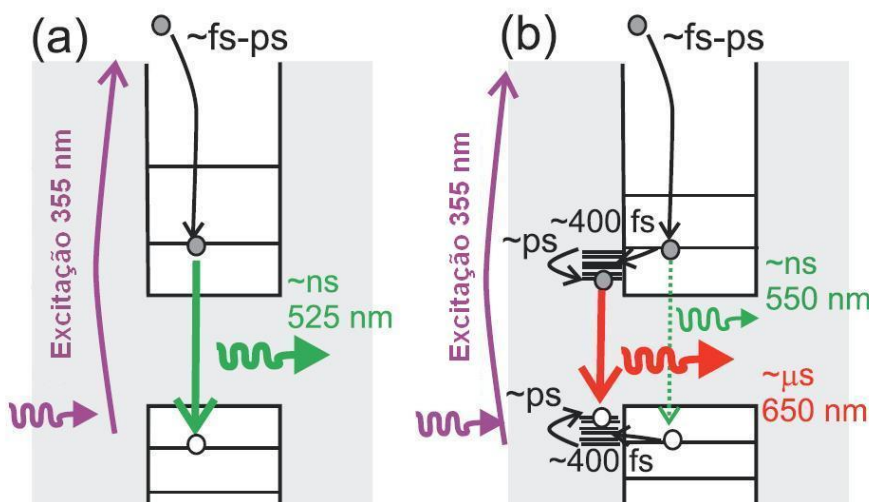


Figura 13 – Modelo esquemático dos mecanismos de recombinação radiativa em Si-ncs. (a) Recombinação a partir de estados confinados dentro do núcleo, (b) recombinação mediada por estados de superfície. Figura adaptada de Dohnalová *et. al.*¹¹⁴

A origem exata da alta eficiência da PL e dos processos ópticos em Si-ncs ainda está em debate.^{19, 116} Por exemplo, existem dois modelos que explicam os processos de recombinação: modelo de “estados de superfície”^{35-41, 56} que descrevem a recombinação de portadores aprisionados em estados superficiais do nanocristal, enquanto outros modelos defendem o “confinamento quântico” dos portadores no núcleo do nanocristal e explicam a recombinação através da estrutura de bandas de éxciton.^{29, 32-34} Neste último caso, o aumento na taxa radiativa é atribuído à relaxação da conservação do momento induzida pelo confinamento pelo princípio da incerteza de Heisenberg, o que abre um canal adicional de decaimento radiativo via transições quase-diretas que são transições não assistidas por fônons. Assim,

emissões excitônicas extremamente restritivas envolvendo fônons, devido à estrutura de banda indireta, são permitidas pela incerteza no momento (mistura de estados com vários k 's) produzida pelo confinamento quântico da ordem de poucos nanômetros. Uma estimativa simples usando a relação de incerteza de Heisenberg dá uma idéia da incerteza no momento quando a partícula está confinada em um espaço de dimensões de nanoescala. A relação de incerteza de Heisenberg $\Delta x \Delta p \geq \hbar$ pode ser escrita na forma de vetor de onda $\Delta x \Delta k \geq 2\pi$, sabendo que $p = \hbar k$. Supondo que o tamanho de um nanocristal, $d=1$ nm, a incerteza no espaço- k é $\Delta k \geq 2\pi \text{ nm}^{-1}$. Isto implica que Δk se estende ao longo da primeira zona de Brillouin do Si entre $k=0$ e $1,72\pi \text{ nm}^{-1}$. Portanto, o momento não está bem definido e é de se esperar transições eletrônicas quase-diretas nas quais fônons não estão envolvidos.¹¹⁷ Os cálculos teóricos de Hybertsen³⁰ mostram que para Ncs de tamanho de 1 nm as probabilidades das transições de zero fônons (ou transições quase-diretas) se comparam com as transições assistidas por fônons. Como consequência da relaxação da regra de conservação do momentum para as transições eletrônicas em Ncs, a probabilidade de absorção de luz e a taxa de recombinação radiativa aumentam.¹¹⁷

A Figura 14 apresenta o gráfico em escala monolog da dependência das taxas radiativas k_r com a energia de confinamento. A energia de confinamento está definida como o deslocamento em energia da banda de emissão da PL em relação ao valor esperado para silício no volume. Os símbolos coloridos são as medidas realizadas recentemente por Sykora e colaboradores²⁹ utilizando espectroscopia ultra-rápida para duas series de amostras de Si-ncs em suspensão coloidal preparadas com técnicas diferentes. Os símbolos pretos são os resultados de Kovalev¹¹⁸ para taxas de transição quase-diretas (quadrados negros) em Si-ncs através de medidas de PLE ressonante. Esta comparação mostra que as taxas radiativas concordam em valores absolutos através da extensão linear. Para baixas energias de confinamento, os resultados concordam com a teoria. Por exemplo: para 0,8 eV, o resultado é $k_r \approx 0,13 \mu\text{s}^{-1}$ e o valor teórico é $k_r \approx 0,1 \mu\text{s}^{-1}$.^{30, 118} Os dois resultados experimentais se ajustam muito bem com uma dependência exponencial do tipo $k_r \propto \exp(E_c/E_0)$, com $E_0 = 115 \text{ meV}$ (linha vermelha). Este resultado prevê um aumento muito maior que aquele previsto pela teoria de massa efetiva para transições assistidas por fônons³⁰ (linha tracejada preta), ou seja, $k_r \propto (E_c)^{3/X}$, com $1,2 \leq X \leq 2$ dependendo da abordagem teórica utilizada^{30, 33, 119}. Comparação de k_r medida por vários autores sugere que o grande aumento exponencial (linear no gráfico monolog) não depende da amostra e é uma propriedade intrínseca dos Si-NCs.

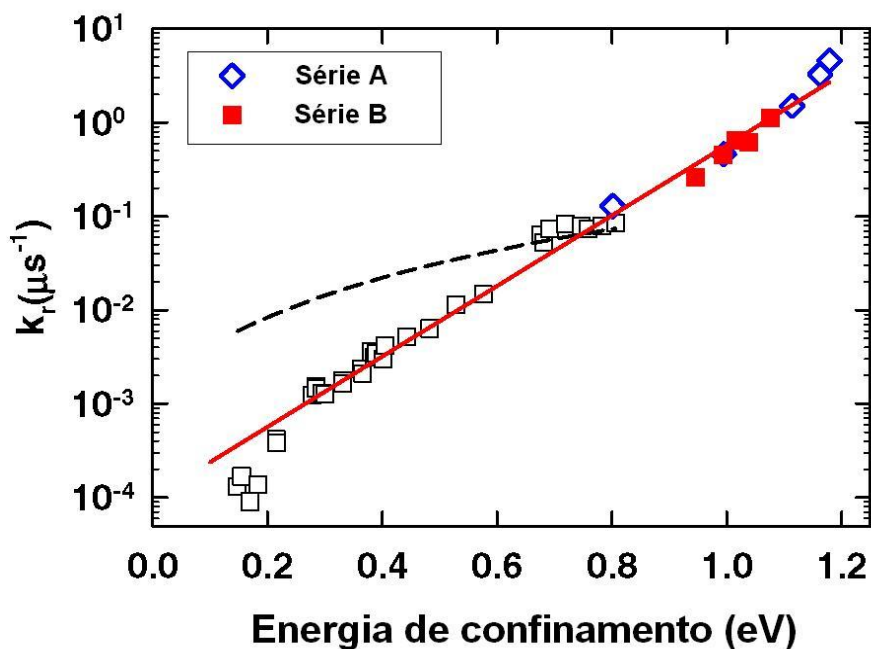


Figura 14 - Dependência da taxa radiativa com a energia de confinamento. Os símbolos coloridos são os resultados de Sykora *et. al.*²⁹. Os quadrados pretos são as transições quase-diretas medidas por Kovalev¹¹⁸. A linha preta é a dependência teórica para transições assistidas por fônons calculadas por Hybertsen³⁰. A linha vermelha é o ajuste feito com uma exponencial $\exp(E_c/E_0)$, $E_0 = 115$ meV.

Em sistemas de alta densidade de Ncs, as interações Nc-Nc também podem influenciar as propriedades de emissão. Recentemente, Lockwood *et. al.*¹²⁰ realizaram simulações da luminescência utilizando o método de Monte Carlo para uma distribuição de Si-ncs que interatuam. Diferentes tipos de interações foram consideradas: transferência de energia tipo Förster, tunelamento e captura em estados de defeitos. A Figura 15 mostra o espectro de emissão de 5000 Ncs com tamanho médio 2,15 nm de raio. O histograma azul corresponde ao espectro de emissão de Ncs totalmente isolados e livres de defeitos. Ao incluir as interações entre nanocristais fotoexcitados e sem defeitos, o espectro desloca para baixas energias (espectro verde). Esse forte deslocamento para o vermelho é devido ao processo de transferência de energia e tunelamento para nanocristais de menor energia (maior tamanho). O aumento da concentração de defeitos resulta nos espectros consecutivos (amarelo, laranja, vermelho e marrom).

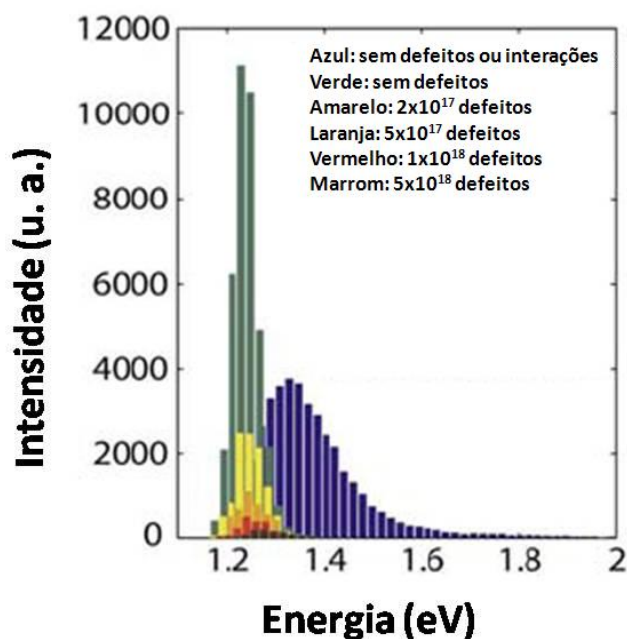


Figura 15 - Espectros de emissão de Si-ncs. Ncs sem defeitos ou interações (espectro azul), Ncs com concentração de defeitos 2×10^{17} , 5×10^{17} , 1×10^{18} , 5×10^{18} , espectros (verde, amarelo, laranja, vermelho e marrom), respectivamente. Figura adaptada de Lockwood *et. al.*¹²⁰

Saturação da luminescência em nanocristais

Efeitos da saturação da luminescência ocorrem quando mais de um éxciton estão presentes em um único nanocristal. A principal razão para isso é a alta taxa dos processos Auger devido à quebra das restrições imposta pela conservação do momento total em nanocristais.⁸⁵ No regime de baixa excitação, quando não mais que um éxciton está presente no nanocristal, o efeito Auger é zero. A ocupação do nanocristal por dois éxcitons pode ser alcançada no regime de alta excitação e a concentração de portadores de carga é muito alta (da ordem de 10^{18} a 10^{20} cm^{-3}) devido ao confinamento quântico no nanocristal. Nessas condições, a taxa do processo Auger aumenta, o que resulta na aniquilação imediata (poucos ns) de um dos éxcitons. Esse efeito é ainda maior em sistemas com altos tempos de vida como os Si-ncs ($\tau_R \sim 10^{-6}$ a 10^{-3} s), para os quais fica fácil excitar um segundo éxciton dentro antes que o primeiro tenha recombinado para uma dada potência de excitação. Em Si-ncs, portanto, é impossível existir mais que um éxciton por nanocristal, o que reflete na saturação da luminescência.

Este efeito pode ser modelado como se segue.⁸⁵ Cada nanocristal pode estar somente em três estados de ocupação possíveis em um dado tempo: desocupado, ocupado por um éxciton e ocupado por dois éxcitons. Nanocristais com mais de dois éxcitons são improváveis devido à alta taxa do processo Auger. Considerando que a presença de um éxciton não modifica a absorção do segundo éxciton, para uma distribuição de nanocristais as equações de taxa são:

$$\begin{aligned}\dot{N}_0 &= -N_0G + \frac{N_1}{\tau_{rad}}, \\ \dot{N}_1 &= N_0G - N_1G - \frac{N_1}{\tau_{rad}} + \frac{N_2}{\tau_A}, \\ \dot{N}_2 &= N_1G - \frac{N_2}{\tau_A}, \\ N &= N_0 + N_1 + N_2,\end{aligned}$$

onde, N_0 , N_1 , N_2 são os números de nanocristais que contêm 0, 1, e 2 éxcitons, respectivamente, N é o número total de nanocristais, τ é o tempo de vida radiativo total do éxciton e τ_A é o tempo de recombinação Auger em nanocristais com dois éxcitons. $G = \sigma\varphi$, é a taxa de geração do éxciton, onde φ é a fluência de excitação ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$). A secção de choque de absorção σ (cm^2) geralmente é uma função que depende das energias de excitação e de detecção $\sigma(E_{ex} - E_{gap})$. Resolvendo o sistema de equações acima para o estado estacionário ($\dot{N}_s = 0$, $s = 0, 1, 2$) e considerando que os tempos de recombinação Auger são muito mais rápidos que os tempos de vida radiativos típicos ($\tau_A \sim 10^{-9}\text{s} \ll \tau_{rad} \sim 10^{-6}\text{s}$), a intensidade da PL é dada pela equação,

$$I_{PL} \sim \frac{N_1}{\tau_{rad}} \sim \frac{N\sigma\Phi}{1 + \tau_{rad}\sigma\Phi} \quad 7$$

A equação acima relaciona a intensidade da PL com σ , τ_{rad} e Φ . Observa-se que para baixa excitação óptica (Φ pequeno), a intensidade da PL possui uma dependência linear com Φ , isto é,

$$I_{PL} \sim N\sigma\Phi \quad 8$$

e para altas intensidades de excitação (Φ grande), o segundo termo do denominador na equação 7 torna-se importante.

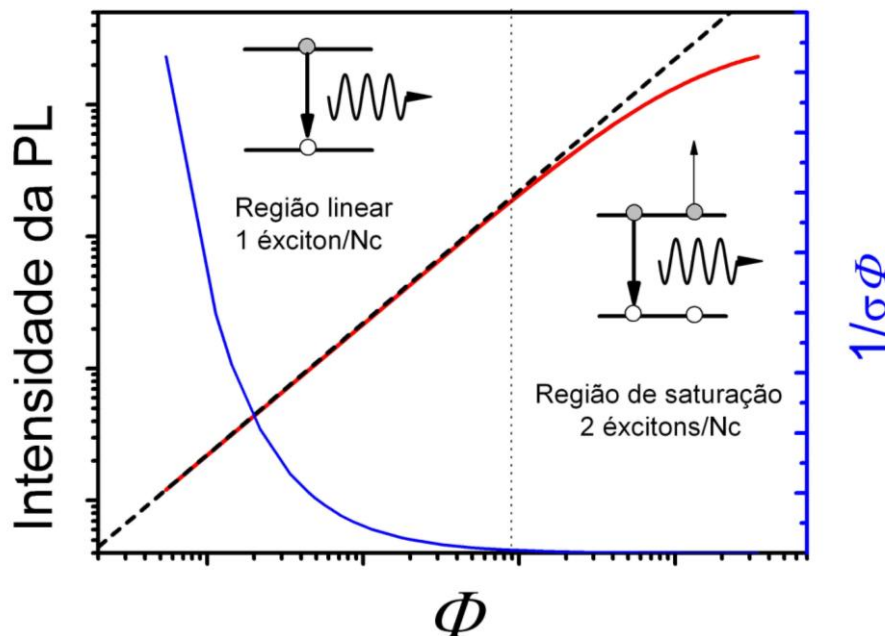


Figura 16 Dependência da intensidade da PL com a fluência de excitação. Para baixas fluências, a dependência é linear (1 éxciton/ N_c) e para altas fluências um fenômeno de saturação acontece devido ao fenômeno Auger. A linha vermelha é o comportamento dado pela equação 7 e a linha tracejada é dada pela equação 8. A curva azul é o tempo de geração de um éxciton. A linha pontilhada divide os dois regimes.

A Figura 16 ilustra a dependência da intensidade da PL com a fluência de excitação, curva vermelha dada pela equação 7. A linha tracejada é a relação linear dada pela equação 8. A linha pontilhada divide dois regimes. No regime linear (baixas fluências), a emissão se deve à recombinação de um éxciton por nanocristal. No regime de saturação (altas fluências), o fenômeno Auger acontece e um éxciton é aniquilado. Na Figura 16 é também apresentado o tempo de geração de um éxciton dentro do N_c (curva azul), dado pelo inverso da taxa de geração, ou $1/\sigma\Phi$. Para baixas fluências, o tempo para gerar um éxciton é muito longo, muito maior que o tempo de recombinação total τ do éxciton e o nanocristal é populado somente por um éxciton. Para altas fluências, o tempo para gerar um éxciton dentro é da ordem ou menor que o tempo de recombinação, o que aumenta a probabilidade de ter um nanocristal ocupado por dois éxcitons

Estrutura fina dos estados excitônicos

A interação entre os spins do elétron e dos buracos ocasiona uma abertura dos níveis excitônicos: um estado de maior energia (estado singleto) e outros três degenerados de energia menor (estado tripleto). A separação entre estes estados é chamada de energia de troca Δ (*energy exchange splitting*), ver Figura 17. Este valor é proporcional à superposição das funções de onda do elétron e do buraco,⁸⁵

$$\Delta \propto \int d^3r |\varphi(r_e, r_h)|^2$$

Esta interação pode ser considerada como uma perturbação fraca em semicondutores no volume.⁸⁵ Para o éxciton no silício cristalino, a energia de troca é aproximadamente $150 \mu\text{eV}^{121}$ e possui um papel pouco relevante nas transições ópticas. Esta interação aumenta quando efeitos de confinamento são apreciáveis, ou seja, quando a dimensão do nanocristal é da ordem do raio de Bohr do éxciton que é aproximadamente ($\sim 5 \text{ nm}$) no silício. É bem reconhecido que a interação de troca possui um papel fundamental na descrição das propriedades ópticas básicas dos Ncs.^{19, 48, 70, 122-129}

Recentemente, Julsgaard *et. al.*¹³⁰ estudaram o processo de termalização dos estados excitônicos em Si-ncs. A Figura 17 ilustra os processos de recombinação no modelo excitônico de dois níveis. $\Gamma_{S,R}$, $\Gamma_{T,R}$ são as taxas de recombinação radiativas dos estados singleto e tripleto, respectivamente e $\Gamma_{S,NR}$, $\Gamma_{T,NR}$ são as taxas de recombinação não radiativas associadas a estes estados. Γ_{ST} e Γ_{TS} são as taxas de troca de spin do éxciton no estado singleto para o tripleto e do éxciton no estado tripleto para o singleto, respectivamente. Os éxcitons possíveis podem ter momentos angulares totais de $J_Z^{exc} = +2(\uparrow\uparrow), J_Z^{exc} = -2(\downarrow\downarrow), J_Z^{exc} = +1(\uparrow\downarrow), J_Z^{exc} = -1(\downarrow\uparrow)$.¹²⁵

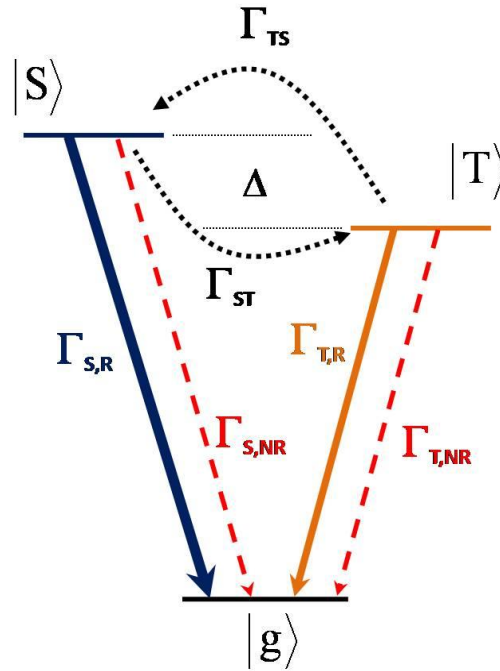


Figura 17 - Estrutura fina do éxciton. Os estados singlete e tripleto estão separados por uma energia Δ . São esquematizados os processos de recombinação no modelo excitônico de dois níveis.

Neste modelo, as equações de taxa que descrevem a população dos estados singlete e tripleto são,

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_S}{\partial t} &= -(\Gamma_S + \Gamma_{ST})\rho_S + \Gamma_{TS}\rho_T, \\ \frac{\partial \rho_T}{\partial t} &= \Gamma_{ST}\rho_S - (\Gamma_T + \Gamma_{TS})\rho_T,\end{aligned}$$

9

Nas quais, ρ_S e ρ_T descrevem as populações dos estados singlete e tripleto, respectivamente. $\Gamma_S = \Gamma_{S,R} + \Gamma_{S,NR}$ é a taxa de decaimento total do estado singlete (e similarmente para Γ_T). Os seguintes pontos devem ser considerados na resolução deste sistema de equações (1) as taxas de troca de spin são grandes comparadas às taxas de decaimento do éxciton, tal que: $\Gamma_{ST}, \Gamma_{TS} \gg \Gamma_S, \Gamma_T$. (2) os processos de troca de spin garantem que o sistema chegue ao equilíbrio térmico rapidamente. A relação, $\Gamma_{TS} = \Gamma_{ST} e^{-\Delta/kT}$ assegura esta condição. (3) logo após a excitação do laser e subsequente relaxação intrabanda (que é da ordem dos subpicossegundos¹¹⁵) a população dos portadores nos estados singlete e tripleto é aleatória, ou seja, $\rho_S(0) = \rho_T(0) = 1/2$. Esta suposição é baseada na perda de polarização do spin na

relaxação assistida por fônons dentro do Nc.¹³¹ Considerando estes pontos, pode-se determinar a população de cada estado no tempo t para uma dada temperatura T da forma

$$\rho_S(t) = \frac{\frac{1}{2} [1 - e^{-\Delta/kT}] e^{-\gamma_1 t} + e^{-\Delta/kT} e^{-\gamma_r t}}{1 + e^{-\Delta/kT}}, \quad 10$$

$$\rho_T(t) = \frac{-\frac{1}{2} [1 - e^{-\Delta/kT}] e^{-\gamma_1 t} + e^{-\gamma_r t}}{1 + e^{-\Delta/kT}}, \quad 11$$

onde, $\gamma_r = \Gamma_{ST} + \Gamma_{TS}$ é uma taxa de decaimento rápida de termalização do spin e $\gamma_1 = (\Gamma_S e^{-\Delta/kT} + \Gamma_T) / (1 + e^{-\Delta/kT})$ caracteriza o decaimento da população total, $\rho_S(t) + \rho_T(t) = e^{-\gamma_r t}$.

A probabilidade de emissão de um fóton depende do produto das taxas de decaimento radiativas e da ocupação, ou seja, $p(t) = \Gamma_{S,R} \rho_S(t) + \Gamma_{T,NR} \rho_T(t)$ e é dada pela equação,

$$p(t) = \frac{\frac{1}{2} (\Gamma_{S,R} - \Gamma_{T,R}) (1 - e^{-\Delta/kT})}{1 + e^{-\Delta/kT}} e^{-\gamma_r t} + \frac{\Gamma_{T,R} + \Gamma_{S,R} e^{-\Delta/kT}}{1 + e^{-\Delta/kT}} e^{-\gamma_1 t} \quad 12$$

Esta equação define os processos radiativos de éxcitons em nanocristais. Nota-se que para $t \gg \gamma_r^{-1}$ a população de éxcitons já está termalizada e o segundo termo na equação anterior determina a emissão de luz. Tempos de termalização γ_r^{-1} entre 100-500 ns foram estimados por Julsgaard *et. al.*¹³⁰ para temperaturas entre 16-300 K. Assim, a taxa radiativa total da PL medida experimentalmente após a termalização para tempos longos >500 ns pode ser escrita na forma,

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{\Gamma_{T,R} + \Gamma_{S,R} e^{-\Delta/kT}}{1 + e^{-\Delta/kT}} \quad 13$$

Esta equação é basicamente o resultado obtido por Calcott *et. al.*¹³² considerando uma estatística de Boltzmann para o equilíbrio térmico da população entre o estado singleto e o estado tripleto. No entanto, no modelo de Calcott, leva-se em consideração a degenerescência tripla do estado tripleto e a taxa radiativa é dada pela equação,

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{3\Gamma_{T,R} + \Gamma_{S,R}e^{-\Delta/kT}}{3 + e^{-\Delta/kT}} \quad 14$$

onde, $\Gamma_{T,R}$ e $\Gamma_{S,R}$ são as taxas radiativas dos estados tripleto e singleto, respectivamente, k é a constante de Boltzmann, Δ é a energia de troca e T é a temperatura.

A dependência temporal da recombinação radiativa do éxciton para escala de tempos longos (tempos maiores do tempo de termalização) pode ser descrita pelo segundo fator na equação 12, que é proporcional a uma exponencial simples. No entanto, decaimento multiexponencial é geralmente observado em sistemas heterogêneos, tal como o caso de uma distribuição de Si-ncs de tamanhos distintos.

Decaimento da fotoluminescência em nanocristais de silício

Decaimento não exponencial e multiexponencial da PL têm sido amplamente observados na relaxação de portadores de carga confinados em materiais nanoestruturados baseados em silício.^{51, 52, 115, 126, 133-149} e a função que descreve a forma de decaimento da emissão no tempo é dada pela função exponencial alongada (*stretched-exponential function* ou exponencial de Kohlrausch)¹⁵⁰, da forma

$$I(t) = I_0 \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad 15$$

com, I_0 é a intensidade inicial da PL, τ é o tempo de vida, e $\beta \leq 1$ é o parâmetro não exponencial. Para $\beta = 1$ o comportamento é monoexponencial. Para $\beta < 1$, a curva de decaimento apresenta um caráter não exponencial.

A função de função exponencial alongada, inicialmente escrita na forma, $P(t) = \exp[-(t/\tau_0)^\beta]$ ¹⁵¹, foi idealizada e usada pela primeira vez pelo Rudolph Kohlrausch (1809–1858)¹⁵² para descrever a relaxação temporal da descarga de um capacitor (jarra de Leyden), após concluir que uma exponencial simples com o tempo era inadequada.¹⁵³ Em estudos da relaxação de sistemas complexos, a função de Kohlrausch é freqüentemente usada como uma lei de decaimento puramente empírica. A função de Kohlrausch foi usada pela primeira vez

em luminescência por Werner¹⁵⁴ em 1907 para descrever decaimentos temporais rápidos de fósforos inorgânicos.

Tempos típicos de relaxação a temperatura ambiente para Si-ncs estão entre 1-500 μ s dependendo da energia de detecção^{125, 126, 134, 135, 137, 143, 144, 146-149} com valores típicos de beta entre 0,5-0,8^{126, 134, 135, 137, 143, 144, 146-149, 155, 156}.

Três modelos têm sido propostos na literatura para explicar o alongamento da dinâmica da PL neste tipo de materiais e são diferenciadas de acordo as suas considerações ao escape dos portadores desde os estados confinados dentro do Nc.

O primeiro modelo, proposto por Pavesi e Ceschini¹³³ para descrever a dinâmica da PL em silício poroso, baseia-se na suposição de que os portadores de carga podem facilmente migrar entre diferentes estados de núcleo de ncs vizinhos por tunelamento através da barreira de potencial da camada de óxido que envolve a região cristalina. Um grupo de Ncs é representado como uma rede interconectada de estados confinados onde distribuições de atrasos aleatórios impedem a recombinação dos portadores. Aqueles atrasos determinam a forma da relaxação da PL.^{126, 157} Contudo, evidencia contra a migração entre Ncs tem sido reportada em dois trabalhos distintos. Mihalcescu *et. al.*¹⁵⁸ aportam argumentos baseados em excitação ressonante enquanto Guillois *et. al.*¹³⁵ demonstram que a dinâmica da PL é independente da distância entre Ncs.

O segundo modelo desconsidera qualquer transporte entre Ncs, afirma que o decaimento da PL é afetado pelo escape dos portadores confinados para estados não radiativos localizados perto do Nc.^{141, 142, 159} A probabilidade de escape está determinada pelo desordem local na interface do Nc e ao ambiente ao redor dele.¹⁵⁹ As mudanças entre Ncs independentes dentro da amostra resulta em distribuições da taxa de escape, e concomitantemente dispersões na taxa de recombinação não radiativa.

O terceiro mecanismo surge da noção de que a relaxação da PL está determinada pela relaxação global e independente da migração confinada da transição de estados de núcleo a qual, sugere, resulta em dispersões das taxas radiativas.^{51, 135} Delerue *et. al.*⁵¹ afirmam que pequenas mudanças na estrutura do Si-nc pode causar grandes mudanças na superposição das funções de onda do elétron e do buraco no espaço k . Isto, junto com a natureza multifônon das transições de estados confinados, poderia resultar em dispersões das taxas radiativas em qualquer sistema de Ncs de energia de lacuna indireta.

Recentemente, o fenômeno de intermitência da emissão (*blinking*) em Si-ncs isolados foi invocado para explicar a relaxação multiexponencial da PL.¹⁴³

No entanto, sem quaisquer suposições sobre o que afeta o comportamento esperado exponencial, pode-se avaliar a escala de tempo de decaimento da PL usando a lei exponencial estirada empírica acima escrita.

CAPITULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo descreveremos os materiais e métodos usados para o estudo das propriedades ópticas de filmes de Si-ncs/SiO₂. Começaremos pela descrição das características e método de preparação das amostras estudadas, a nucleação e crescimento dos Ncs devido ao tratamento térmico a altas temperaturas (seção 3.1). Os distintos métodos de caracterização estrutural e caracterização óptica serão descritos nas seções (3.2 e 3.3).

3.1 Preparação das amostras

Filmes de SiO₂ contendo excesso de Si foram depositados sob substrato de Si ou quartzo pela técnica de deposição química estimulada por plasma (*electron cyclotron resonance-plasma enhanced chemical vapor deposition* ou ECR-PECVD). Esta técnica usa SiH₄ como gás precursor e oferece boa passivação e estabilidade interfacial Si/SiO₂. O sistema usado encontra-se no Departamento de Engenharia Física da Universidade McMaster, Canada. A espessura de todos os filmes estudados foi de ~2 μm. Duas séries distintas foram preparadas:

Serie 1: Filmes de óxido de silício subestequiométricos Si_yO_{1-y} foram depositados sobre substratos de quartzo. As frações de silício foram $y = 0,36; 0,39; 0,42$. O tratamento térmico dos filmes foi feito num forno tubular sob atmosferas de Argônio (Ar) ou (Ar+5%H₂) por duas horas e a temperaturas $T_a = 900, 1000, 1100$ °C.

Serie 2: Filmes de óxido de silício subestequiométricos Si_yO_{1-y} foram depositados em substratos de silício. As frações de silício foram $y = 0,34; 0,36; 0,40$. O tratamento térmico dos filmes foi feito num forno tubular sob atmosferas de Ar+5%H₂ por duas horas e à temperatura $T_a = 1200$ °C.

O tratamento térmico a altas temperaturas (≥ 900 °C) favorece o processo de nucleação e crescimento dos Ncls, bem como uma separação das fases de silício cristalino e da matriz amorfa de SiO₂ (ver Figura 18).^{63, 145, 160} As distintas atmosferas permitiram ensaios com ou sem passivação de defeitos do tipo *dangling bonds* na superfície dos Si-ncl.

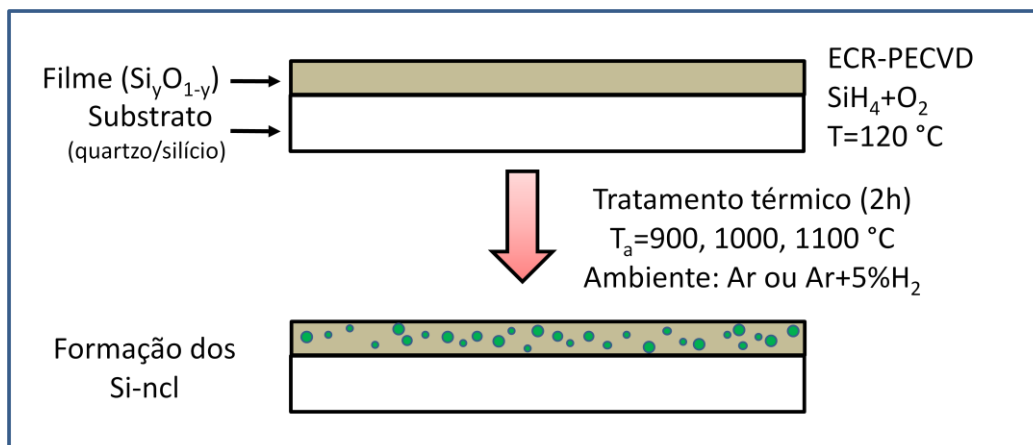


Figura 18 - Deposição dos filmes de oxido de silício enriquecido com silício e formação dos nanoclusters de silício através do tratamento térmico.

Nucleação e crescimento dos Si-ncs

Antes de realizar o tratamento térmico a altas temperaturas, os filmes de $\text{Si}_y\text{O}_{1-y}$ apresentam uma estrutura amorfa, com uma grande quantidade de estados de defeitos. Os pontos de nucleação são ativados termicamente, e após o tratamento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$, os átomos de Si começam a formar pequenos aglomerados (Si-ncls). Para esta baixa temperatura, os Si-ncls estão na fase amorfa, que é caracterizada pela baixa eficiência de emissão. Quando a temperatura de tratamento térmico aumenta, a fase cristalina é a fase dominante e vários nanoclusters de alta cristalinidade e de alta eficiência de emissão são formados dentro da matriz. Com o subsequente aumento da temperatura, os nanoclusters começam a se aglomerar para formar nanoclusters maiores de baixa probabilidade de emissão, similar à natureza do silício no volume. Resultados experimentais do crescimento dos Si-ncs tem sido explicados com o modelo proposto pelo Nesbit⁶² para filmes finos de SiO_x preparados por CVD. De acordo com esse modelo, a difusão dos átomos de Si é o mecanismo que controla o crescimento do nanocristal. Este comportamento pode ser interpretado no âmbito da difusão do Si em SiO_2 , que é muito baixa para $T_a = 900\text{ }^\circ\text{C}$ e da ordem de $10^{-16}\text{ cm}^2/\text{s}$ para T_a entre 1000 e $1100\text{ }^\circ\text{C}$.⁶² Além de favorecer o crescimento dos ncls, a temperatura de tratamento térmico também favorece o processo de cristalização.

3.2 Caracterização estrutural

Diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas para o estudo das propriedades estruturais e ópticas dos nanocristais de Si embebidos em matriz amorfa de SiO₂. A seguir descreveremos de maneira resumida estas técnicas utilizadas neste trabalho.

3.2.1 HRTEM, XRD e Retroespalhamento Rutherford

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*high resolution transmission electron microscopy* ou HRTEM) consegue resolver a estrutura cristalina em escalas próximas a um Angstrom (0,1 nm). Sob condições de operação adequadas e com amostras bem preparadas, os arranjos atômicos e desvios da cristalinidade podem ser identificados com bastante precisão. HRTEM é uma ferramenta valiosa para a caracterização de materiais nanoestruturados.¹⁶¹

A técnica de difração de raios X (*x-ray diffraction* ou XRD) em contraste com a técnica HRTEM, apresenta vantagens significativas sendo não invasiva e não destrutiva. A determinação dos tamanhos dos Si-ncs através de XRD é potencialmente mais confiável que em HRTEM devido a média no volume sobre um grande número de Si-ncls quando a amostra é iluminada pelo raio X.⁶³ Com esta técnica é possível conhecer a presença da fase amorfa e cristalina do silício precipitado no filme mediante a identificação do sinal de difração de raios X característico.¹⁶²

A espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (*Rutherford backscattering spectroscopy* ou RBS) é uma ferramenta importante para a análise de materiais. Está baseada no fenômeno de espalhamento Rutherford, no qual partículas carregadas são espalhadas pelos núcleos da amostra analisada.¹⁶³ Esta espectroscopia foi utilizada para a determinação da fração de silício (y) no filme.

Estas medidas de caracterização estrutural foram realizadas no departamento de engenharia física da universidade McMaster no Canadá.

3.2.2 Microscopia confocal Raman

A espectroscopia Raman é uma ferramenta poderosa não destrutiva e amplamente utilizada para estudar propriedades vibracionais e estruturais de cristais simples.¹⁶⁴ Neste trabalho, a espectroscopia confocal Raman foi utilizada para o estudo das propriedades estruturais dos Si-ncs e foi de grande ajuda para a determinação da fração cristalina dos nanoclusters.

Os espectros Raman dos filmes depositados em substratos de quartzo foram coletados a temperatura ambiente utilizando um microscópio confocal Raman (Witec, modelo ALPHA 300 AR). A linha 514 nm de um laser de Argônio (Melles Griot, modelo 35-LAL-515-230) foi utilizada como fonte de excitação. A potência máxima (na amostra, depois do microscópio) foi aproximadamente ~70 mW. Porém um estudo prévio determinou a potência (<20 mW) para a qual efeitos de aquecimento fossem mínimos. Um monocromador (Acton Research, modelo 2300i acoplado com uma CCD) permitiu a coleção dos espectros Raman. Este equipamento encontra-se no grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos, USP.

3.3 Caracterização óptica

Diversas técnicas espectroscópicas foram utilizadas para o estudo de processos ópticos envolvidos nos Si-ncs. A seguir, serão explicadas de forma resumida as metodologias relacionadas com as distintas técnicas utilizadas neste trabalho.

3.3.1 Absorção óptica

O método mais direto e, talvez, o mais simples para estudar a estrutura de bandas de um semicondutor, é medindo o espectro de absorção.

O equipamento utilizado para as medidas de absorbância foi um espectrômetro Perkin Elmer UV/VIS/NIR Lambda 900 do laboratório de Espectroscopia Laser do Instituto de Física de São Carlos. Ele possui lâmpadas de deutério e Tungstênio que operam na faixa entre 180 – 3000 nm.

3.3.2 Fotoluminescência (cw)

A fotoluminescência (PL) é uma técnica de caracterização poderosa e não destrutiva que serve para medir propriedades ópticas de um sistema. A PL é a emissão espontânea de luz de um material sob excitação óptica. Uma fonte de luz de excitação (luz laser ou luz gerada por uma lâmpada) é direcionada sobre uma amostra, e para energia maior que a lacuna de energia do material, fótons são absorvidos e as excitações eletrônicas são criadas. Eventualmente, essas excitações relaxam e os portadores de carga fotoexcitados voltam para o estado fundamental. A relaxação pode acontecer radiativamente, com a emissão de fótons, ou não radiativamente, através da recombinação via processos intrínsecos (tipo Auger, p. exemplo) ou estrínsecos (relaxação via defeitos).

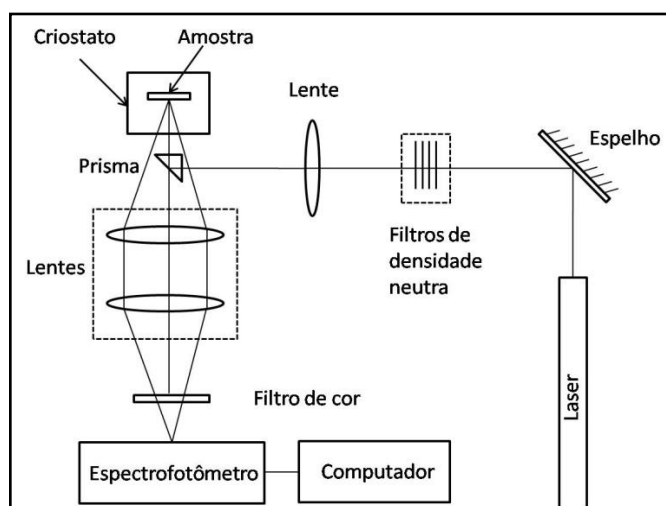


Figura 19 - Diagrama ilustrativo do sistema de PL (cw).

Um diagrama ilustrativo do sistema de PL utilizado neste trabalho é mostrado na Figura 19. O sistema permite estudar espectros de luminescência no estado estacionário usando um laser de onda contínua (cw) de He-Cd (Kimmon, modelo 1K5652R-G) com duas linhas de excitação em 325 nm (3,81 eV) e 442 nm (2,81 eV). A luz laser é focada na amostra e a emissão é coletada e focada com um par de lentes na entrada de um espectrômetro (Ocean Optics, modelo HR4000 com CCD de silício). A potência máxima em 325 nm é de 23 mW e em 442 nm de 80 mW. Uma série de filtros de densidade neutra permite variar a potência de excitação óptica que incide na amostra. Um criostato de Helio (Cryo, modelo 152-533-DCW) facilita o resfriamento da amostra no intervalo 4-300 K. Com um controlador de temperatura

(Neocera, modelo LTC-11) é possível fixar a temperatura no valor desejado, para o estudo da luminescência em estado de quase equilíbrio térmico.

3.3.3 Excitação da fotoluminescência (PLE)

Medidas de excitação quase ressonantes da PL foram realizadas. A Figura 20 mostra o diagrama ilustrativo do sistema de PLE utilizado. Um laser de Titânio Safira pulsado (Coherent[®], modelo Libra-S: *Ti: Sapphire Regenerative Amplifier*) operando no regime de femtossegundo com taxa de repetição de 1 kHz no comprimento de onda 800 nm e de largura de pulso em torno de 70 fs foi usado para excitar um amplificador óptico paramétrico (Coherent[®], modelo Opera – *VIS Optical Parameter Amplifier*) para a conversão de comprimentos de onda entre 575 nm – 780 nm.

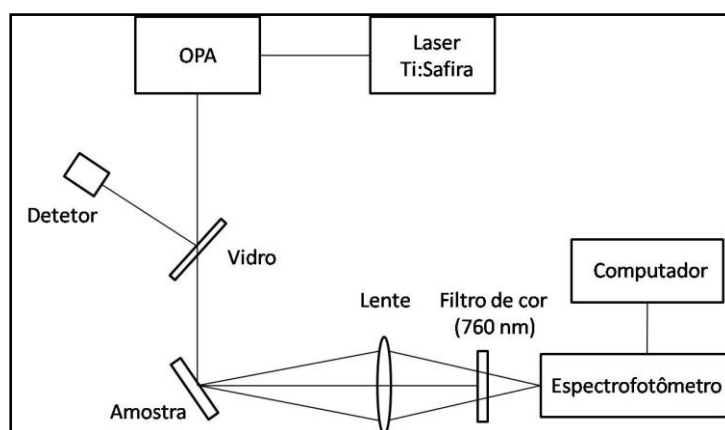


Figura 20 - Diagrama ilustrativo do sistema de PLE.

Os espectros de PL foram coletados com um espectrofotômetro (Ocean Optics, modelo HR4000 com CCD de silício). Um filtro de cor de 760 nm foi usado para filtrar a fonte de excitação. Um detector de diodo foi utilizado para medir a intensidade de excitação I_0 , e que foi tomada como intensidade de referência. O sinal da PLE foi calculado através da razão I/I_0 , onde I é a intensidade do máximo da banda de emissão da PL. O sinal da PLE é proporcional à densidade de estados eletrônico do nanocristal.

3.3.4 Fotoluminescência resolvida no tempo

A espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo permite estudar processos dinâmicos em materiais. Geralmente, após iluminar um material com lâmpada flash ou luz laser pulsada, a emissão é monitorada como função do tempo após a excitação mediante técnicas espectroscópicas.

A Figura 21 mostra o esquema experimental para as medidas de PL resolvidas no tempo. O segundo harmônico (532 nm, 6 Hz de taxa de repetição) de um laser de Nd:YAG (Continuum, modelo Surilate I) operando no modo Q-switch foi utilizado como fonte de excitação. A largura do pulso nesse sistema é de 5 ns. O decaimento da PL foi detetado por um monocromador (Thermo Jarrel Ash Corporation, modelo 82497, de 25 cm comprimento focal) acoplado a uma fotomultiplicadora (Hamamatsu, modelo R928). A saída do detector foi armazenada num osciloscópio digital que fez a média de 250 pulsos para melhorar a relação sinal-ruído. A resposta linear do sistema de aquisição do sinal foi testada antes das medidas dos tempos de vida das amostras estudadas neste trabalho.

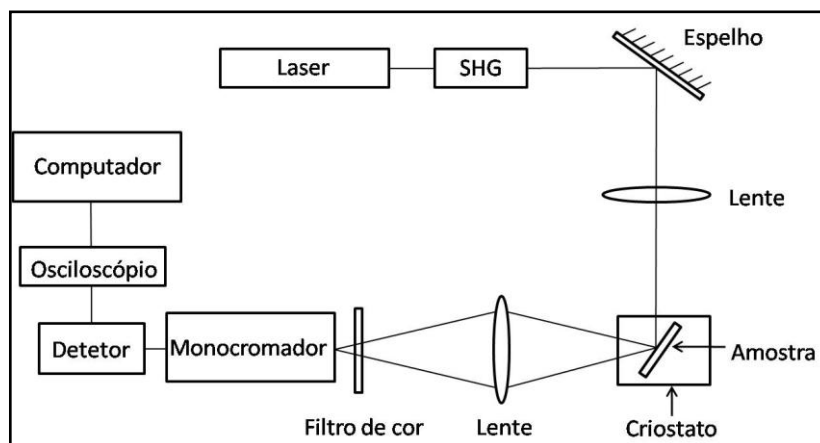


Figura 21 - Diagrama ilustrativo do sistema de PL resolvido no tempo.

CAPITULO 4

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

O presente trabalho foi fruto da colaboração de pesquisadores da Argentina, Brasil e Canadá iniciada através de Projeto CNPq/CIAN. Nesse projeto, recebemos Si-ncs embebidos em filme de SiO₂ preparados no Canadá pela técnica *Chemical Phase Deposition* (CVD) para estudar os processos ópticos responsáveis pela emissão desse material. As amostras foram preparadas sob diversas condições e apresentaram fases amorfas e cristalinas. A caracterização estrutural no que diz respeito às medidas de HRTEM, XRD e Retroespalhamento Rutherford foram realizadas também pela parte Canadense. Essas medidas permitiram determinar o tamanho médio dos nanocristais nas amostras. A caracterização estrutural por espectroscopia Raman e as medidas ópticas por luminescência CW e resolvida no tempo foram realizadas pelos parceiros de São Carlos. Coube à parte Argentina as medidas elétricas e de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). A simbiose entre os vários Grupos foi promissora. A seguir serão descritos os principais resultados da caracterização estrutural.

4.1 Medidas HRTEM, XRD e Retroespalhamento Rutherford

A Figura 22 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) para a amostra com fração de silício $y = 0,39$ e tratada a 1000 °C sob atmosfera de Ar. É possível visualizar a formação de regiões cristalinas demarcadas dentro dos círculos brancos. Pode-se ver que os nanocristais possuem geometria quase esférica, de tamanhos distintos e separados por uma fase amorfa de Si_yO_{1-y}, o que caracteriza uma distribuição de tamanhos de nanocristais nas amostras aqui estudadas. A distância média entre os nanocristais nessa imagem é ~3 nm. Apesar do pequeno tamanho dos nanocristais, os planos da rede cristalina estão bem resolvidos, confirmando sua cristalinidade. O diâmetro médio é ~2,5 nm, similar a resultados reportados na literatura¹⁰⁴ para amostras preparadas sob

condições similares. As imagens foram feitas no departamento de Engenharia Física da Universidade McMaster em Canada pelo Dr. Tyler Roschuk.

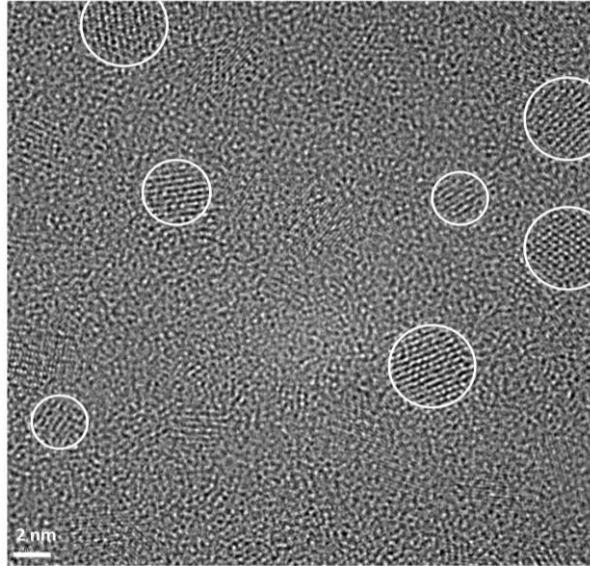


Figura 22 - Imagem HRTEM da amostra com fração de silício $y = 0,39$ tratada a 1000 °C sob atmosfera de Ar.

A Figura 23 mostra difratogramas de raios-X (XRD) na região Si(111) para três amostras com conteúdo de silício $y = 0,42$ crescidos pela técnica (IC-PECVD) e tratadas termicamente a diferentes temperaturas por 2 h. A técnica IC-PECVD é similar a técnica (ECR-PEVCD) utilizada para o crescimento dos filmes estudados nesta tese. A banda larga perto de 22 ° é devido a matriz amorfa de SiO_2 (a- SiO_2). O pico Si(111) do silício cristalino situado em $28,4\text{ °}$ (superposto com uma banda larga de silício amorfo (a-Si)) começa a aparecer a temperaturas de 900 °C e chegando ser mais definido e estreito para altas temperaturas ($\geq 1000\text{ °C}$). Este resultado indica que processos de cristalização dos nanocristais são favorecidos com o aumento da temperatura. A figura é adaptada de Comedi *et. al.*⁶³

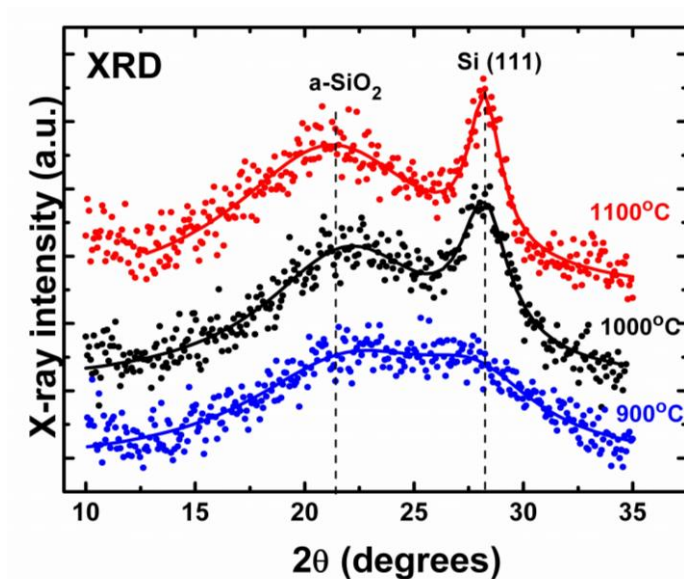


Figura 23 - Difratoograma de raios X para amostras com conteúdo de silício $y = 0,42$ tratadas a diferentes temperaturas por 2 h e crescidas pela técnica ICP-ECVD. A banda larga da fase $a\text{-SiO}_2$ está situada na região entre $21,2^\circ$ e $23,4^\circ$. A linha localizada em $28,4^\circ$ indica a posição esperada para o pico de Bragg Si(111). Adaptado de Comedi *et. al.*⁶³

Os diâmetros médios dos Si-ncl estimados através das medidas de XRD nos filmes depositados sobre substrato de quartzo e de silício são mostrados na Tabela 1 e na Tabela 2, respectivamente. Não foi possível avaliar esse parâmetro para as amostras preparadas a 900°C devido a distribuição larga de Ncls.

Tabela 1 - Diâmetro (em nanômetros) dos Si-ncl preparados com fração de silício $y = 0,36; 0,39; 0,42$ tratados a diferentes temperaturas por 2 h. Os valores são os mesmos para as atmosferas $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ e Ar puro.

Y	d (nm) [900 °C]	d (nm) [1000 °C]	d (nm) [1100 °C]
0,36	?	1,2	1,9
0,39	?	2,5	4,0
0,42	?	3,8	6,1

Tabela 2 - Diâmetro (em nanômetros) médios dos Si-ncl preparados com fração de silício $y = 0,34; 0,36; 0,42$ tratados a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$.

y	d (nm) [$1200\text{ }^{\circ}\text{C}$]
0,34	1,3
0,36	3,4
0,40	7,5

O tamanho do Si-ncl aumenta com a fração de silício (mantendo T_a fixa) e com T_a (mantendo a fração de silício fixa).

As frações de silício $y = 0,36; 0,39; 0,42$ das amostras estudadas neste trabalho foram determinadas pela espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (*Rutherford backscattering spectroscopy*).⁶⁴

4.2 Medidas Raman

Medidas de espalhamento Raman podem dar informação sobre a qualidade cristalina dos Si-ncs. Essas medidas foram feitas em um microscópio confocal o que permitiu acessar um volume pequeno do filme. Para verificar se o substrato de quartzo não contribui ao sinal Raman do filme, foi feita uma varredura em profundidade da posição do ponto focal da objetiva do microscópio. A Figura 24(a) mostra uma varredura em profundidade (*Depth Scan*) para a amostra com fração de Si $y=0,39$, tratada a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. As cores vermelha, verde e azul correspondem ao sinal Raman do Ar, do filme de oxido e do quartzo, respectivamente. Esta varredura permitiu estimar a espessura do filme em $\sim 1,8\text{ }\mu\text{m}$. A Figura 24(b) apresenta os espectros Raman coletados nas diferentes regiões mostradas na Figura 24(a). Os espectros foram deslocados verticalmente para fins comparativos. O pico Si-Si do espectro Raman do filme situado em 516 cm^{-1} , indica a presença de silício na fase cristalina e corroborando as medidas de XRD acima. O espectro Raman do substrato de quartzo não apresenta sinal apreciável. O espectro Raman do silício no volume (c-Si) é mostrado para comparação. A resolução vertical de $\sim 1000\text{ nm}$ permite separar o sinal do filme daquele provindo do substrato.

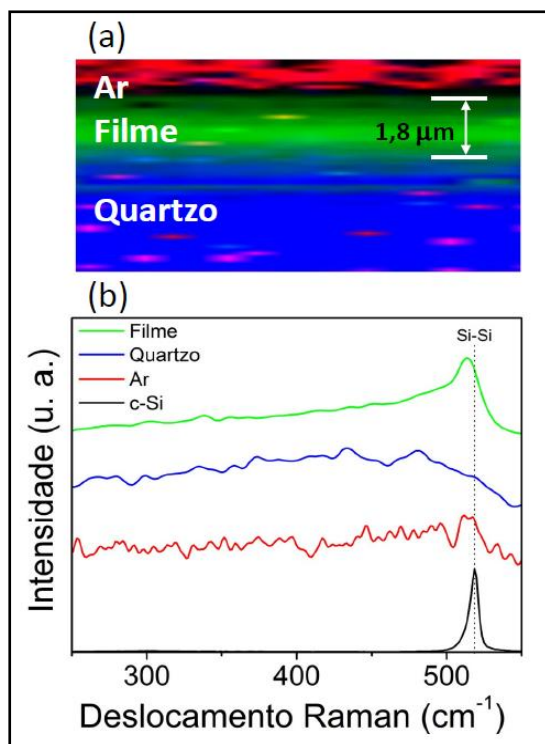


Figura 24 - (a) Varredura em profundidade realizada na amostra com fração de Si $y = 0,39$, Ar+5% H_2 , 1100 °C. A espessura do filme é $\sim 1,8 \mu\text{m}$. (b) espectros Raman nas três regiões diferentes mostradas em (a). O espectro do silício no volume (c-Si) está incluso para comparação.

A Figura 25(a) apresenta os espectros Raman para as seis amostras contendo $y = 0,42$ tratadas a 900, 1000 e 1100 °C sob atmosferas de Ar (Ar+5% H_2) símbolos triângulos, quadrados e círculos cheios (vazios), respectivamente. O espectro do Si cristalino no volume foi colocado como referência, que apresenta um pico intenso associado ao fônon TO do c-Si. Pode-se ver que a fração cristalina em 516 cm^{-1} aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O sinal Raman abaixo de 516 cm^{-1} está associado à estrutura amorfa. Ao executar um ajuste com múltiplas Gaussianas na faixa entre 100 e 550 cm^{-1} , podem-se deduzir os modos dos fônons TA, LA, LO e TO do silício amorfo (a-Si) nas posições 170 , 300 , 400 e 480 cm^{-1} , respectivamente, para as amostras tratadas a 900 °C. As linhas vermelhas representam o ajuste Gaussiano total. Esses modos ainda estão presentes para as amostras tratadas a 1000 e 1100 °C.¹⁶⁵ Adicionalmente, o pico Si-Si está deslocado ($\sim 2 \text{ cm}^{-1}$) comparado com o pico do c-Si ($518,5 \text{ cm}^{-1}$) na ausência de desordem e efeitos de tensão nos nanocristais¹⁶⁶ (linha vertical pontilhada na Figura 25(a)). Para temperatura de tratamento fixa, os espectros Raman quase não diferem para as distintas atmosferas.

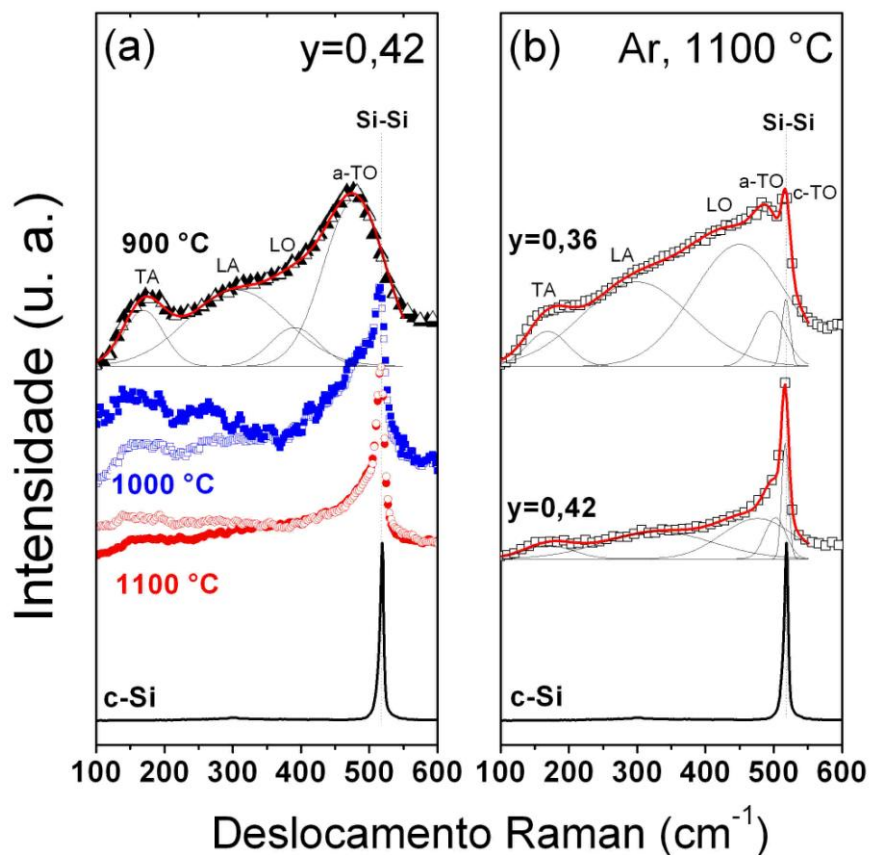


Figura 25 - (a) Espectros Raman para as amostras com fração de silício $y=0,42$ tratadas a 900, 1000 e 1100 °C (triângulo, quadrado e círculo, respectivamente) sob atmosferas de Ar (símbolos cheios), e Ar+5% H_2 (símbolos vazios). (b) espectros Raman para as amostras com fração de silício $y=0,36$; 0,42 tratadas a 1100 °C sob atmosfera de Ar. O espectro Raman do cristal de silício está incluído em ambos gráficos. As linhas sólidas vermelhas correspondem ao ajuste com múltiplas Gaussianas.

Para temperatura de tratamento térmico fixa, os espectros Raman quase não diferem para as atmosferas estudadas. A Figura 25(b) compara os espectros Raman para as amostras com $y = 0,36$; 0,42 tratadas a 1100 °C sob atmosfera de Ar. A posição do pico Si-Si está deslocada 2 cm^{-1} abaixo do número de onda esperado para o silício no volume, indicando efeito de tensão nos nanocristais ou de confinamento de fônons,¹⁶⁷ enquanto a largura permanece em 11 cm^{-1} . Os modos dos fônons do a-Si também estão presentes nestas duas amostras. É importante salientar que a intensidade do pico Si-Si diminui com o decréscimo de y indicando que a densidade de Si-ncl diminui.

A Figura 26 mostra o deslocamento Raman e a largura da banda a-TO para as amostras com fração nominal de Si $y=0,42$ tratadas a diferentes temperaturas T_a sob atmosfera de $Ar+5\%H_2$. Observa-se que o aumento de T_a induz um deslocamento da banda para altas frequências desde 478 a 501 cm^{-1} , indicando efeitos de confinamento quântico de fônons na parte amorfa, similar ao caso de Si-ncl cristalino. Por outro lado, a largura diminui de 91 a 37 cm^{-1} , indicando uma modificação na ordem de curto alcance e uma estrutura mais ordenada dos nanocristais.¹⁶⁵

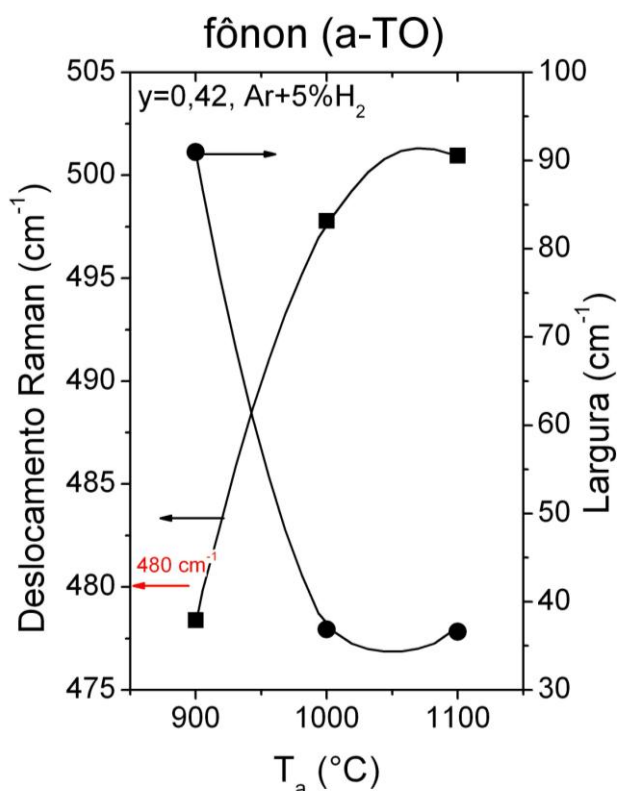


Figura 26 - Dependência do deslocamento Raman e a largura da banda da parte amorfa (fônion a-TO) para as amostras com fração nominal de Si $y = 0,42$ tratadas a diferentes temperaturas T_a sob atmosfera de $Ar+5\%H_2$. As linhas são um guia para os olhos.

A Figura 27 mostra a largura e o deslocamento Raman da banda a-TO em função da fração nominal de Si para as amostras tratadas a 1100 °C sob atmosfera de Ar. O aumento da fração de Si provoca um estreitamento da banda de 44 a 31 cm^{-1} e um deslocamento para altas frequências de 495 a 502 cm^{-1} . Observa-se um comportamento parecido como o ilustrado na Figura 26 em função da T_a . Pode-se concluir que análise acima feita das propriedades da

banda a-TO com a T_a e com a fração de Si concorda plenamente com resultados obtidos na literatura.¹⁶⁵

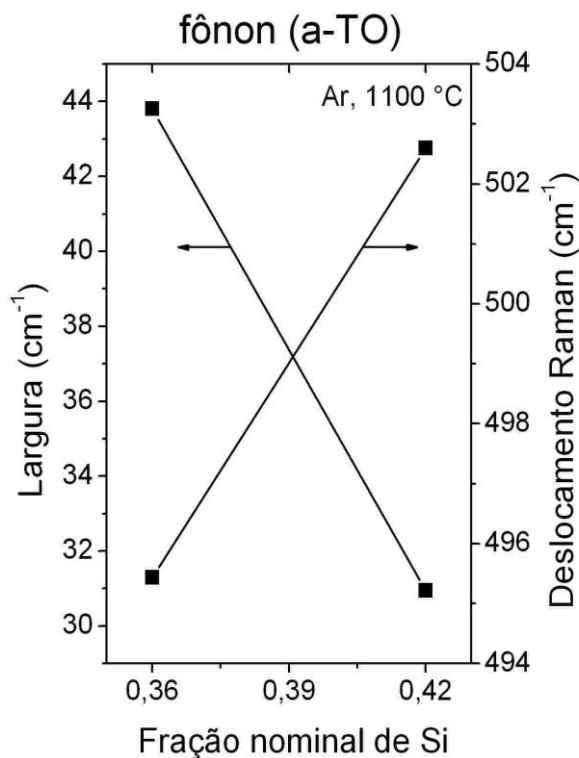


Figura 27 - Dependência da largura e do deslocamento Raman da banda da parte amorfa (fônion a-TO) em função da fração de Si para as amostras tratadas a 1100 °C sob atmosfera de Ar. As linhas são uma guia para os olhos.

Dos espectros Raman apresentados na Figura 25 foram estimadas as porcentagens de cristalinidade das amostras. A fração cristalina é definida como a razão entre a intensidade do pico do fônion TO cristalino (c-TO) e a soma das intensidades dos picos c-TO e a-TO,¹⁶⁸

$$F_c = \frac{I_c}{I_c + \alpha I_a}, \tag{16}$$

para $\alpha = 0,8$, que é o coeficiente que corrige a diferença da secção de choque Raman para excitação de fônion nas fases cristalina (I_c) e amorfa (I_a).¹⁶⁸ A dependência da fração cristalina com a fração de silício y é mostrada na Tabela 3 e a dependência com T_a é mostrada na Tabela 4. Observa-se que a fração cristalina aumenta com y e com T_a . É sabido que uma

fração de silício maior favorece o processo de cristalização do Si-ncl e, portanto, deve-se esperar uma fração cristalina maior para os Si-ncls nesse caso. O aumento da temperatura de tratamento T_a também favorece o processo de cristalização.

Tabela 3 - Valores da fração cristalina (F_c) para as amostras $y = 0,36; 0,42$, Ar, 1100 °C.

Fração de Si, y	Fração cristalina, F_c (%)
0,36	30 ± 2
0,42	41 ± 1

Tabela 4 - Valores da fração cristalina (F_c) para as mostras $y = 0,42$, Ar+5% H_2 tratadas a 900, 1000 e 1100 °C.

Temperatura de tratamento, T_a (°C)	Fração cristalina, F_c (%)
900	0
1000	39 ± 2
1100	53 ± 1

Os resultados através de espectroscopia Raman acima apresentados estão em plena concordância com os resultados obtidos através de HRTEM (Figura 22) e XRD (Figura 23). Frações de Si maiores e altas temperaturas de tratamento térmico facilitam a formação de Si-ncls com alto grau de cristalinidade.

CAPITULO 5

PROPRIEDADES ÓPTICAS

5.1 Absorção óptica

Medidas de absorção óptica podem dar informação da estrutura de bandas do Si-nc, principalmente do caráter direto ou indireto das transições ópticas, bem como quantificar as respectivas lacunas de energia^{85, 104, 105, 169} nesse material. No entanto, existem dificuldades uma vez que a absorção em Si-ncs consiste da soma de um número muito grande de absorvedores individuais contendo estados moleculares e diferentes lacunas de energias. Assim, a absorção integral tem que ser considerada como uma média em um conjunto formado por uma distribuição de tamanhos de nanocristais. Mesmo assim, essa grandeza nos permite retirar certas conclusões sobre um sistema de nanocristais absorvedores de reduzida densidade de estados embebidos em uma matriz óxida.

A Figura 28 apresenta o canto da borda de absorção indireta evidenciada pelo método de Tauc que consiste em graficar $(\alpha E)^{1/2}$ vs E (veja seção 2.1.1) para amostras com diferentes frações nominais de Si e tratadas a distintas temperaturas sob atmosfera de Ar+5% H_2 . A escala logarítmica de $(\alpha E)^{1/2}$ foi utilizada nesse caso para evidenciar as transições ópticas indiretas que possuem baixa probabilidade. Os espectros dos filmes de SiO_2 não tratadas termicamente (amostras de referência) e do já bem documentado Si no volume¹⁷⁰ foram incluídos para comparação. Todos os espectros possuem características bastante distintas daquele das amostras de referência de SiO_2 (lacuna de energia de 9 eV), o que demonstra que estamos observando apenas as características espectrais do sistema Si-nc na faixa de energia estudada. Estes espectros possuem densidade de estados bem menores que o Si cristalino e estão deslocados para altas energias em relação à absorção de volume. Tirando o deslocamento espectral, as transições ópticas do Si-nc possuem a mesma dependência espectral que a esperada para o Si no volume na região de baixa energia e que corresponde à transição indireta alargada $\Gamma_{25'}-\Delta_{1,C}$.¹⁷¹ É importante salientar que é estranho associar uma estrutura discreta de estados do Si-nc a um contínuo de energias do Si no volume. Porém, o que estamos observando na Figura 28 são transições ópticas envolvendo uma distribuição de

tamanhos para o sistema Si-nc (estados moleculares discretos), o que pode resultar em uma lacuna de energia efetiva parecida com a do Si cristalino. Esta distribuição de tamanhos distintos produz, como consequência, uma cauda alargada em baixa energia nos espectros de absorção devido à superposição da alta densidade de estados eletrônicos associadas aos Si-ncs de tamanhos maiores.⁸⁵ Em outros sistemas de Si-ncs de tamanhos homogêneos obtidos por outros métodos, tal como sínteses induzida por plasma, o canto da borda de absorção é melhor definido.^{171, 172} As oscilações nessa região da absorbância têm origem em efeitos de interferência no filme fino de SiO₂, evidenciando a homogeneidade na espessura ao longo do filme e boa qualidade óptica das amostras crescidas pela técnica de ECR-PECVD.

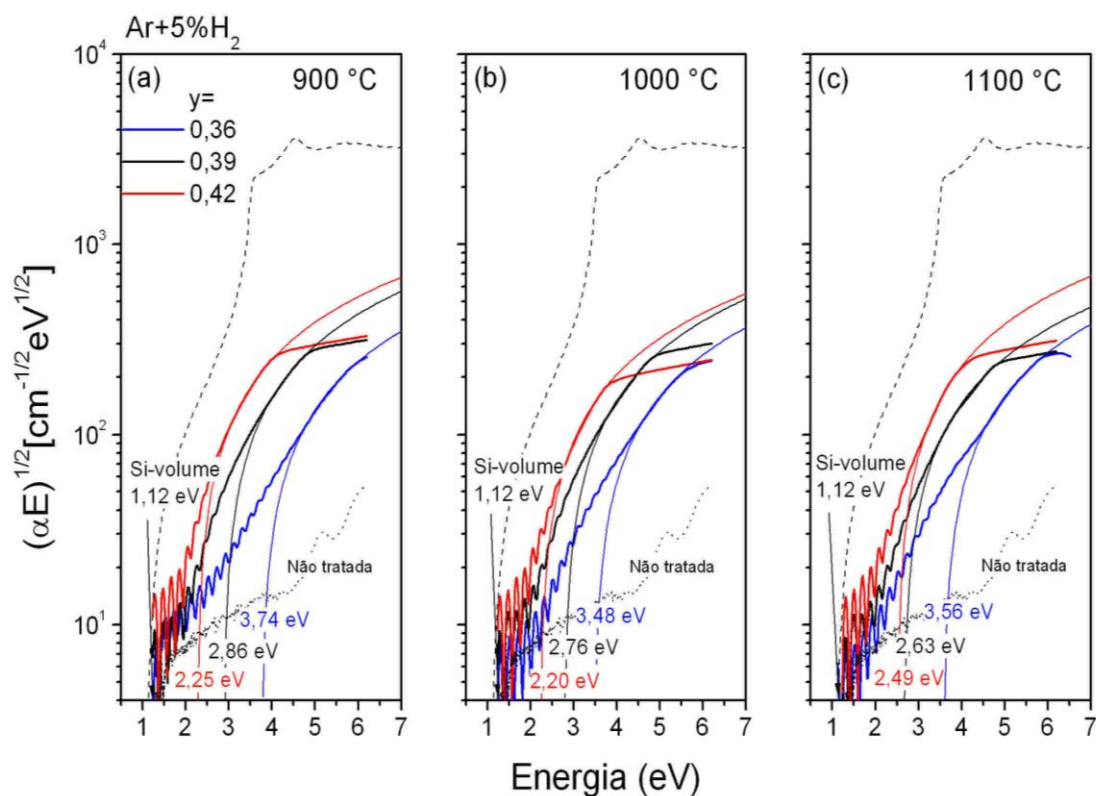


Figura 28 - Curvas Tauc para o cálculo das energias do canto da borda de absorção indireta $(\alpha E)^{1/2}$ vs. E, onde E é a energia do fóton para as amostras com diferentes frações nominais de Si e tratadas a distintas temperaturas sob atmosfera de Ar+5%H₂. As curvas Tauc para as amostras não tratadas termicamente e do Si no volume estão inclusas no gráfico.

É ainda possível observar na Figura 28 o deslocamento espectral para o azul e um decréscimo na densidade de estados com a redução da fração nominal de Si (diminuição do tamanho do nanocristal) para todas as temperaturas de tratamento térmico. Estes resultados

são consistentes com um aumento da lacuna de energia nos nanocristais produzido pelo forte confinamento quântico.

A lacuna de energia indireta foi estimada na figura a partir do método Tauc e refletem deslocamento para o azul do canto da borda de absorção indireta. Resultados similares podem-se encontrar na literatura em sistemas altamente confinados para o Si poroso,¹⁷³ o Si-ncs embebidos em SiO₂¹⁰⁴ e em Si-ncs coloidal.¹⁷¹ Para semicondutores indiretos, o gráfico $(\alpha E)^{1/2}$ versus E deve exibir uma relação linear logo acima da lacuna de energia do éxciton. A Figura 28 mostra as respectivas curvas em escala Log dos ajustes (linhas estreitas) que foram realizados em escalas lineares. As lacunas de energias indiretas são obtidas pela extrapolação dessa reta para absorção zero. É importante salientar que a determinação precisa da lacuna de energia não é um procedimento simples em sistemas heterogêneos como o Si-nc. As energias obtidas mediante a extrapolação em $(\alpha E)^{1/2} = 0$ resultam em $E_g + E_p$. Nessas curvas, uma avaliação de E_g não é evidente e, portanto torna-se impossível estimar com precisão a lacuna de energia indireta, tal como foi ilustrado na Figura 11(a). Porém, vários autores^{105, 109, 174} desprezam a energia do fônon na expressão na equação 5 e consideram a energia para $(\alpha E)^{1/2}=0$ como a energia da transição óptica indireta. Isto é uma aproximação bastante razoável, supondo que o fônon que participa na transição (fônon TO, $E_p = 54$ meV) tem uma energia muito pequena comparada com as energias estimadas pela extrapolação (2,5 – 3,5eV). Os valores estimados das lacunas de energia estão colocadas na Figura 28.

A Figura 29 apresenta, agora em escala linear, o canto da borda de absorção direta usando o método de Tauc $(\alpha E)^2$ vs E (veja 3.3.1) para amostras com diferentes frações nominais de Si e tratadas a distintas temperaturas sob atmosfera de Ar+5%H₂. Os espectros das amostras não tratadas termicamente (não evidenciados por efeito de escala) e do Si no volume foram incluídos para comparação. As energias da lacuna direta foram calculadas pela extrapolação da reta de ajuste feita na da parte linear de $(\alpha E)^2$ vs. E, para $(\alpha E)^2 = 0$. É possível observar que, para todas as temperaturas de tratamento térmico, a diminuição da fração nominal de Si (diminuição do tamanho do nanocristal) provoca um forte deslocamento para o azul do canto da borda de absorção direta e as energias estimadas encontram-se acima do valor esperado para o caso de Si no volume (3,44 eV). Este resultado indica também uma abertura da lacuna de energia devido ao confinamento quântico. Resultados similares podem-se encontrar na literatura para o caso de Si-ncs embebidos em SiO₂.¹⁰⁴ É interessante notar que as amostras preparadas a baixas temperaturas possuem densidade de estados maior na região das transições ópticas diretas que para as amostras preparadas a altas temperaturas.

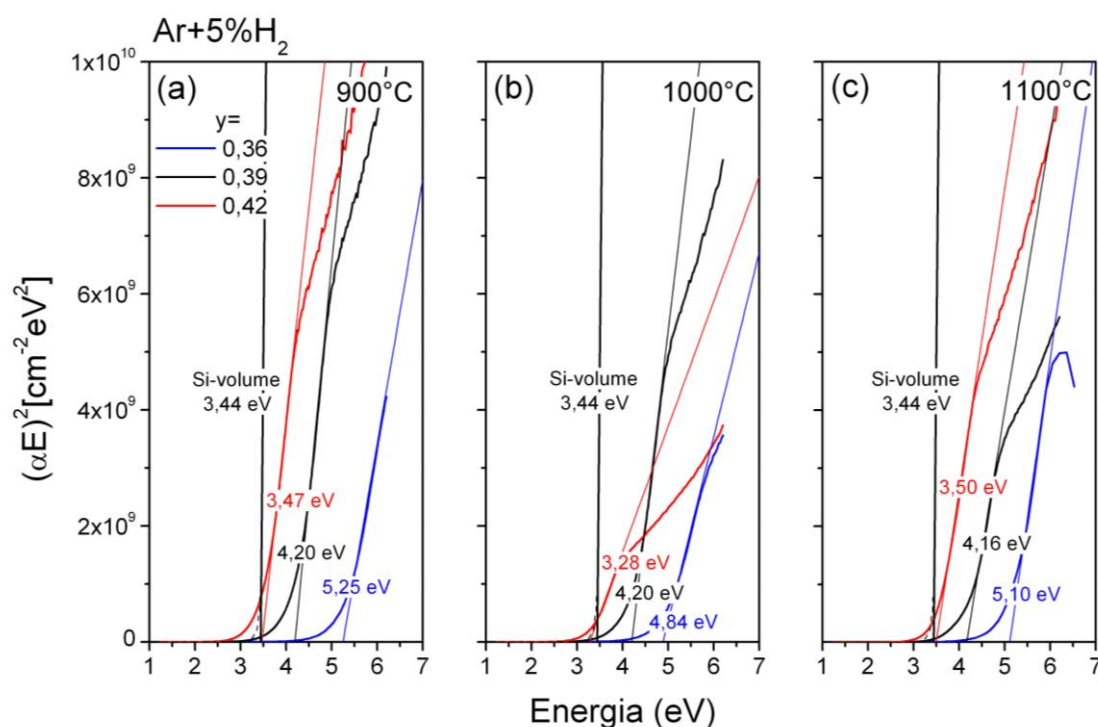


Figura 29 - Curvas Tauc para o cálculo das energias do canto da borda de absorção direta $(\alpha E)^2$ vs. E, onde E é a energia do fóton para as amostras com diferentes frações nominais de Si e tratadas a distintas temperaturas sob atmosfera de Ar+5% H_2 . Os espectros do Si no volume indicando a transição direta com energia de 3,44 eV estão inclusos nos gráficos. As curvas Tauc para as amostras não tratadas termicamente (não evidenciados por efeito de escala) e do Si no volume estão inclusas nos gráficos.

A Figura 30 compara as curvas Tauc $(\alpha E)^{1/2}$ vs E para o cálculo das energias do canto da borda de absorção das transições indiretas para as amostras com frações de Si $y = 0,39$ tratadas a distintas temperaturas sob atmosfera de Ar+5% H_2 . Pode-se ver que o tratamento térmico a distintas temperaturas nos filmes de Si_yO_{1-y} com a mesma fração de Si muda pouco os espectros de absorção evidenciados nessa faixa espectral e também induz um deslocamento energético menos apreciável do canto da borda de absorção quando comparado com o deslocamento energético evidenciado mantendo T_a fixa e mudando a fração de silício, como foi evidenciado na Figura 29. A extrapolação para $(\alpha E)^{1/2} = 0$ para as distintas temperaturas fornece quase o mesmo valor de energia ($\sim 2,66$ eV na média). O comportamento é similar para as amostras com frações de Si $y = 0,36$ e $0,42$. A temperatura de tratamento das amostras tem efeito na formação e cristalização do Si-nc. Temperaturas de $900^\circ C$ ainda são suficientes para a formação dos ‘nanoclusters’ (ncls) através da difusão dos átomos de Si em excesso mas não para a sua cristalização completa. Assim, esperávamos observar um deslocamento maior

por causa do aumento do tamanho médio dos nanocristais com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o que não foi possível, talvez pelo experimento que não distingue entre estrutura amorfa ou cristalina pela média sobre um grande número de nanocristais.

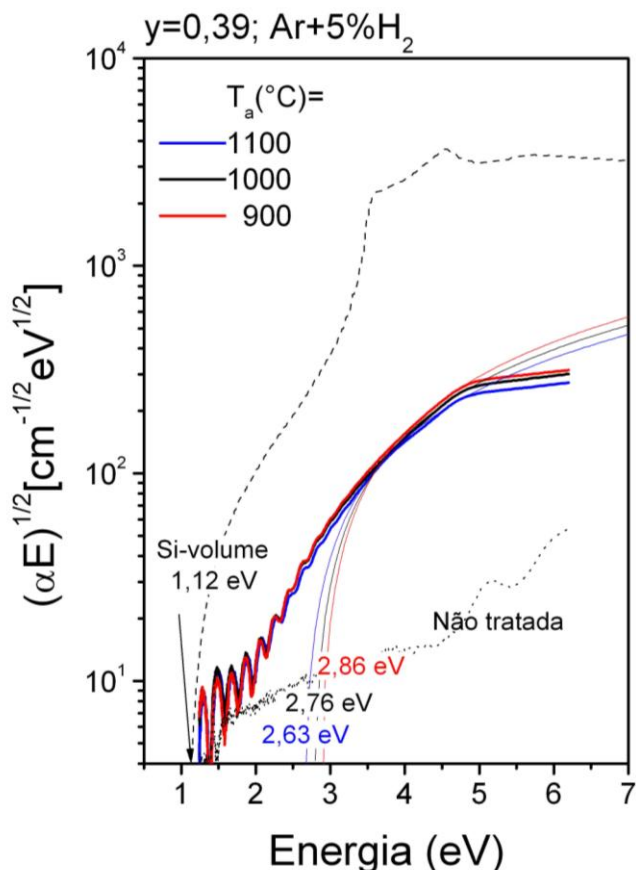


Figura 30 - Curvas Tauc para o cálculo das energias do canto da borda de absorção das transições indiretas para as amostras com fração de Si $y=0,39$ tratadas a distintas temperaturas sob atmosfera de Ar+5%H₂. As curvas Tauc para as amostra não tratada termicamente e do Si no volume estão inclusas no gráfico.

A Figura 31 apresenta as curvas Tauc evidenciando a região de transições indiretas para as amostras com diferentes frações de silício tratadas a 1100 °C sob atmosferas de Ar (símbolos) e Ar+5%H₂ (linhas). Observa-se que o tratamento dos filmes nas diferentes atmosferas não muda o canto da borda de absorção nem a forma dos espectros. O comportamento é similar nas amostras tratadas a 900 e 1000 °C.

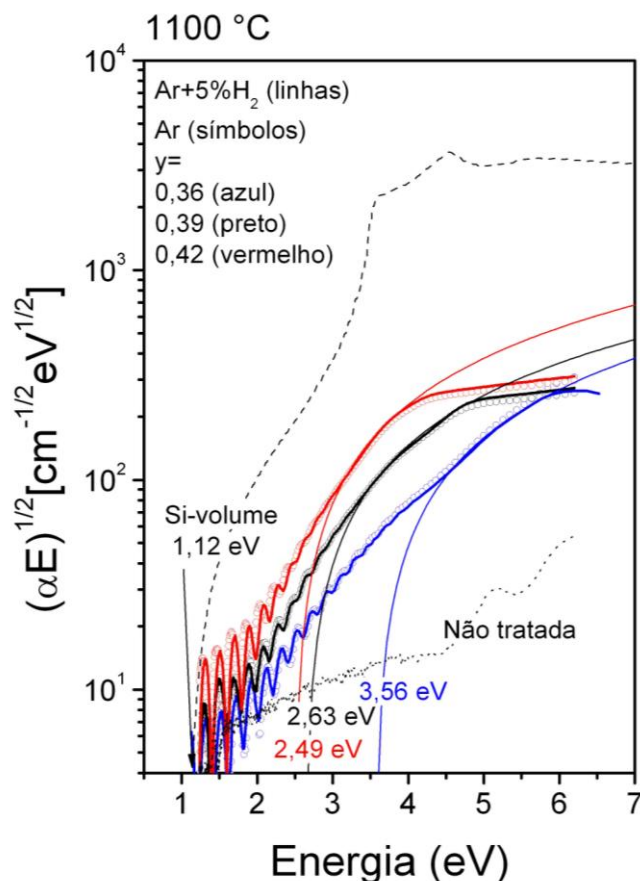


Figura 31 - Curvas Tauc para o cálculo das energias do canto da borda de absorção das transições indiretas para as amostras com fração de silício $y=0,39$ tratadas a distintas temperaturas sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. As curvas Tauc para a amostra não tratada termicamente e do Si no volume estão incluídas no gráfico.

A Figura 32 resume os valores das energias calculadas pelo método de Tauc do canto da borda de absorção para as transições ópticas diretas e indiretas em função da fração nominal de silício para distintas temperaturas sob atmosfera $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. As energias das transições ópticas diretas ($\Gamma_{2,5'}-\Gamma_{1,5} = 3,4$ eV, $\Gamma_{2,5'}-\Gamma_{2'} = 4,2$ eV) e indireta ($\Gamma_{2,5'}-\Delta_{1,C} = 1,12$ eV)¹⁰³ do Si-volume estão indicadas com linhas pontilhadas. Como esperado, as energias das transições diretas e indiretas sofrem o deslocamento para o azul com a diminuição da fração nominal de Si, ou seja, diminuição do tamanho do nanocristal. Veremos mais adiante que as energias da luminescência praticamente não se deslocam para tamanhos de nanocristais maiores que 4 nm (região de baixo confinamento quântico). Já as energias indiretas encontram-se deslocadas para altas energias de praticamente de 1 eV do mínimo da banda ($\Gamma_{2,5'}-\Delta_{1,C} = 1,12$ eV). Este fato pode refletir a dificuldade de se determinar a lacuna de energia indireta em um sistema com uma distribuição larga de tamanhos. Quando comparado

com as energias do volume, as transições indiretas passam a ter um caráter quase direto para tamanhos de nanocristais pequenos menores que 4 nm para a amostra com $y = 0,36$ (regime de alto confinamento quântico).

As energias praticamente independem da temperatura de tratamento mantendo a fração de Si fixa para os dois casos. Resultados semelhantes foram obtidos para Si-ncs/SiO₂ preparados por ECR-PECVD com frações de Si similares.¹⁰⁴

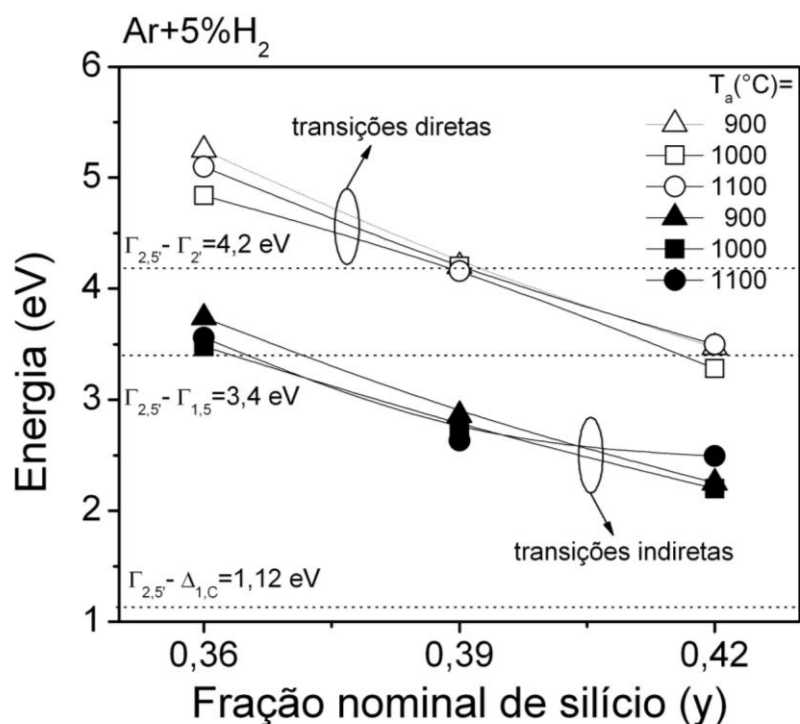


Figura 32 - Energias do canto da borda de absorção das transições diretas e indiretas em função da fração nominal de silício para distintas temperaturas sob atmosfera de Ar+5%H₂. As linhas pontilhadas indicam as transições indiretas $\Gamma_{2,5'} - \Delta_{1,C} = 1,12 \text{ eV}$ e as transições diretas $\Gamma_{2,5'} - \Gamma_{1,5} = 3,4 \text{ eV}$, $\Gamma_{2,5'} - \Gamma_{2'} = 4,2 \text{ eV}$ do Si no volume.

Experimentos de PL feitos em nanocristais individuais não são comuns. Devido aos métodos de fabricação, a luminescência dá informação de numa distribuição larga de nanocristais. Como resultado, a interpretação dos dados experimentais torna-se difícil devido ao alargamento não homogêneo associado e os outros vários efeitos aos vários efeitos como a interação entre nanocristais¹⁷⁵ e influência da química da superfície dos nanocristais, com a formação de estados de defeito (*dangling bonds*) ou estados envolvendo ligações entre os átomos de Si e átomos de oxigênio, como por exemplo ligações Si-O-Si (*backbonds*) e ligações Si=O (*doublebonds*).^{42, 99, 101, 176} Alguns estudos da PL em Si-ncs individuais^{177, 178}

têm aportado uma luz relacionada à física dos processos envolvidos na emissão. Porém, numa distribuição de nanocristais, alguns efeitos coletivos causados pela transferência de energia entre os nanocristais podem influenciar fortemente nos processos envolvidos na PL quando comparado ao caso de nanocristais individuais.¹⁷⁵ Esta distribuição de tamanhos pode desempenhar um papel essencial na troca das excitações entre os nanocristais.

Nas seguintes seções, tentaremos descrever a física complexa por trás dos mecanismos que dão origem à luminescência a partir de uma distribuição larga de tamanhos de Si-ncs embebidos em matriz de SiO₂ em função da fração de Si (y), da temperatura de tratamento T_a e da passivação de defeitos como ligações pendentes superficiais.

5.2 Fotoluminescência CW

O problema de alargamento da forma de linha de absorção inerente aos nanocristais é talvez o principal problema para se determinar como o confinamento quântico altera os estados eletrônicos nesse sistema. Como veremos abaixo, esse problema persiste nas propriedades de emissão e é agravado pela presença de estados de defeitos nesse sistema nanodimensional. Porém, os espectros largos de emissão contêm efeitos de confinamento quando a emissão de nanocristais individuais é detectada através de uma janela espectral estreita. A seguir trataremos apenas as propriedades espectrais como um todo desse sistema granular de nanocristais de Si dependendo de seus parâmetros de preparação. Nas próximas seções serão tratadas com mais detalhes as propriedades espectrais particulares desses emissores de luz.

A Figura 33 mostra exemplo de espectros normalizados de PL à temperatura ambiente dos filmes de Si_yO_{1-y} depositados por ECR-PECVD com distintas frações de Si sobre diferentes substratos e tratados a distintas temperaturas sob atmosferas de Ar+5%H₂. O comprimento de onda de excitação foi $\lambda_{exc} = 442$ nm (2,8 eV). A seta indica a energia da transição $\Gamma_{2,5'}-\Delta_{1,c} = 1,12$ eV para Si no volume. A Figura 33(a) mostra os espectros de PL de filmes de Si_yO_{1-y} com frações de Si $y = 0,36; 0,39; 0,42$ depositados sob substratos de quartzo, tratados a 1100 °C por 2h. A Figura 33(b) mostra os espectros de PL de filmes de Si_yO_{1-y} com frações de Si $y = 0,34; 0,36; 0,40$ depositados sob substratos de Si tratados a 1200 °C por 2h.

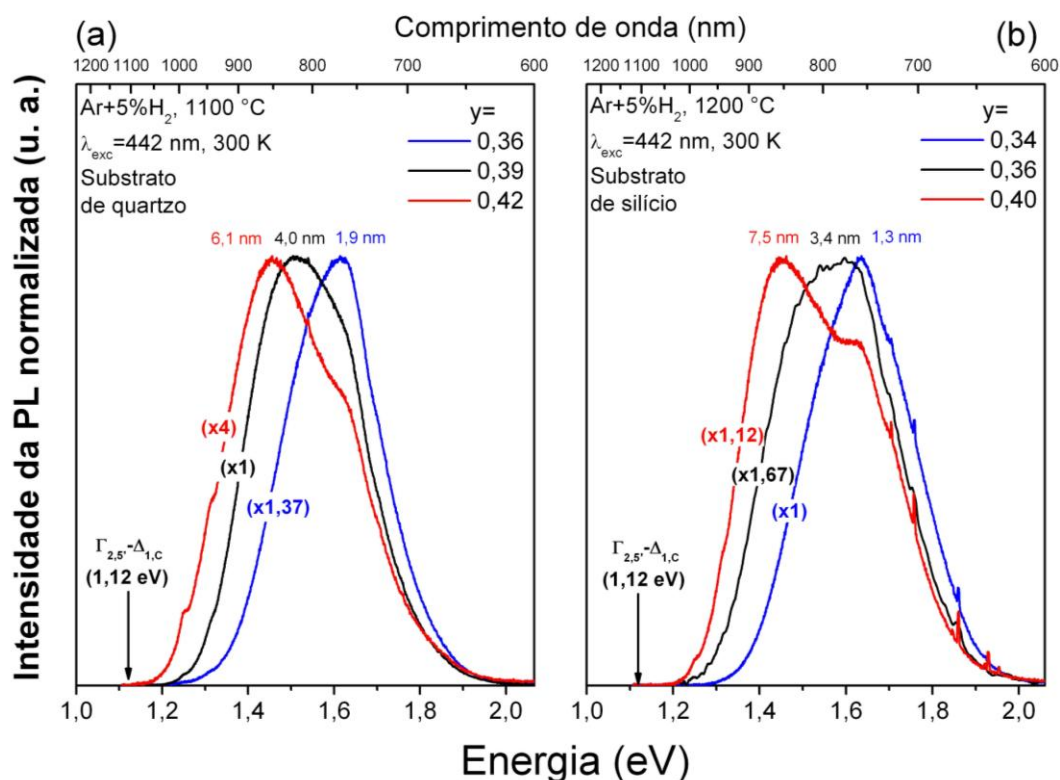


Figura 33 - Espectros normalizados de PL a temperatura ambiente de filmes de $\text{Si}_y\text{O}_{1-y}$ crescidos por ECR-PECVD, depositados sobre diferentes substratos e tratados a distintas temperaturas sob atmosferas de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. O comprimento de onda de excitação foi $\lambda_{\text{exc}} = 442 \text{ nm}$ ($2,8 \text{ eV}$). A seta indica a energia da transição $\Gamma_{2,5'}-\Delta_{1,c} = 1,12 \text{ eV}$ para Si-volume. (a) Espectros de PL de filmes de $\text{Si}_y\text{O}_{1-y}$ com frações de Si $y = 0,36; 0,39; 0,42$ depositados sob substratos de quartzo tratados a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2h. (b) Espectros de PL de filmes de $\text{Si}_y\text{O}_{1-y}$ com frações de Si $y = 0,34; 0,36; 0,40$ depositados sob substratos de Si tratados a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2h.

Em ambos os gráficos, a emissão está situada no infravermelho entre 700-900 nm, típico de sistemas de Si-ncs embebidos em SiO_2 .^{41, 64, 95, 104, 108, 179} Adicionalmente, o pico da emissão se desloca para o azul quando diminui a fração de Si na amostra (diminui o tamanho médio do Si-nc), em concordância qualitativa com o modelo de confinamento quântico excitônico.^{64, 119, 179} Esta evidência experimental está de acordo com o pressuposto de que o espectro de emissão largo é gerado por uma distribuição de tamanhos de nanocristais para os quais a energia corresponde ao processo final de emissão do estado excitado de um nanocristal de tamanho específico. Independente da forma espectral da emissão e temperatura de tratamento, pode-se ver que as transições ópticas praticamente independem do substrato usado e estão deslocadas em média de aproximadamente 0,5 eV acima da transição indireta do Si no volume. Isto é, a energia do pico da PL é praticamente a mesma para os filmes com

frações de Si similares e depositados sob substratos diferentes. Como a lacuna de energia do SiO_2 é da ordem de 8,8 eV,⁴¹ as emissões observadas acima tem sua origem apenas nos Si-ncs.

Observa-se ainda que a forma espectral da emissão possui estruturas não resolvidas que dependem da fração de Si no filme. Como a emissão reflete uma distribuição de nanocristais de diferentes tamanhos, estas estruturas espectrais tem origem na superposição de distribuições distintas devido às condições de preparação, das interconexões entre esses nanocristais e dos diferentes caminhos de recombinação dos portadores de carga fotoexcitados.¹⁷⁵ Para o caso dos filmes depositados sob substrato de quartzo, a intensidade da emissão é maior para o filme com fração de Si $y = 0,39$ e diminui 1,4 e 4 vezes para as amostras contendo $y = 0,36$ e $y = 0,42$, respectivamente. Já, para o caso dos filmes depositados sob substrato de Si, a intensidade da emissão é maior para Si $y = 0,34$ e cai 1,12 e 1,67 vezes para $y = 0,40$ e $y = 0,36$, respectivamente.

A emissão de luz por sistema de lacuna de energia indireta como o Si no volume é pouco eficiente devido ao alto tempo de vida dos processos radiativos (baixas taxas de decaimento). Porém, a luminescência observada em nanocristais de Si, como por exemplo, em Si poroso, pode ser explicada qualitativamente com o modelo de confinamento quântico do éxciton confinado no núcleo do nanocristal.³⁰ Mais abaixo será feita uma discussão detalhada a respeito do deslocamento energético e da intensidade da emissão com o tamanho dos Si-ncs.

Os espectros de emissão para as amostras tratadas a $T_a = 900, 1000$ °C (não mostrados na Figura 33) exibem propriedades similares. Um resumo da dependência da posição do pico e da intensidade integrada da PL com T_a para todas as frações de Si y e atmosferas estudadas neste trabalho está mostrado nas Figura 34(a) e (b), respectivamente.

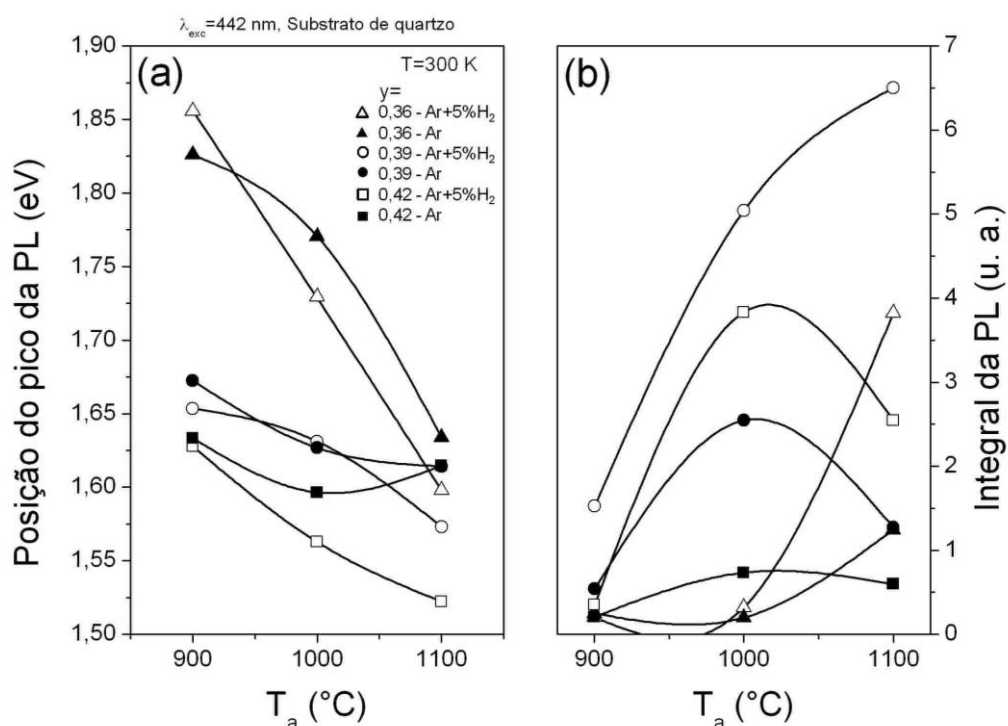


Figura 34 - (a) Posição do pico da PL em função da temperatura de tratamento térmico para os filmes de $\text{Si}_y\text{O}_{1-y}$ com varias frações de Si tratadas sob distintas atmosferas. (b) Integral da PL em função da temperatura de tratamento térmico dos espectros de emissão dos filmes em (a).

A Figura 34(a) mostra a dependência da posição média do pico de emissão com T_a para os filmes de $\text{Si}_y\text{O}_{1-y}$ com distintas frações de Si, tratados sob diferentes atmosferas e depositados sob substrato de quartzo. Observa-se que o pico da PL desloca para o vermelho com o aumento da T_a e da fração de Si estudadas para amostras tratadas com e sem atmosfera de H_2 . O efeito do deslocamento depende fortemente da fração de Si; de fato, a dependência é maior para as amostras com menor valor de y , ou seja, menor tamanho dos Si-ncs. Outros resultados experimentais na literatura mostram uma dependência similar da posição do pico da PL com a fração de Si e a temperatura T_a .^{53, 123, 180, 181} O resultado indica que, considerando a fração de Si fixa, existe um aumento do tamanho médio dos Ncs com o aumento da T_a . Isto pode ser explicado pelo aumento da difusão dos átomos de Si para os sítios de nucleação, o que aumenta o volume dos Ncs.^{62, 160}

A Figura 34(b) apresenta a dependência da integral da PL com T_a para diferentes frações de Si e atmosferas para as mesmas amostras da Figura 34(a). A integral da PL aumenta com o aumento de T_a entre 900-1000 °C para todas as amostras e depois satura ou decai para temperaturas entre 1000-1100 °C. Este comportamento está de acordo com a literatura.¹⁸¹ Todas as amostras tratadas a 900 °C apresentam emissões muito fracas. Aliás,

para uma mesma temperatura a emissão é sempre maior para as amostras com $y = 0,39$ para as duas atmosferas estudadas. Uma explicação quantitativa da dependência da integral da PL com T_a e a fração de Si não é simples devido à diversidade de parâmetros que determinam a intensidade da PL (cristalinidade, densidade de nanocristais, tempos de vida radiativos, competição entre processos não radiativos distintos).⁵³ Porém, a baixa intensidade da PL a 900 °C pode estar relacionada com o grau de cristalinidade, ou seja, estas amostras apresentam baixa cristalinidade, confirmando o que foi observado pelas medidas de espalhamento Raman (seção 4.2). Nessas amostras, os Si-ncls já estão formados, porém a temperatura não é suficiente para promover a cristalização dos mesmos conforme demonstrado pelas medidas de raios-x (seção 4.1). Como veremos mais adiante, os tempos de vida do estado excitado para essas amostras são muito mais curtos do que para as amostras preparadas a mais altas temperaturas, indicando que processos não radiativos dominam sobre os radiativos. Defeitos como vacâncias e ligações incompletas podem estar atuando como centros não emissores de luz.^{41, 98, 119} Outro aspecto importante é que as amostras passivadas com Hidrogênio sempre apresentam intensidades de emissão maiores do que as amostras preparadas termicamente apenas em atmosfera neutra de Ar. Trabalhos experimentais na literatura mostram que a emissão resulta ser mais intensa após a passivação com Hidrogênio das ligações pendentes (*dangling bonds*).^{64, 68, 95, 179, 182-188} Deste modo, espera-se que 2 horas de tratamento térmico em atmosfera de Hidrogênio seja suficiente para passivar a maioria das ligações pendentes.⁶⁴ Como vimos na seção 4.2, o aumento da temperatura T_a favorece o processo de cristalização e, provavelmente, a passivação dos defeitos, presentes na interface nanocristal/SiO₂.

A saturação da luminescência com a fração de Si principalmente nos filmes contendo maior fração de Si [veja Figura 34(b)] pode estar relacionada indiretamente com uma maior concentração de Si-ncs nessas amostras devido à aparição de novos canais não radiativos em nanocristais de tamanho grande e altamente interconectados.¹⁷⁵ Já foi demonstrado na Figura 34(a) que o aumento da T_a provoca um aumento do tamanho médio dos nanocristais. A maior concentração de nanocristais favorece a migração do estado excitado via processos de transferência de energia do tipo Förster¹⁸⁹ aumentando, assim, a probabilidade do estado excitado migrar para centro não radiativos. Além disso, o tamanho dos nanocristais aumenta com a temperatura de tratamento térmico T_a , o que favorece o aumento de defeitos superficiais (maior área) que não foram passivados e que são responsáveis pela supressão dos processos radiativos. É provável que a passivação seja ineficiente para nanocristais maiores, o

que justifica a diminuição da intensidade de emissão. Estes efeitos podem estar atuando concomitantemente na redução da intensidade da emissão para amostras preparadas entre 1000-1100 °C.

Existe muita evidência na literatura de que as propriedades ópticas em sistemas Si-nc/SiO₂ estão influenciadas por estados eletrônicos na região interfacial.^{41, 42, 95, 99, 190, 191} As ligações pendentes na interface podem ser formadas através da relaxação das tensões entre o Si-nc e o SiO₂. A presença de uma ligação pendente num Si-nc é suficiente para desativar sua emissão devido à baixa dimensionalidade dos nanocristais e a grande seção transversal de captura deste defeito.⁹⁷ A passivação destes defeitos tem um papel importante na melhora da eficiência da emissão do Nc.⁴²

A Figura 35(a) e (b) apresenta os espectros normalizados de emissão à temperatura ambiente para as amostras com frações de Si $y=0,39$ e $0,42$ tratadas a 1100 °C sob diferentes atmosferas e depositadas sobre substrato de quartzo. O comprimento de onda de excitação foi de 442 nm. Observa-se, em ambos gráficos, que a passivação com Hidrogênio (linhas pontilhadas) provoca um aumento da intensidade da emissão quando comparadas com as não passivadas (linhas contínuas) por fatores de 5,8 e 4 vezes para as amostras com frações de Si $y=0,39$ e $y=0,42$, respectivamente.

Observa-se, ainda nas Figura 35(a) e (b) um deslocamento da PL para baixas energias após a passivação com Hidrogênio. O deslocamento da emissão e o aumento da intensidade da emissão seria o esperado por efeitos de confinamento quântico. Porém, medidas de raios X, mediante análise da largura do pico Si(111) feitas pelo Comedi *et. al.*⁹⁵ em filmes de Si_yO_{1-y} crescidos por ECR-PECVD, demonstraram que não existe mudança significativa do tamanho médio dos Ncs comparando entre os filmes tratados sob atmosferas de Ar puro e Ar+5% H₂. Adicionalmente, eles observaram um comportamento similar ao mostrado nas Figura 35(a) e (b) nos espectros de emissão para distintas frações de Si e em função da passivação. As ligações distorcidas e quebradas em nanocristais desordenados podem ser sítios energeticamente favoráveis para a dissociação térmica de H₂ e subsequente passivação da ligação. Os resultados foram atribuídos à passivação dos estados de superfície (ligações pendentes). Isto explicaria o deslocamento do pico de emissão para o vermelho após a passivação com Hidrogênio para todas as amostras [veja Figura 34(a)]. Porém, o deslocamento pode ser explicado pela variação do peso espectral devido à dependência da eficiência com o tamanho do nanocristal, como será simulado abaixo.

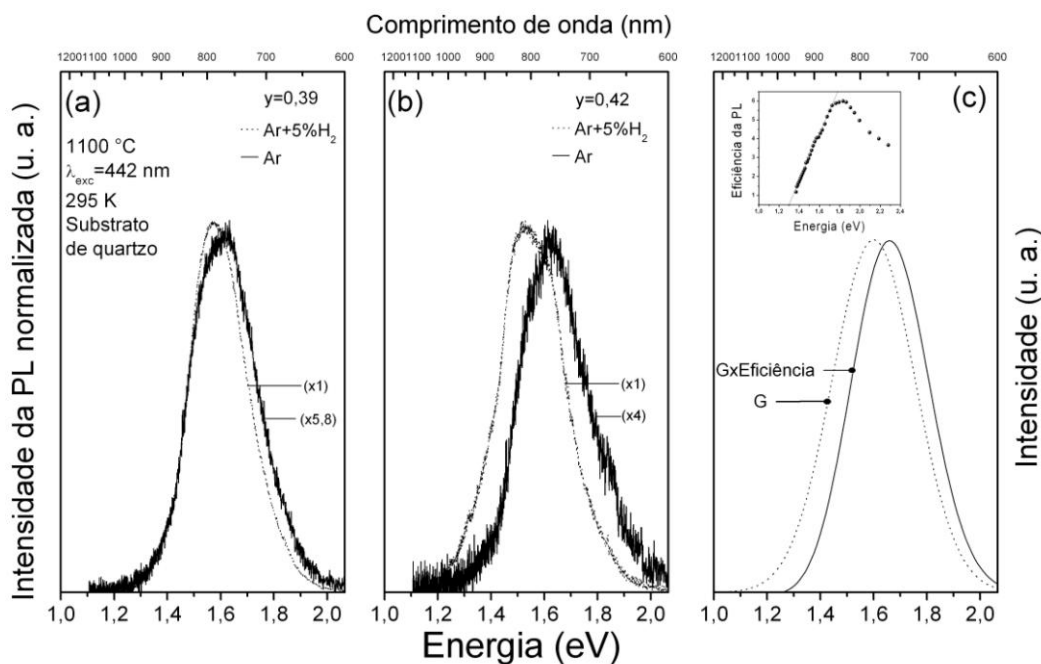


Figura 35 - Espectros normalizados de PL à temperatura ambiente de filmes de $\text{Si}_y\text{O}_{1-y}$ crescidos por ECR-PECVD, depositados sobre substratos de quartzo e tratados a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosferas de Ar (linha contínua) e $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ (linha pontilhada) para frações de Si (a) $y = 0,39$ e (b) $y = 0,42$. (c) Simulação do deslocamento da emissão. O detalhe em (c) apresenta a eficiência da PL em função da energia (adaptada de Ledoux *et. al.*¹⁹²).

A Figura 35(c) mostra a simulação do deslocamento da PL construída a partir de uma distribuição Gaussiana (G) de Ncs de diferentes tamanhos que emitem em distintas energias devido ao confinamento quântico. Uma largura típica de $0,31\text{ eV}$ foi considerada na simulação. Ledoux e colaboradores¹⁹² mediram a eficiência da PL em Si-ncs de tamanhos distintos [mostrada no detalhe na Figura 35(c)]. O aumento da eficiência com a energia foi explicado em termos da probabilidade de se encontrar um defeito não radiativo no volume do nanocristal, que aumenta com o tamanho da partícula. Quando o espectro G é multiplicado pela curva de eficiência medida por Ledoux, um deslocamento do espectro para altas energias é evidente após a normalização. Este espectro deslocado corresponde ao da amostra não passivada. A incorporação da curva da eficiência dá menor peso para a região de baixa energia no espectro de emissão (Si-ncs maiores). Já a passivação aumenta a eficiência dos nanocristais maiores na região de menor energia, deslocando o espectro para o vermelho pela redistribuição do peso espectral. Este resultado é uma demonstração clara de que a fotoluminescência dos Si-ncs é formada por emissões em uma energia particular de nanocristais de tamanhos distintos.

A posição do pico da luminescência na Figura 34(a) pouco desloca com a mudança dos parâmetros T_a e fração de Si. As posições dos picos da PL variam em torno de 5% pela variação de y entre 0,36 e 0,42, enquanto a energia da lacuna indireta varia 40% nesse intervalo (Figura 32). O deslocamento é muito pequeno em relação ao valor esperado para éxcitons altamente confinados em nanocristais cujas dimensões variam de 1 a 8 nm.¹¹⁹ As avaliações dos tamanhos médios dos nanocristais por raio-x e medidas de HRTEM em nossas amostras demonstram que eles estão dentro dessa faixa (ver Tabela 1 na sessão 4.1) Apesar da existência de vários estudos teóricos,^{33, 42, 99, 119} uma correlação completa entre a luminescência e as propriedades estruturais está incompleta e os mecanismos de emissão de sistemas nanoestruturados baseados em Si ainda são um tema de discussão na literatura.^{19, 116} Em geral, as diferenças entre os resultados teóricos e os distintos resultados experimentais podem estar nas abordagens ou aproximações e nas condições/métodos de fabricação.¹⁷⁵ A seguir discutiremos estes pontos com maiores detalhes.

A Figura 36 compara as energias estimadas neste trabalho para a lacuna indireta de absorção (quadrados cheios) com as energias do pico de emissão (estrelas e triângulos cheios) em função do diâmetro médio dos nanocristais estimados neste trabalho. Estes dados são comparados com valores reportados por diferentes fontes na literatura (círculos, quadrados, losangos e triângulos vazios) para sistemas Si-ncs e Si poroso,^{42, 193-197} bem como para Si-ncs coloidais (asteriscos e cruces)^{171, 198}. Os valores teóricos calculados por Delerue *et. al.*¹¹⁹, Hill *et. al.*³³, Wolkin *et. al.*⁴², Puzder *et. al.*⁹⁹ e o esperado segundo a teoria de massa efetiva para os casos de poço quântico⁴⁸ e do nanocristal (na aproximação até o segundo termo na equação 4), estão mostrados para fins de comparação. Observa-se que as energias dos picos de emissão dos Si-ncs medidos no presente trabalho não se deslocam como as respectivas absorções ou seja, eles estão ancorados entre 1,5 e 1,7 eV e não sofrem o efeito do confinamento quântico esperado pelos valores de suas dimensões. Isto resulta em um grande deslocamento Stokes entre a energia de emissão e as energias avaliadas pelas medidas de absorção. Grandes deslocamentos Stokes ocorrem em sistemas densos com grande desordem energética e é explicado por processos de transferências de energias entre as unidades absorptivas/emissivas que levam o estado excitado aos centros emissores de mais baixa energia. Os Si-ncs em questão possuem grande desordem energética, porém são pouco densos (ver Figura 22), o que limita em muito os processos de transferência de energia. Nesse caso, a emissão deveria acompanhar a lacuna de energia medida pela absorção descontando a relaxação interna. Comparando com os valores preditos da teoria e com os dados medidos na literatura, pode-se

ver que a fotoluminescência dos nanocristais medidos neste trabalho apresenta pouca correlação com o tamanho da nanopartícula.

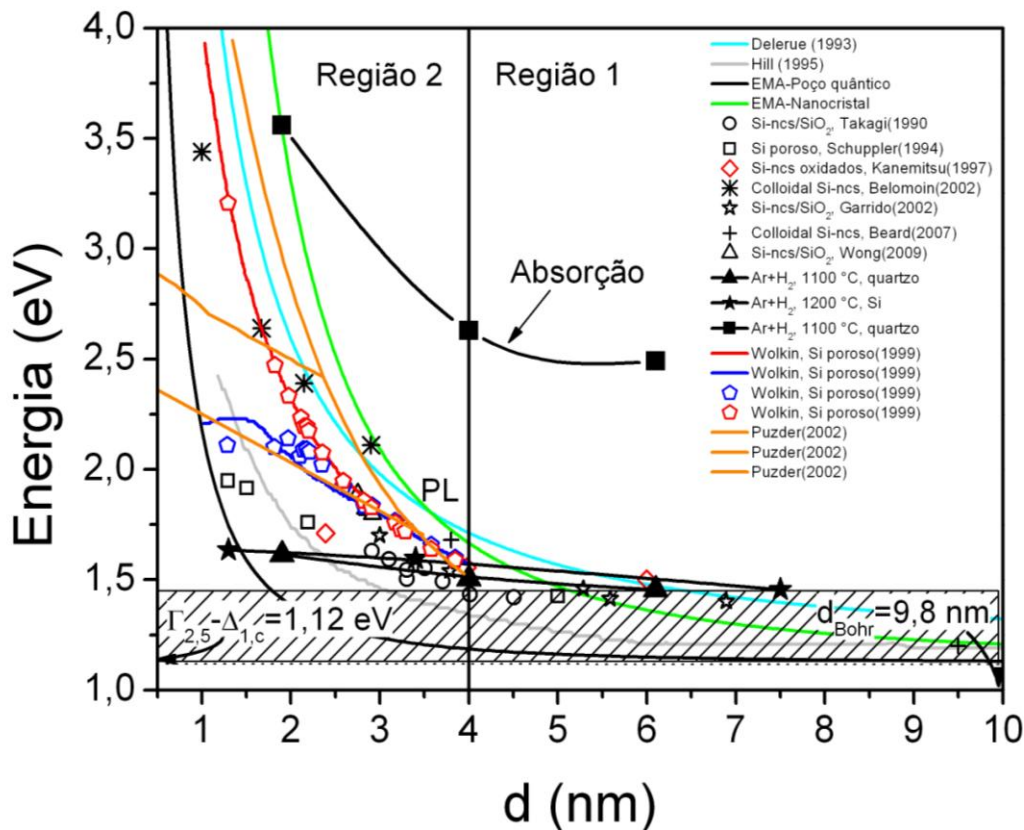


Figura 36 - Comparação entre as energias de lacuna indireta (quadrados cheios) e da emissão (estrelas e triângulos cheios) de Si-ncs estudados neste trabalho. A comparação também é feita com a literatura para emissão (circulo, quadrado, losango e triângulos vazios) de Si-ncs e Si poroso^{42, 193-197} e asteriscos e cruzes de Si-ncs coloidais^{171, 198}. Os valores teóricos calculados pelo Delerue *et al.*¹¹⁹, Hill *et al.*³³, Wolkin *et al.*⁴², Puzder *et al.*⁹⁹ e o esperado segundo a teoria de massa efetiva (EMA) para os casos de poço⁴⁸ e do ponto⁹³ quântico (na aproximação até o segundo termo na equação 4) estão mostrados para fins de comparação.

A Figura 36 pode ser separada em duas regiões distintas com respeito aos dados experimentais, ou seja: para nanocristais com diâmetros $d > 4$ nm (a região 1 de confinamento fraco) as energias de emissão medidas pouco dependem do tamanho e para nanocristais com $d < 4$ nm (região 2 de confinamento forte) para os quais a posição da emissão sofre uma forte dependência com o confinamento dos portadores de carga. Na região 2 a maior parte dos pontos experimentais medidos por outros autores para o Si-nc se localiza entre os valores teóricos esperados para um poço⁴⁸ (linha preta) e um ponto⁹³ quântico dados

pela aproximação de massa efetiva. Já na região 1, os máximos da emissão não ultrapassam o valor de 1,5 eV, distanciando-se, portanto, dos valores teóricos limites apresentados.

Para explicar o ancoramento energético da emissão e o grande deslocamento Stokes entre a absorção e a emissão em nossas amostras, vários autores têm sugerido que a emissão se processa via centros radiativos localizados na interface Si-nc/SiO₂ associados a defeitos^{42, 53, 119, 136, 199, 200} ou éxcitons auto-capturados (*self-trapped excitons*)^{43, 97}. Particularmente, ligações duplas (Si=O) presentes na interface Si-nc/SiO₂ podem introduzir níveis energéticos dentro da lacuna de energia, através dos quais a emissão ocorre.⁹⁷

Como foi discutido no Capítulo 2, para nanocristais com tamanho consideravelmente pequenos entre 1-2,5 nm de diâmetro, a presença de estados de superfície do tipo Si=O provocam uma diminuição da energia de transição do éxciton em concordância com nossos resultados. Os trabalhos de Takagi *et al.*¹⁹³ e Schuppler *et al.*¹⁹⁴ (Figura 36) demonstram claramente o efeito do ancoramento da luminescência para superfícies Si poroso com diferentes graus de oxidação. Estudo teórico de Puzder *et al.*⁹⁹ e de Wolkin *et al.*⁴² verificaram o efeito considerando defeitos de superfície do tipo Si=O. A Figura 36 mostra a dependência da lacuna de energia com o tamanho do nanocristal realizado por Puzder *et al.*⁹⁹ para nanocristais de Si contendo nenhum, um e dois defeitos Si=O na superfície (linhas laranjas).

Apesar da passivação de nossas amostras com Hidrogênio, este processo elimina somente estados de defeitos associados a ligações pendentes e não estados oxidados Si=O. Esse aspecto reforça que a luminescência em nossas amostras tem origem em estados de superfície associados a defeitos e que os portadores sofrem pouco efeito de confinamento quântico. No entanto, o trabalho de Wolkin *et al.*⁴² (Figura 9) mostra que éxcitons sofrem efeitos de confinamento nas Zonas I e II ($d > 1,6$ nm) mesmo que uma das cargas esteja ligada a um estado de superfície. Como o tamanho dos nossos nanocristais caem dentro das Zonas I e II de Wolkin, podemos dizer que efeitos de confinamento estão presentes em nossas amostras.

5.3 Excitação da fotoluminescência (PLE)

Para acessar esses estados radiativos de defeitos, foram realizadas medidas de excitação quase ressonante da PL (PLE). A Figura 37 compara os espectros de emissão, de excitação e

do canto da borda de absorção para transições indiretas medidas na amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. Tanto o gráfico de Tauc (veja seção 2.1.1) para absorção quanto a PLE e a PL estão mostradas em escala semilog para evidenciar baixas intensidades. A faixa de energia de excitação está entre $1,57\text{-}2,15\text{ eV}$. Pode-se ver na Figura 37 que a densidade de estados acessada pela medida de excitação possui o mesmo comportamento que aquela de uma lacuna de energia indireta da absorção (linhas vermelhas), o que corrobora para a existência de estados emissivos localizados abaixo da lacuna de energia indireta ($2,63\text{ eV}$). O detalhe da figura ilustra o processo de transferência do éxciton desde estados confinados dentro do núcleo cristalino para estados de superfície. Os tempos de transferência têm sido estimados da ordem de poucos nanossegundos em nanocristais coloidais funcionalizados²⁹ e de femtossegundos em amostras de Si poroso¹¹⁴. Estes processos de transferência são mais rápidos do que os processos de relaxação radiativa ($\tau_r > 200\text{ ns}$) estimados para o éxciton no núcleo cristalino,²⁹ o que garante a total ocupação dos estados de superfície antes da emissão.

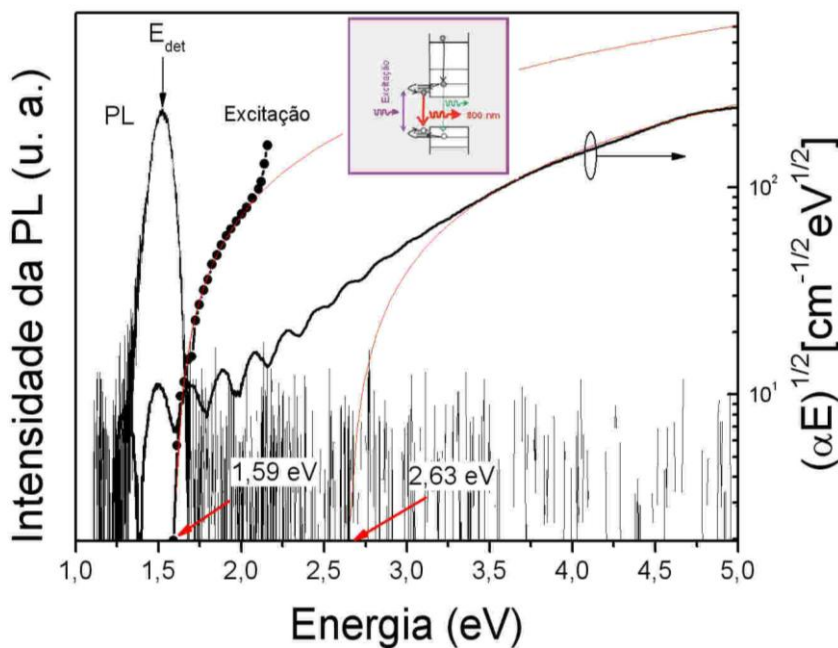


Figura 37 - Espectros de PL, excitação, e absorção indireta em função da energia para a amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. A energia de lacuna estimada com a PLE é de $1,59\text{ eV}$ e a energia de lacuna estimada com o método de Tauc é de $2,63\text{ eV}$. O detalhe apresenta o mecanismo de transferência do éxciton para os estados de superfície.

Cálculos simples do espectro de absorção^{201, 202} predizem uma queda abrupta da absorção perto do centro do pico da PL. Isto indica que muito cuidado deve-se tomar na interpretação dos espectros de PL em termos de efeitos de confinamento quântico. Problemas associados com a interpretação da PL são demonstrados na ausência de correlação de energia do pico da PL com o tamanho da nanopartícula como foi evidenciado acima na Figura 36 nas medidas deste trabalho e de outros autores.

Medidas de PL em função da temperatura podem dar informações adicionais acerca dos mecanismos de recombinação envolvidos nestes sistemas de Si-ncs/SiO₂. Na seguinte seção apresentaremos os resultados obtidos dos estudos da dependência com a temperatura da emissão dos Si-ncs/SiO₂.

5.4 Dependência da PL com a temperatura

Vários são os estudos presentes na literatura sobre o efeito da temperatura nas propriedades de emissão de sistemas baseados em nanoestruturas de Si.^{34, 38, 48, 70, 85, 123-126, 144, 203-210} Medidas variando a temperatura da amostra entre 4-300 K podem dar informação sobre a estrutura fina de estados emissivos ocupados termicamente e os canais de recombinação concorrentes que atuam nos sistemas Si-ncs/SiO₂. A Figura 38(a) dá um exemplo claro de como a temperatura afeta as propriedades de emissão nesse sistema. Os espectros de luminescência foram tomados em 4, 110 e 300 K para melhor visualização para a amostra com fração de Si $y = 0,40$ tratada a 1200 °C sob atmosfera de Ar+5%H₂ e depositada sob substrato de silício. O comprimento de onda de excitação foi $\lambda_{exc} = 442$ nm e a densidade de potência de excitação foi 0,849 W/cm². O objetivo desta seção é determinar os diferentes processos ópticos, a sua origem e a estrutura energética que geraram estas mudanças, em especial, para filmes de SiO₂ contendo Si-ncs preparados sob diferentes condições.

Neste gráfico, são mostrados por simplicidade apenas os espectros medidos a 4, 110 e 300 K. Observa-se que os espectros possuem duas bandas ou estruturas bem diferenciadas. Aliás, o peso espectral de cada banda depende fortemente da temperatura. A origem destas estruturas pode ser devido à existência de duas distribuições de nanocristais de tamanho médio distintos. Adicionalmente, observa-se que a intensidade de emissão aumenta com o aumento da temperatura, chegando ser máxima em 110 K e depois diminui com o subsequente aumento da temperatura até 300 K. A posição do pico máximo desloca

monotonicamente para o vermelho com o aumento da temperatura. Este fenômeno depende das condições de excitação bem como da estrutura fina de estados excitônicos e da ocupação térmica destes estados que são extremamente influenciados pelo confinamento quântico nesse sistema que serão tratados mais abaixo. Estudos anteriores sugerem que mudanças da lacuna de energia com a temperatura⁷⁰ como responsáveis pelo efeito.

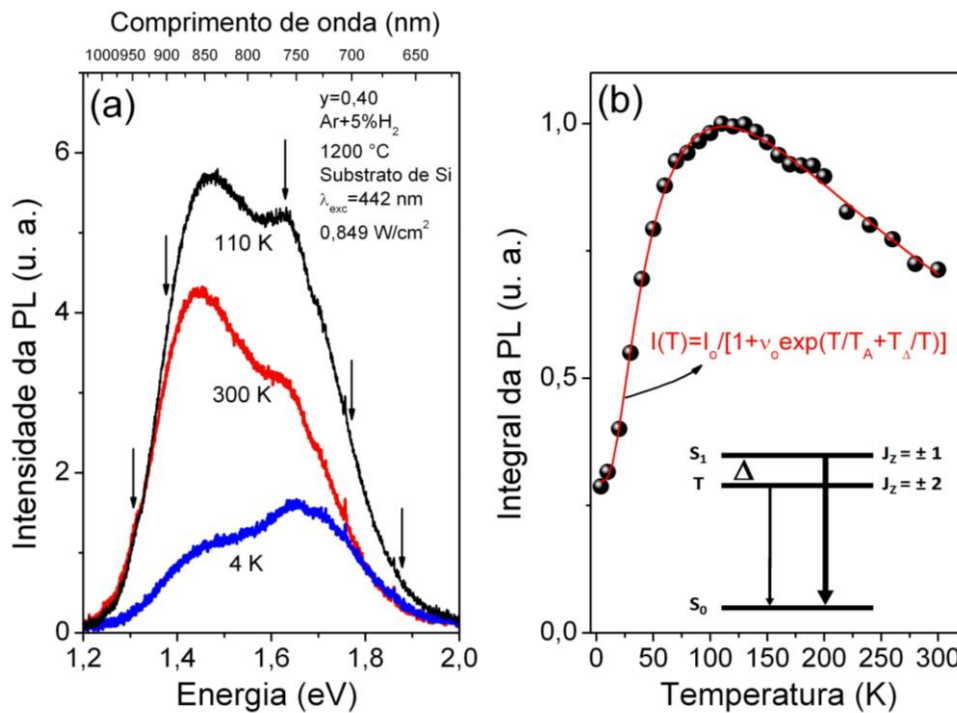


Figura 38 - (a) Espectros de PL para várias temperaturas para a amostra com fração de Si $y = 0,40$ tratada a 1200 °C sob atmosfera de Ar+5% H_2 e depositada sob substrato de silício. O comprimento de onda de excitação foi $\lambda_{exc} = 442$ nm. A densidade de potencia de excitação foi 0,849 W/cm². (b) Integral da PL em função da temperatura para a amostra em (a). O detalhe em (b) ilustra o modelo excitônico de dois níveis.

A Figura 38(b) mostra a dependência da integral da PL com a temperatura para a amostra da Figura 38(a). A integral da PL aumenta por um fator de 4 no intervalo de 4 até 110 K e depois diminui por um fator de 0,25 até 300 K. Este comportamento da integral da PL com a temperatura tem sido normalmente observado em Si-ncl mesmo utilizando distintas técnicas de crescimento dos Ncls^{48, 70, 125, 132, 136, 142, 205, 208}

Lüttjohan *et. al.*¹²⁵ afirmam que este comportamento é uma propriedade intrínseca dos Si-ncl. Suemoto *et. al.*¹⁴² explicaram a queda da intensidade para baixas temperaturas devido ao um efeito de tunelamento e de escape ativado termicamente dos portadores fotoexcitados

através de uma barreira de potencial. Apresentaremos mais adiante na seção 5.5 que a excitação óptica tem uma grande influência no forte decréscimo da intensidade a baixas temperaturas, o que tem sido pouco estudado na literatura.⁸⁵

O modelo excitônico de dois níveis proposto por Calcott¹³² tem sido invocado amplamente para explicar a dependência não monotônica da integral da PL com a temperatura. O detalhe da Figura 40(b) esquematiza o diagrama energético desse modelo já apresentado na seção 2.1.2. Nesse modelo a separação energética entre os estados excitônicos singlete (maior energia) e tripleto (menor energia) é dada pela energia de troca Δ da ordem de alguns meVs. Devido a regras de seleção, o tempo de vida do estado singlete é 400-1200 vezes menor, dependendo da energia de emissão, que o tempo de vida do tripleto (da ordem de milisegundos).¹³² Por isso, a eficiência do estado singlete é muito maior que a do estado tripleto. Além disso, a probabilidade de ocupação destes estados, após o processo de relaxação energética rápido, depende da temperatura: a altas temperaturas ($K_B T \gg \Delta$) o estado singlete está ocupado e a baixas temperaturas ($K_B T \ll \Delta$) temos a ocupação de estado tripleto. Como vimos na seção 2.1.2, a ocupação dos estados depende da taxa de transferência entre os dois estados, que é proporcional a $\exp(-T_\Delta/T)$. Por outro lado este processo de transferência concorre com processos não radiativos intrínsecos dependentes da temperatura que são ativados a uma taxa proporcional a $\exp(T/T_A)$.^{48, 211} T_Δ e T_A são as temperaturas de ativação dos dois processos. A superposição das duas contribuições nos dá a dependência total da intensidade da PL com a temperatura que pode ser expressa da forma,^{48, 211}

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + v_0 \exp\left(\frac{T}{T_A} + \frac{T_\Delta}{T}\right)} \quad 17$$

Na equação 17, v_0 e I_0 são constantes de ajuste. Os principais parâmetros são T_Δ e T_A , dos quais é possível calcular as energias de troca Δ que determina a ocupação dos estados excitônicos e da energia de ativação E_A do processo não radiativo a altas temperaturas. A equação 17 ajusta muito bem o resultado experimental na Figura 38(b), linha vermelha. Os valores estimados de Δ e de E_A , a partir do ajuste são 4,8 meV (56 K) e 19 meV (220 K), respectivamente. Como veremos mais adiante, estes valores dependem do tamanho do nanocristal (energia de emissão). A energia de troca se encontra dentro da faixa $3 < \Delta < 13$ meV medida na literatura.^{48, 70, 85, 125, 205, 208} O valor de $\Delta = 10$ meV foi calculado para um Si-nc

esférico de 3nm de diâmetro.¹⁹ A observação dessa estrutura fina é uma grande evidência de que os processos de emissão finais nesse material são de natureza excitônica.

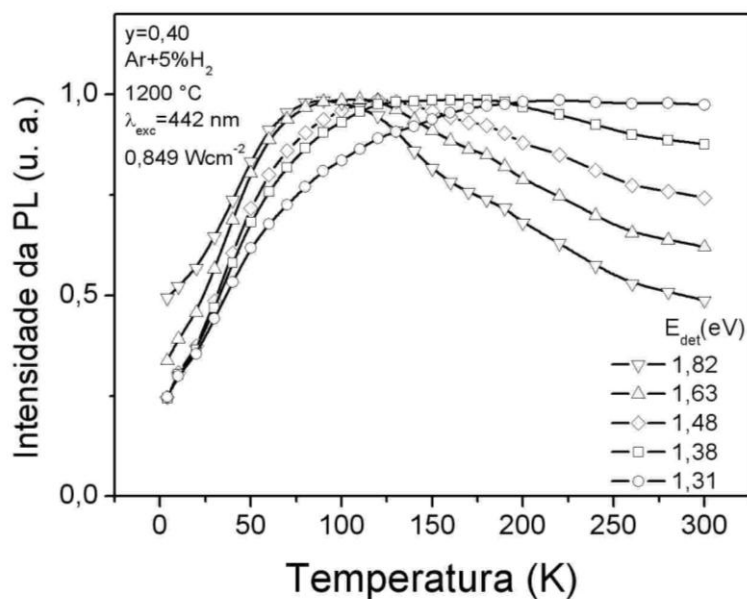


Figura 39 - Intensidade da PL em função da temperatura para varias energias de detecção para a amostra com fração de Si $y = 0,40$ tratada a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ depositada sob substrato de Si.

A integral da PL na Figura 38(b), fornece informação da contribuição total da emissão de todos os Ncs que emitem no filme. O estudo de como a forma da emissão muda com a temperatura é possível mediante análise espectral das curvas de emissão, o que corresponde sondar uma população de nanocristais de mesmo tamanho. A Figura 39 apresenta a intensidade da PL em função da temperatura para a amostra na Figura 38(b) para distintas energias de detecção. As energias de detecção correspondem às setas indicadas na Figura 38 (a). Observa-se que a intensidade aumenta consideravelmente desde 4 K a ~ 100 K, o que corresponde ao decréscimo da ocupação de éxcitons no estado tripleto e conseqüente aumento da população no estado singleto. Já a variação da intensidade para temperaturas maiores depende fortemente da energia de emissão. Essa região está associada à ativação térmica (E_A grande) de processos não radiativos. Este comportamento poderia estar associado a diferentes energias de ativação E_A dependentes do tamanho do nanocristal. Estes dois comportamentos serão analisados separadamente abaixo.

A ativação a baixas temperaturas pode ser melhor estudada através de um gráfico intensidade versus inverso da temperatura, também chamado de gráfico de Arrhenius mostrado na Figura 40(a). Deste modo, as energias de ativação térmica foram calculadas. As

linhas sólidas correspondem aos ajustes realizados pela função $A_1 + A_2 \times \exp(-\Delta/k_B T)$. A_1 e A_2 são parâmetros determinam a saturação para $T = 0$ K e a amplitude da variação e Δ é o parâmetro de ajuste principal. Observa-se claramente que a ocupação térmica do estado singleto com o aumento da temperatura depende da energia de detecção, o que confere diferentes energias de troca Δ . Os valores destas barreiras de energias estão resumidos na Figura 40(b). A linha sólida nessa figura é uma guia para os olhos. Estes resultados mostram que a luminescência é formada pela emissão de Si-ncs de diferentes tamanhos. A dependência da energia de troca com a energia de emissão (diferentes tamanhos) sugere efeitos de confinamento quântico. Portanto, é uma evidência forte de que o aumento da energia de separação entre estados singleto/triplete é devido ao aumento da interação de troca pelo confinamento quântico em um sistema zero dimensional.

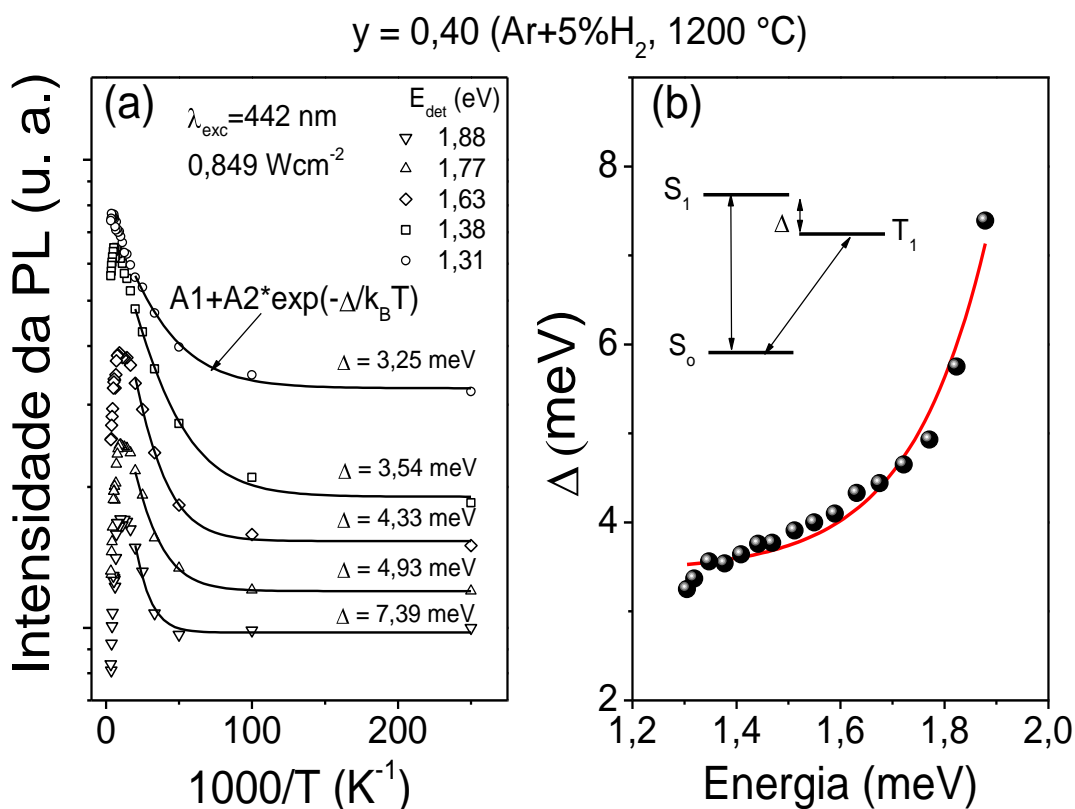


Figura 40 - (a) Intensidade da PL em função do inverso da temperatura para varias energias de detecção para a amostra com fração de Si $y = 0,40$ tratada a 1200 °C depositada sob substrato de Si. As energias de detecção estão indicadas com setas na Figura 38(a). (b) valores das energias de troca estimadas em (a) em função da energia de detecção. A linha em (b) é uma guia para os olhos.

Na região de altas temperaturas (> 100 K, Figura 39), a intensidade de emissão também depende da energia de emissão. Como veremos, este resultado não depende de efeitos de confinamento. É sabido que a lacuna de energia de materiais semicondutores depende da temperatura e para o Si no volume a expressão empírica dessa dependência é dada por,¹⁷⁰

$$E_{gap}(T) = E_{gap}(0) - \frac{\zeta T^2}{\gamma + T}, \quad 18$$

com, $E_{gap}(0) = 1,17$ eV, $\zeta = 4,73 \times 10^{-4}$ eV/K, e $\gamma = 636$ K.¹⁷⁰ Portanto, é preciso ter muito cuidado na análise espectral da intensidade da PL com a temperatura na Figura 39. Comprovaremos que os diferentes comportamentos da intensidade da PL com a energia de detecção quando aumenta a temperatura entre 100 e 300 K são explicados pela mudança dessa lacuna de energia com a temperatura, conforme a simulação feita a seguir.

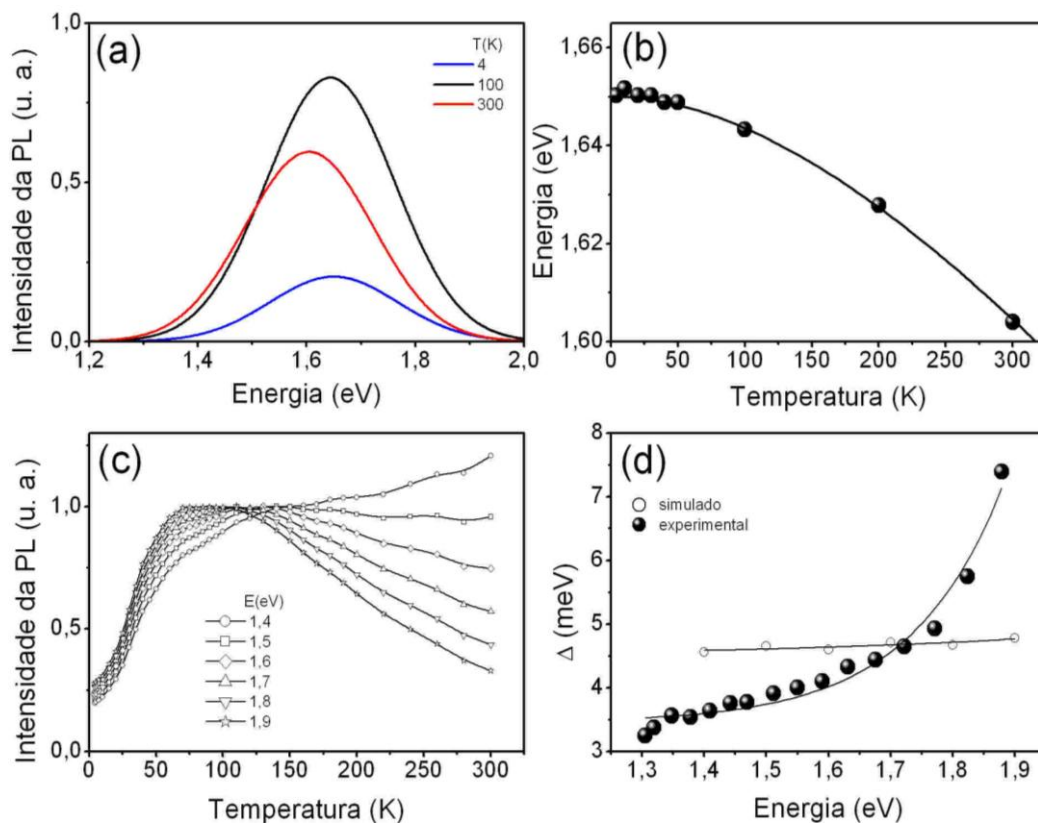


Figura 41 - (a) Espectros simulados de PL para varias temperaturas. (b) Energia de pico da PL como função da temperatura a partir dos gráficos em (a). A linha preta é o comportamento esperado da equação 18. (c) Dependência da intensidade da PL simulada com a temperatura para varias

energias de emissão em (a). (d) Energias de ativação térmica simulada e experimental, círculos abertos e fechados, respectivamente. As linhas em (d) são uma guia para os olhos.

A Figura 41(a) apresenta espectros simulados de emissão para diferentes temperaturas. Cada espectro foi calculado a partir de uma Gaussiana $G[E_{gap}(T)]$ cuja posição de pico depende da temperatura segundo a Equação 18. O espectro gerado para cada temperatura foi multiplicado por um fator dado pela intensidade correspondente à integral da PL na Figura 38(b), isto é, $PL(T) \times G[E_{gap}(T)]$. Observa-se que estes resultados simulam muito bem os espectros experimentais na Figura 38(a) em termos de variação de intensidade e posição espectral. Como era esperado, os valores da posição do pico em função da temperatura (mostrados na Figura 41(b)), seguem a linha sólida gerada pela Equação 18 com $E_{gap}(0) = 1,65$ eV devido ao efeito de confinamento para o nanocristal. Já, a dependência da intensidade da luminescência simulada com a temperatura é apresentada na Figura 41(c) para energias entre 1,4-1,9 eV. Observa-se que o comportamento da intensidade concorda com aquele medido mostrado na Figura 39. As mudanças na intensidade quando aumenta a temperatura entre 100 e 300 K são explicados apenas pelo deslocamento da emissão devido à mudança da lacuna de energia com a temperatura. Desse resultado fica evidente que a análise da intensidade espectral da luminescência pode conter informações que não sejam associadas a efeitos de confinamento quântico.

A dependência espectral também possui comportamento muito parecido para temperaturas menores que 100 K. Os cálculos da energia de ativação térmica a baixas temperaturas (<100 K) nas curvas da Figura 41(c) estão mostrados na Figura 41(d). Os resultados obtidos (círculos abertos) não apresentam dispersão energética e se distinguem da energia de troca Δ medida e apresentada na Figura 40(b). Este resultado era esperado, pois a intensidade integrada PL(T) foi utilizada com o mesmo peso para todas as energias espectrais para simular o comportamento da intensidade. Pode-se concluir que o deslocamento rígido proporcionado pela mudança da lacuna de energia com a temperatura não gera artefatos que produziram a variação de Δ com a energia. Em outras palavras, as energias de troca Δ avaliadas na Figura 40 estão corretas dentro da precisão dos ajustes realizados e sua variação com a energia de emissão é uma propriedade intrínseca dos nanocristais de Si. Os mesmos valores de Δ foram estimados utilizando emissão resolvida no tempo e serão apresentados na seção 5.6.

Assim, demonstramos acima uma nova metodologia para a determinação da energia de troca realizando medidas dos espectros de emissão em função da temperatura. As energias de ativação térmica determinadas com os gráficos de Arrhenius para baixas temperaturas são efetivamente as energias de troca. Os valores estimados de $\Delta=2-8$ meV são muito maiores do que o esperado para Si no volume $\Delta=150$ μeV .¹²¹ Isto é devido ao alto grau de confinamento quântico dos éxcitons nesse sistema.

Vimos na Figura 36 que os espectros de luminescência se deslocam muito pouco com a variação da fração de Si (tamanho dos nanocristais) nos filmes de SiO₂. De acordo com Puzder *et. al.*⁹⁹, Wolkin *et. al.*⁴², Sykora *et. al.*²⁹ e Dohnalová *et. al.*¹¹⁴ o estado final de emissão pode estar associado a níveis de defeitos superficiais. Nesse caso, os portadores de carga fotoexcitados estariam localizados nesses estados e sofreriam pouca influência do confinamento quântico. Porém, de acordo com Wolkin, o efeito de confinamento poderia ser efetivo para nanocristais maiores que 1,6 nm (Regiões I e II na Figura 9). Assim, o espectro de luminescência reflete uma distribuição de tamanhos, o que explica o aumento de Δ com o aumento da energia de emissão dentro dessa distribuição. O estudo realizado acima da evolução espectral da PL com a temperatura dá uma indicação de que a recombinação radiativa é dominada pelo confinamento quântico, apesar da recombinação final ocorrer por intermédio de estados de interface nos Si-ncs.

5.5 Luminescência excitônica: dependência com a potência de excitação

Estudos da PL em função da potência de excitação óptica aportam informações adicionais dos mecanismos de recombinação envolvidos neste tipo de sistemas Si-nc/SiO₂.

A dependência da intensidade da PL com a potência de excitação foi determinada através da atenuação sucessiva da potência do laser incidente com filtros de densidade neutra.

A Figura 42 apresenta os espectros normalizados de PL para várias potências de excitação para a amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a 1100 °C sob atmosfera de Ar+5% H₂. Foram consideradas as temperaturas (a) 300 K, (b) 60 K, (c) 4 K. O comprimento de onda de excitação foi de $\lambda_{\text{exc}} = 442$ nm. Observa-se um deslocamento para altas energias da banda de emissão com o aumento da potência. Este comportamento acontece para as três temperaturas consideradas e o efeito é mais evidente para baixas temperaturas. O

deslocamento para o azul tem sido reportado na literatura^{85, 123, 212, 213} e provém da mudança do peso espectral devido à variação do tempo de vida com a energia de emissão e a efeitos não radiativos (efeito Auger) pela excitação múltipla de éxcitons nos Si-ncs, o que gera uma saturação da PL dependente da energia de emissão. Discutiremos este processo mais abaixo.

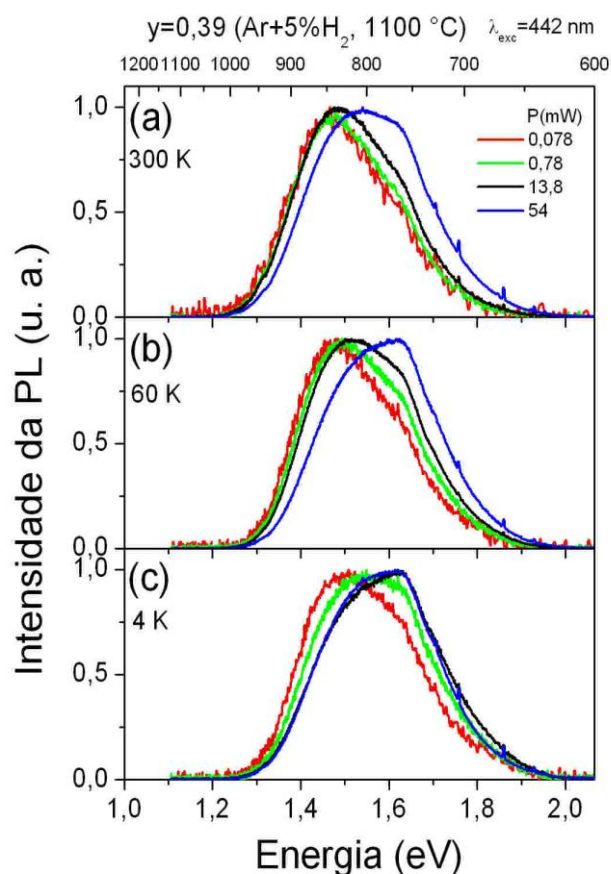


Figura 42- Espectros normalizados de PL para varias potências de excitação para a amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. (a) 300 K, (b) 60 K, (c) 4 K. O comprimento de onda de excitação foi $\lambda_{\text{exc}} = 442\text{ nm}$.

Para ilustrar melhor esses fenômenos de saturação, é conveniente medir a dependência da intensidade da PL com a potência de excitação em função de parâmetros como temperatura e energia de emissão. A Figura 43(a) mostra a integral da PL em função da potência de excitação para a mostra com fração de Si $y=0,36$ tratada a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. São mostradas as curvas para 4, 60 e 300 K. A potência de excitação foi variada em quatro ordens de magnitude. Já a Figura 43(b) apresenta para a mesma faixa de potência a intensidade da PL tomada para as energias de emissão 1,40, 1,55 e 1,69 eV. Todas as curvas foram normalizadas à intensidade de mais baixa potência para fins comparativos.

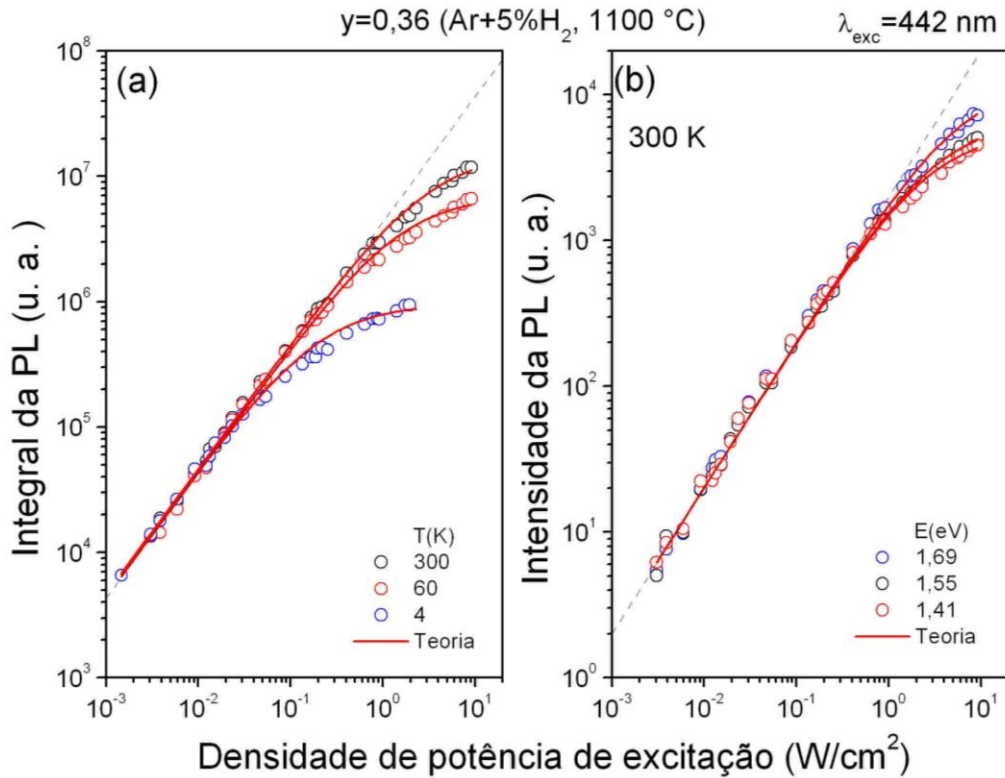


Figura 43 - (a) Dependência da integral da PL com a potencia de excitação para a amostra com fração de Si $y = 0,36$ tratada à 1100 °C sob atmosfera de Ar+5% H_2 . Foram consideradas as temperaturas de 4, 60 e 300 K. (b) dependência de intensidade da PL com a potência de excitação para a amostra em (a) para distintas energias de detecção. As linhas vermelhas correspondem ao ajuste pela equação 7.

Nas Figura 43(a) e (b), a linha preta pontilhada representa a relação linear ($n = 1$) com a potência e as linhas vermelhas correspondem aos ajustes feitos com a Equação 7, que descreve o efeito não radiativo Auger para a ocupação múltipla de éxcitons dos nanocristais no regime de excitação intensa.^{85, 134} Esta expressão nos permitiu ajustar os dados experimentais satisfatoriamente variando apenas dois parâmetros: a seção de choque de absorção σ e o tempo de vida radiativo total τ_{rad} . O número de nanocristais N somente produz o deslocamento total da dependência da intensidade com a potência. A intensidade da PL apresenta um aumento linear a baixas potências para todas as temperaturas e energias de emissão, seguindo a lei de potência $I_{PL} = AP^n$ para $n = 1$ (linha preta pontilhada), onde A é uma constante que depende da eficiência quântica η , da seção de choque de absorção σ e do número de nanocristais total N (ver seção 2.1.2). Recombinação excitônica pura ocorre para n

= 1. O ajuste também descreve bem o comportamento da intensidade da PL para altas potências, onde a dependência é não linear e o fenômeno de saturação é evidente. Além disso, a saturação acontece para potências de excitação menores para temperaturas e energias de emissão mais baixas.

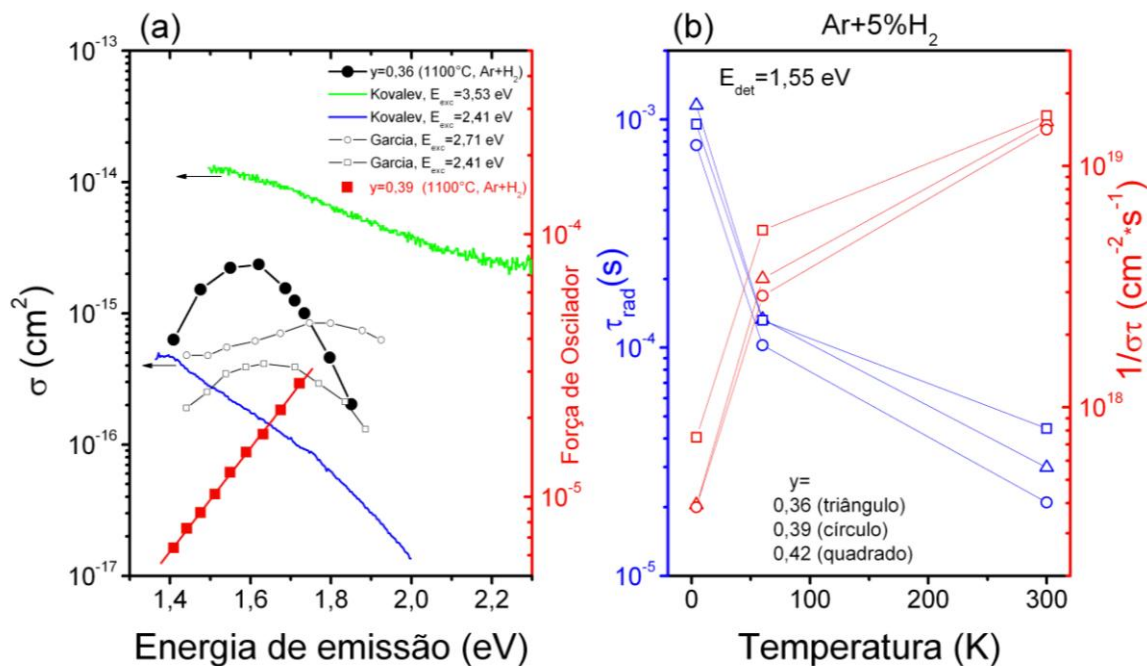


Figura 44 - (a) Seção de choque em função da energia de emissão (círculos pretos) para a amostra com fração de Si $y = 0,36$ tratada a 1100 °C sob atmosfera de Ar+5% H_2 , e força de oscilador (quadrados vermelhos) para a amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a 1100 °C sob atmosfera de Ar+5% H_2 . A figura exhibe para comparação os dados da seção de choque obtidas por medidas de excitação da PL para energias de excitação 2,41 e 3,53 eV (de Kovalev⁸⁵) e por medidas de intensidade versus potência do laser de Garcia *et. al.*¹³⁴, além dos valores da força de oscilador medida no presente trabalho através de medidas da PL resolvida no tempo. (b) Tempos de vida radiativos (símbolos azuis) obtidos pelos ajustes com a equação 7 para temperaturas 4, 60, 300 K para amostras com distintas frações de silício e tratadas a 1100 °C sob atmosfera de Ar+5% H_2 . Neste gráfico também são mostrados os valores correspondentes da fluência crítica ($1/\sigma\tau_{rad}$), símbolos vermelhos. A energia de detecção foi de $E_{det} = 1,55$ eV.

A Figura 44(a) mostra os valores estimados de σ para a energia do laser de excitação em 2,81 eV (441 nm) (círculos pretos) em função da energia de emissão para a amostra com fração de Si $y = 0,36$ tratada a 1100 °C sob atmosfera de Ar+5% H_2 . Esta figura exhibe para comparação os dados da seção de choque obtidas por medidas de excitação da PL para energias de excitação 2,41 e 3,53 eV por Kovalev⁸⁵ e por medidas de intensidade versus

potência do laser de Garcia *et. al.*¹³⁴, além dos valores da força de oscilador obtidos no presente trabalho através de medidas da PL resolvida no tempo. Os valores estimados de σ possuem um comportamento não monotônico, ou seja, aumentam para baixas energias de emissão, atingem um máximo de $2,3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ em torno de 1,6 eV e decresce para energias maiores, seguindo o mesmo comportamento observado por Garcia *et. al.*¹³⁴. Essa grandeza é o produto da densidade de estados $D(E)$ e a força de oscilador $F_{\text{osc}}(E)$. O decréscimo de σ para altas energias de detecção (fixando a energia da luz de excitação) está relacionado com a redução da densidade de estados proporcionado pelo confinamento alto devido ao aumento do espaçamento dos níveis energéticos em nanocristais menores (ver Figura 6 na seção 2.1). As medidas de Kovalev⁸⁵ [curvas contínuas verdes e azuis na Figura 44(a)] mostram a mesma tendência. Suas medidas mostram ainda que σ aumenta muito com a energia da luz excitação para uma energia de detecção fixa, devido novamente ao aumento de $D(E)$. O decréscimo de σ para baixas energias se deve ao decréscimo da força de oscilador (quadrados vermelhos) com a diminuição do confinamento quântico que, como veremos mais adiante, é proporcional à taxa de emissão radiativa do éxciton singlete à temperatura ambiente.

A seção de choque σ é um dos parâmetros mais fundamentais que descreve a interação da luz com o nanocristal. Como vimos na seção 2.1.2, ela desempenha um papel essencial na modelagem das taxas de geração ($\sigma\Phi$) do par elétron-buraco na absorção e nas suas propriedades da emissão. Pode-se fazer uma estimativa grosseira do valor de σ supondo um nanocristal esférico de raio r e área exposta ao fóton $A = \pi r^2$. Se dentro do monocristal o fóton se propaga uma distância de $2r$ e se o coeficiente de absorção é α , então a seção de choque para um fóton ser absorvido gerando um éxciton é dada por $\sigma \approx A[1 - \exp(-2\alpha r)]$.¹²³ Assumindo por simplicidade que a absorção a 2,8 eV (441 nm) de um nanocristal é a mesma do Si cristalino no volume (28829 cm^{-1})¹⁷⁰ nós obtemos o caso $\alpha r \ll 1$ ou $\sigma \approx 2A\alpha r = 1,8 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, que é próximo do valor obtido para um nanocristal com energia de emissão de 1,6 eV (máximo de σ na Figura 44(a)) e que possui um raio estimado r de aproximadamente 2 nm através da relação¹¹⁹ $E \cong 1,12 + \frac{3,73}{d^{1,39}}$.

Já os valores do tempo de vida radiativo τ_{rad} e da fluência de fótons $1/\sigma\tau_{\text{rad}}$ necessária para excitar um segundo éxciton no nanocristal para temperaturas 4, 60, 300 K para amostras fabricadas em distintas condições podem ser vistos na Figura 44(b). Esses resultados mostram que os tempos de vida aumentam consideravelmente com a redução da temperatura de 300 K até as temperaturas criogênicas, confirmando a passagem do éxciton do estado singlete para o

estado tripleto. Estes tempos de vida dependem da fração de Si na amostra. Estes resultados serão tratados com mais detalhes na seção 5.6. Já a fluência $1/\sigma\tau_{\text{rad}}$ cai com o inverso de τ_{rad} com a redução da temperatura já que σ é obviamente constante. Essa é a fluência Φ necessária para gerar um segundo éxciton dentro no intervalo do tempo de vida de um éxciton, ou seja, do tempo $1/\Phi\sigma$. Um tempo de vida maior exige uma fluência menor para se excitar um segundo éxciton em um mesmo nanocristal, ou vice-versa. Assim, uma fluência da luz de excitação Φ de $10^{18} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ não é suficiente para gerar um segundo fóton em um mesmo nanocristal com energia de emissão de 1,55 eV à temperatura de 300 K (regime linear onde $\Phi \ll 1/\sigma\tau_{\text{rad}} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, na Figura 44(b)). Já um nanocristal a 4 K se encontra no regime de excitação de múltiplos éxcitons (regime não linear ou de saturação onde $\Phi \gg 1/\sigma\tau_{\text{rad}} \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$). Nesse regime, a probabilidade de éxcitons se aniquilarem é muito alta por efeito Auger, ou seja, se dois éxcitons estão presentes em um mesmo nanocristal, um deles pode recombinar não radiativamente através da perda de energia e momento para o outro.^{85, 123} Esses efeitos podem ser vistos na Figura 45 abaixo.

As Figura 45 (a), (b) e (c) comparam as intensidades da PL agora em função da fluência da luz de excitação à 4 K, 60 K, 300 K, respectivamente, para a amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a 1100 °C sob atmosfera de Ar+5%H₂. Como os tempos de vida dependem da energia de emissão (tamanho do nanocristal) devido ao confinamento quântico, as intensidades da PL foram medidas espectralmente para 1,38, 1,55 e 1,77 eV. Todas as curvas foram normalizadas à intensidade de mais baixa fluência para fins comparativos.

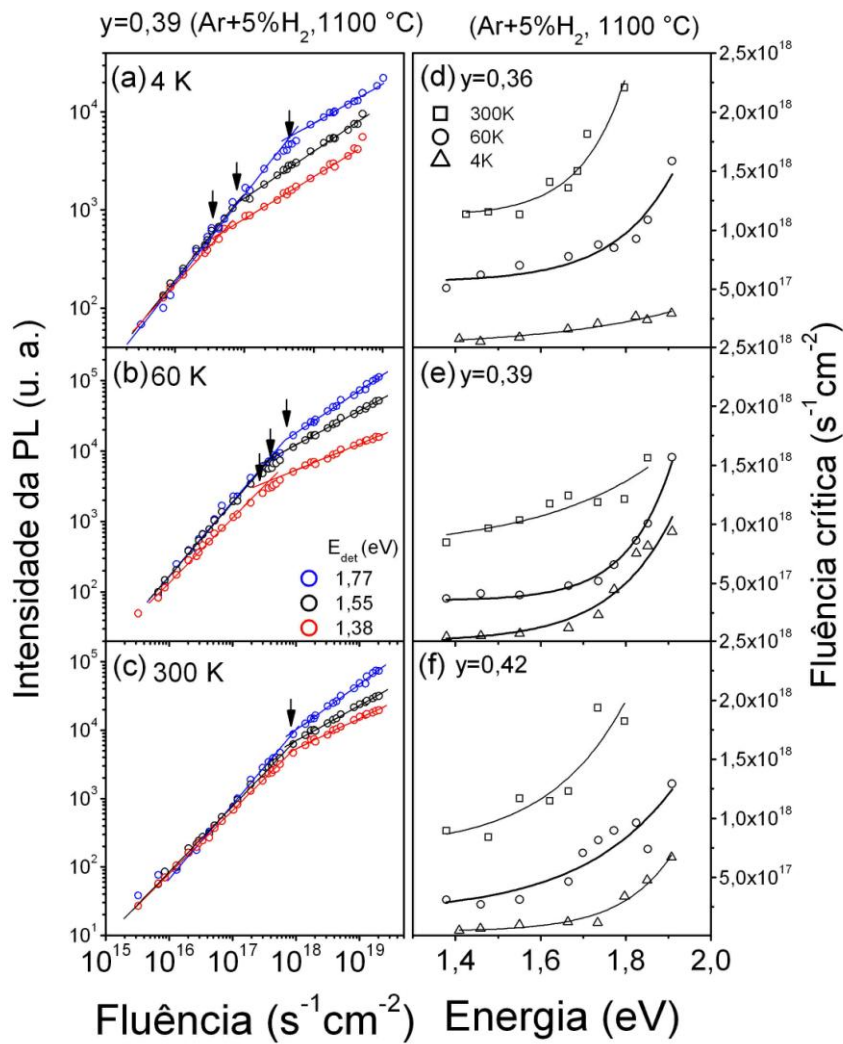


Figura 45 - Intensidade da PL em função da fluência de excitação para a amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. (a) 4 K, (b) 60 K, (c) 300 K para várias energias de detecção. As setas indicam a fluência crítica para a passagem do regime linear para o regime sublinear.

Como na Figura 43, a intensidade varia linearmente ($n \approx 1$) com a fluência até um ponto onde se inicia o regime não linear ($n < 1$) de saturação. Esse ponto é denominado no presente trabalho de fluência crítica Φ_c e separa os dois regimes. Optamos, por simplicidade, pela determinação de $\Phi_c \approx 1/\tau_{\text{rad}}\sigma$ a partir intersecção de duas retas no gráfico logxlog resultantes de ajustes da forma $I_{PL} = A\Phi^n$, para $n = 1$, na região linear ($\Phi < \Phi_c$) e $I_{PL} = A\Phi^n$ para $n < 1$ na região de saturação ($\Phi > \Phi_c$). Os valores de n obtidos pelos ajustes lineares para os dois regimes para temperaturas de 4, 60 e 300 K foram colocados na Figura 46 em função da energia de emissão para comparação. A intensidade cresce com a fluência com expoente

sublinear em torno de $n \approx 0,5$ para $\Phi > \Phi_c$. Para o regime $\Phi < \Phi_c$, um comportamento linear em torno de $n \approx 1$ é esperado. Porém, os valores de n caem com o decréscimo da temperatura em ambos os regimes de excitação. A baixas temperaturas éxcitons ocupam o estado tripleto de alto tempo de vida (pequeno Φ_c). A altas temperaturas a recombinação se processa predominantemente através do estado singleto, caracterizado por valores de tempo de vida menores (alto Φ_c).

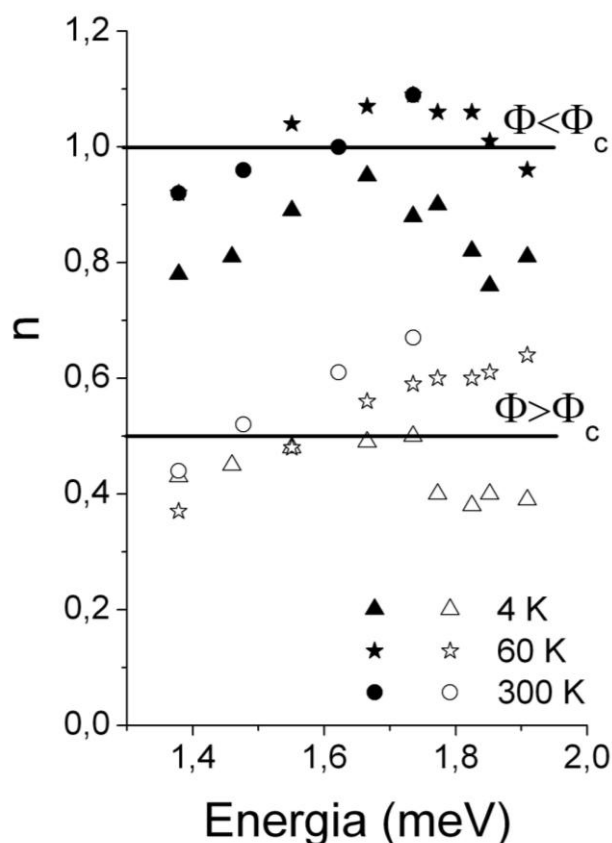


Figura 46 - Comparação entre valores de n obtidos pelos ajustes lineares para os dois regimes $\Phi < \Phi_c$ e $\Phi > \Phi_c$ para a amostra com fração de Si $y=0,39$ tratada à 1100 °C sob atmosfera de Ar+5% H_2

As setas pretas na Figura 45 (a), (b) e (c) indicam os pontos de intersecção ou Φ_c . Para as três temperaturas em consideração, observa-se um comportamento geral, a fluência crítica aumenta com o aumento da energia de detecção e com a temperatura. Esse resultado está resumido nas Figura 45 (d), (e) e (f), que mostra agora Φ_c a 4 K, 60 K, 300 K em função da energia de emissão para diferentes frações de Si $y=0,36$, 0,39 e 0,42, respectivamente. Os valores de Φ_c aumentam na faixa de 1×10^{17} a $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ com o aumento da temperatura de 4 a 300 K conforme o esperado pela redução do tempo de vida (Figura 43(a) e (b)). Já o

aumento de Φ_c com a energia de emissão se deve às variações de σ e de τ com o confinamento quântico. A variação de τ de mais que uma ordem de grandeza sobrepõe à variação de σ de quase três vezes no intervalo de energias considerado. Tanto os valores absolutos de Φ_c e sua dispersão com a energia de emissão (tamanho do nanocristal) dependem da fração de Si no filme de SiO_2 . σ aumenta com y devido ao aumento do tamanho do nanocristal (Φ_c diminui). Já a dispersão depende da qualidade cristalina e do tipo de éxciton (singleto a 300 K e tripleto a 4 K), como veremos mais adiante.

O deslocamento para o azul dos espectros de luminescência com o aumento da fluência (potencia da luz de excitação) na Figura 42 à temperatura ambiente se deve à variação da fluência crítica $1/\sigma\tau$ com a energia de emissão. Si-ncs maiores possuem $1/\sigma\tau$ menor o que faz que o efeito Auger diminua a eficiência de emissão para energias espectrais menores já para baixos níveis de fluência. Este efeito muda o peso espectral para altas energias, provocando o deslocamento para o azul.

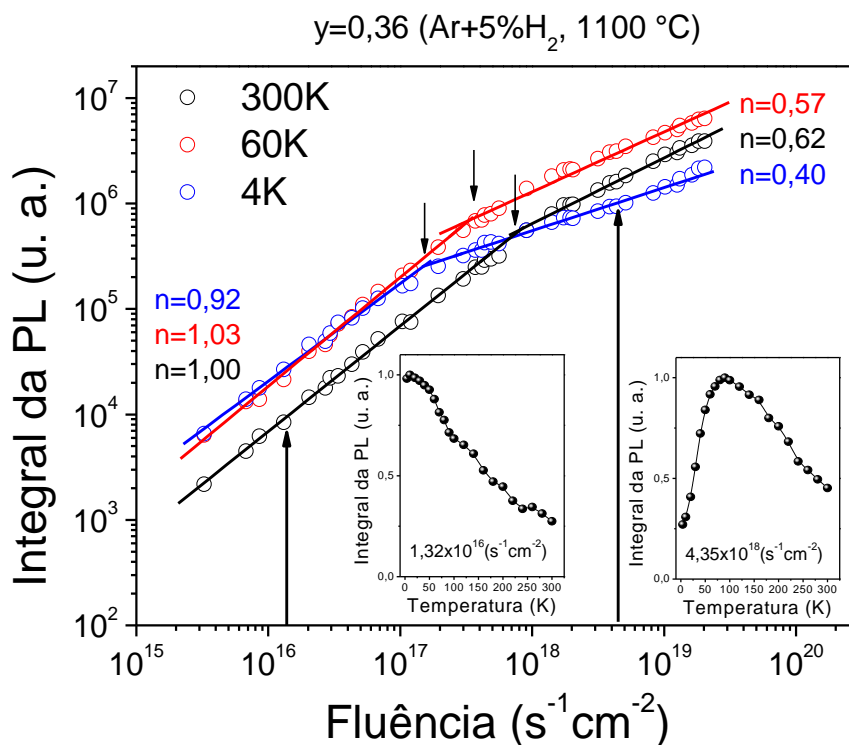


Figura 47 - Integral da PL como função da potência de excitação para a amostra com fração de Si $y = 0,36$ tratada a 1100 °C sob atmosfera de Ar+5% H_2 . Foram consideradas varias temperaturas. No detalhe, a integral da PL em função da temperatura para fluências $1,32 \times 10^{16} \text{ s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ e $4,35 \times 10^{18} \text{ s}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

Maiores informações sobre a natureza dos processos ópticos com a temperatura podem ser obtidos do comportamento da intensidade da emissão com a fluência sem se utilizar a normalização para o ponto de menor potência. Uma dessas dependências pode ser vista na Figura 47 para a amostra com fração de Si $y = 0,36$ tratada a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ para as temperaturas 4, 60 e 300 K. Foram feitos os ajustes lineares para os dois regimes de baixa e alta excitação e os valores de n foram colocados para comparação.

Nesta figura observa-se o mesmo comportamento geral descrito acima nas Figura 43 e Figura 46 da integral da PL com a fluência da luz de excitação para as três temperaturas em consideração. Os valores de n se aproximam de 1 para baixas fluências para todas as temperaturas e ficam em torno de 0,5 para o regime de saturação dependendo da temperatura utilizada. Porém, queremos salientar que este gráfico é muito importante porque permite inferir o comportamento da integral da PL em função da temperatura para uma faixa de variação da fluência de quatro ordens de grandezas. Aliás, ele permite saber para qual faixa de fluência da excitação os nanoclusters estão ocupados por um ou dois éxcitons, a partir da estimativa fluência crítica Φ_c pela intersecção das retas obtidas pelos ajustes lineares (setas para baixo).

Para altas fluências, a variação da intensidade da emissão com a temperatura segue o comportamento típico reportado pela grande maioria dos autores^{48, 70, 125, 132, 136, 142, 205, 208}, ou seja, a intensidade da PL aumenta de 300 K a aproximadamente 60 K pelo congelamento de processos não radiativos. A intensidade cai acentuadamente com a subsequente diminuição da temperatura até 4 K através da ocupação térmica do estado tripleto de alto tempo de vida. Tal comportamento pode ser visto no detalhe da Figura 47 para fluência fixa igual a $4,4 \times 10^{18}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$.

Por outro lado, a intensidade de emissão só aumenta para baixas fluências com o decréscimo da temperatura de 300 K a 4 K, como é ilustrado no detalhe da Figura 47 para a fluência fixa igual $1,4 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$. Este comportamento da intensidade com a temperatura no regime de baixa fluência da luz de excitação foi reportado por apenas alguns poucos autores para Si-ncl.²¹⁴

Diener *et. al.*²¹⁴ observaram que a PL depende fortemente da potência de excitação. Eles afirmam que o comportamento da PL geralmente observado na literatura com a temperatura (o comportamento observado aqui para altas fluências) é um comportamento puramente artificial e que se deve ter muito cuidado com a saturação da PL para baixas temperaturas devido aos longos tempos de vida do estado tripleto. O fenômeno foi comparado com as medidas realizadas por Street²¹⁵ em 1981 em Si amorfo hidrogenado no volume, bem

anterior a era do Si-nc. Street²¹⁵ observou que a intensidade da PL apresenta comportamentos distintos dependendo da intensidade de excitação, apesar do silício amorfo hidrogenado no volume não apresentar a estrutura energética fina de estados singleto/triplete de éxciton ultraconfinado em um nanocristal. O aumento monotônico da PL com a diminuição da temperatura acontece somente para baixas intensidades de excitação. Por outro lado, para altas intensidades de excitação, uma forte supressão da PL aparece para temperaturas menores que 100 K. O aumento de processos não radiativos, tais como o efeito Auger para altas intensidades de excitação foi proposto para explicar a queda da intensidade para temperaturas <100 K. Porém, acreditamos que o mesmo fenômeno acontece nestas amostras de Si-ncI embebidos em SiO₂.

Uma análise qualitativa para os dados acima é obtida assumindo um processo não radiativo do tipo Auger dependente da fluência com taxa $1/\tau_{NR}(\Phi)$ atribuída à ionização de um éxciton e outro intrínseco dependente da temperatura que se processa com a taxa $1/\tau_{NR}(T)$ associado, por exemplo, a processos multifônons. Estes processos concorrem com o decaimento radiativo excitônico dado pela taxa $1/\tau_R(T)$ proporcional à ocupação dos estados singleto/triplete que é também dependente da temperatura. Então a eficiência da luminescência pode ser escrita da forma

$$\eta = \frac{\frac{1}{\tau_R(T)}}{\frac{1}{\tau_R(T)} + \frac{1}{\tau_{NR}(\Phi)} + \frac{1}{\tau_{NR}(T)}} \quad 19$$

A situação experimental real da emissão, dependente da temperatura e da potência, envolve o conhecimento de cada taxa em especial. Porém, no regime de baixa fluência ($\Phi \ll \Phi_c$), $1/\tau_{NR}(\Phi)$ é desprezível e será ignorado na discussão a seguir. Vimos na Figura 44(b) que $1/\tau_R(T)$ cai muito para $T < 60$ K devido ao aumento da ocupação do estado triplete. Na seção 5.4, vimos que os processos não radiativos dependentes da temperatura $1/\tau_{NR}(T)$ são praticamente constantes a baixas temperaturas, ou seja, que estes processos estão congelados nesse intervalo, pois são ativados termicamente para altas temperaturas ($T_A \sim 220$ K) na equação 17. Nessas condições, $\eta(T) = 1/\tau_R(T)/[1/\tau_R(T) + 1/\tau_{NR}]$ será necessariamente dependente da temperatura nesse intervalo. Mas, a medida da intensidade da luminescência ($I(T) \propto \eta(T)$) é praticamente constante para $T < 60$ K para o regime $\Phi \ll \Phi_c$, sugerindo necessariamente que $1/\tau_{NR}$ seja desprezível em relação a $1/\tau_R(T)$ nesse intervalo de

temperatura, mesmo com o grande decréscimo dessa taxa radiativa nesse intervalo de temperatura. Nesse caso $\eta \approx 1$. Assumindo os valores dos tempos de vida medidos a 4 K (éxciton tripleto) na Figura 44(b), então $1/\tau_R(4K) \approx 10^3 \text{ s}^{-1}$, as taxas não radiativas intrínsecas $1/\tau_{NR}(4K)$ devem ser muito menores que estas taxas radiativas. Este resultado mostra que o processo de decaimento da PL a baixas temperaturas e no regime de baixa fluência ($\Phi \ll \Phi_c$) é dominado por processos radiativos ($\eta \approx 1$). A presente análise indica um fenômeno não usual, e pouco discutido na literatura, da exclusão dos processos não radiativos em nanocristais de Si. Outros autores^{192, 216, 217} reportam altos valores da eficiência quântica ($0,3 < \eta < 1$) à temperatura ambiente reforçando essa idéia. A altas temperaturas temos predominância de éxcitons singletos radiativos (tempos de vida curtos, Figura 44(b), para os quais processos não radiativos (processos multifônons, por exemplo) passam a ser competitivos, o que faz a eficiência da emissão cair.

No regime de alta fluência ($\Phi \gg \Phi_c$), a taxa não radiativa do processo Auger é muito alta de modo que a baixas temperaturas $1/\tau_R(T) \ll 1/\tau_{NR}(\Phi)$, já que $1/\tau_{NR}(T)$ é pequeno nessa condição. Assim a eficiência de emissão dada por $\eta \approx \tau_{NR}(\Phi)/\tau_R(T)$ é pequena. Assim concluímos que a queda da emissão a baixas temperaturas tem como causa a aniquilação de um éxciton pelo efeito Auger no regime de alta fluência.

5.6 Fotoluminescência resolvida no tempo

Nesta seção utilizamos a espectroscopia de PL resolvida no tempo para estimar os tempos típicos de decaimento radiativo e taxas de recombinação excitônica em Si-ncl embebidos em SiO₂. Aproveitamos para relacionar essas propriedades com os efeitos dos parâmetros da preparação das amostras sobre as propriedades estruturais dos Si-ncl. Uma correlação entre estrutura (cristalina/amorfa) com as propriedades de emissão excitônica foi observada. A energia de troca entre o elétron e buraco e a força do oscilador da transição óptica foram estimados. Efeitos de confinamento quântico e de estados de superfície serão discutidos.

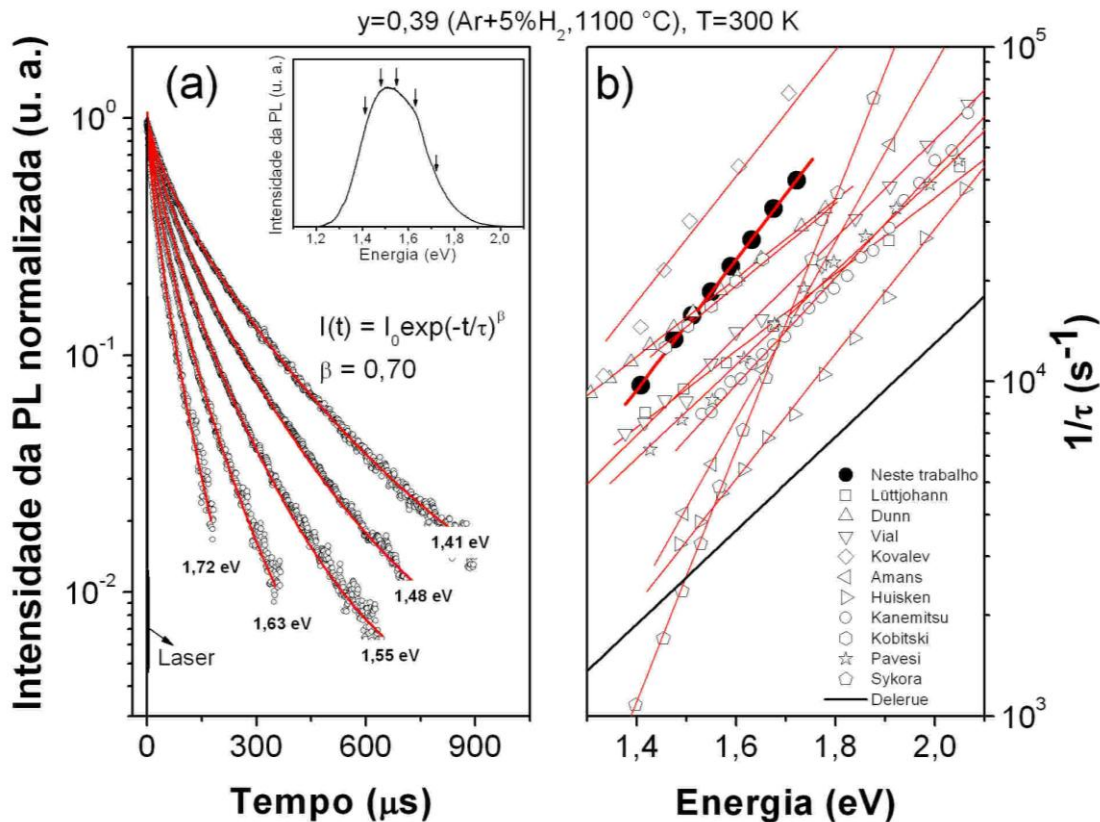


Figura 48 - a) Curvas de decaimento da PL a temperatura ambiente para distintas energias de detecção para a amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a 1100 °C sob atmosfera de Ar+5% H_2 . O comprimento de onda de excitação foi $\lambda_{exc} = 531$ nm. O detalhe na figura é o espectro de PL cw excitado com $\lambda_{exc} = 442$ nm e as setas indicam as energias estudadas. As linhas vermelhas representam o ajuste com função exponencial estirada, Equação 15. (b) Dependência espectral da taxa de recombinação da PL ($1/\tau$) para a amostra em (a). A linha vermelha representa o ajuste linear usando a relação $1/\tau = A \exp(E/E_0)$, com $E_0 = 0,22$ eV. Para fins de comparação, está incluída no gráfico a taxa de recombinação radiativa teórica (linha preta) calculada por Delerue *et. al.*⁵¹ com $A = 20,55$ s⁻¹ e $E_0=0,31$ eV e os resultados experimentais obtidos por Lüttjohann *et. al.*¹²⁵, Dunn *et. al.*¹⁴³, Vial *et. al.*²¹⁸, Kovalev *et. al.*¹⁶, Amans *et. al.*²¹², Huisken *et. al.*⁷¹, Kanemitsu *et. al.*¹³⁶, Kobitski *et. al.*¹⁴⁷, Pavesi⁵² e Sykora *et. al.*²⁹.

Curvas típicas de decaimento da PL medidas à temperatura ambiente para diferentes energias ao longo do espectro de emissão estão mostradas na Figura 48(a) em escala monolog para a amostra com fração de silício $y = 0,39$ tratada a 1100 °C sob atmosfera de Ar+5% H_2 . O detalhe na Figura 48(a) é o espectro de PL cw excitado com $\lambda_{exc} = 442$ nm e as setas indicam as energias estudadas. A linha preta para tempos pequenos é o pulso do laser para comparação do intervalo de resolução temporal. O comprimento de onda de excitação é $\lambda_{exc} = 532$ nm.

Observa-se que o decaimento da PL no gráfico monolog apresenta um comportamento que não é descrito por uma exponencial simples para qualquer energia de emissão. Adicionalmente, todas as curvas de decaimento são bem descritas pela função exponencial alongada¹⁵⁰ descrita pela equação 15 (linhas contínuas vermelhas). Para esta amostra em particular o tempo de vida aumenta desde $\tau = 25 \mu\text{s}$ (1,72 eV) até $\tau = 102 \mu\text{s}$ (1,41 eV) com $\beta = 0,70$ independente da energia de detecção. Este resultado é similar para as outras amostras preparadas em distintas condições. Os diferentes decaimentos para cada energia de detecção conferem uma dispersão energética aos tempos de vida nos Si-ncl. Tempos típicos de relaxação na faixa de 1 a 500 μs dependendo da energia de detecção da PL foram medidos a temperatura ambiente para Si-ncs preparados por diferentes técnicas.^{125, 126, 134, 135, 137, 143, 144, 146-149} O valor de beta obtido no ajuste é comparável com os valores de beta típicos (0,5-0,8) encontrados na literatura.^{126, 134, 135, 137, 143, 144, 146-149, 155, 156}

Taxas de decaimento da luminescência e parâmetros de preparação

Os valores estimados para as taxas de decaimento da PL ($1/\tau$) estão apresentados na forma monolog na Figura 48(b) (círculos preenchidos pretos). É importante salientar que as taxas medidas experimentalmente envolvem as taxas dos processos radiativos ($1/\tau_R$) e de todos os processos não radiativos presentes ($1/\tau_{NR}$), ou seja, $1/\tau = 1/\tau_R + 1/\tau_{NR}$. Observa-se que existe uma relação linear (reta vermelha) para as taxas de decaimento em escala monolog, para as energias de detecção dentro da região espectral de emissão das amostras estudadas no presente trabalho descrita pela equação,

$$\frac{1}{\tau} = Ae^{(E/E_0)} \quad 20$$

em que A é uma constante, E a energia de emissão e E_0 é uma energia característica que está relacionada com o grau de dispersão das taxas de decaimento. O valor estimado para esta energia característica foi de $E_0 = 0,22 \text{ eV}$ para a amostra medida na Figura 48. Vários autores têm observado a mesma dependência exponencial da taxa de decaimento da PL com a energia (símbolos abertos na Figura 48(b)) para amostras preparadas por diversas técnicas.^{34, 136, 141, 218} Os valores típicos para E_0 variam entre 0,11-0,37 eV.^{34, 52}

Para explicar a física por trás da dependência empírica da taxa da PL com a energia, equação 20, Delerue *et. al.*⁵¹ realizaram cálculos microscópicos dos elementos de matriz das

transições ópticas assistidas ou não por fônons utilizando formalismo (*tight-binding*). Transições ópticas puramente eletrônicas no volume em Si são estritamente proibidas (regras de seleção em \mathbf{k}) e apenas transições assistidas por fônons podem existir. No entanto, as regras de seleção em \mathbf{k} são quebradas⁵¹ para o caso de nanocristais e existe uma competição entre transições envolvendo ou não fônons. Neste modelo, o efeito de confinamento quântico induz uma maior superposição das funções de onda do elétron e do buraco no espaço k o que aumenta, portanto, a probabilidade das transições de zero fônon como também aquelas assistidas por fônons^{17, 51}. Os diferentes graus de superposição (diferentes tamanhos dos nanocristais) geram uma forte dispersão das taxas de decaimento com a energia. A Figura 48(b) mostra, para fins de comparação, a taxa radiativa teórica (sem considerar processos não radiativos) calculada por Delerue *et. al.*⁵¹ linha preta contínua com $A = 20,55 \text{ s}^{-1}$ e $E_0 = 0,31 \text{ eV}$ para nanoclusters de silício cristalino (c-Si-nc) de diferentes tamanhos. Assim, a dispersão das taxas da PL observada neste trabalho e por outros autores se deve a efeitos de confinamento quântico e que podem ser medidas através das transições ópticas dentro do intervalo espectral de emissão.

Observa-se também que as taxas da PL ($1/\tau$) para a nossa amostra na Figura 48(b) (círculos preenchidos) são aproximadamente uma ordem de grandeza maior que a taxa radiativa teórica ($1/\tau_R$) determinada por Delerue (linha contínua preta)⁵¹. Este aumento nas taxas pode ser explicado pela competição entre processos radiativos e processos não radiativos mais rápidos que podem ter origens distintas como, por exemplo, defeitos superficiais que não foram totalmente passivados e/ou a estados localizados relacionados com oxigênio na superfície do nanocristal.

A Figura 48(b) também apresenta a dispersão de ($1/\tau$) medida para Si-ncs preparados por diversas técnicas (símbolos abertos pretos - Lüttjohann *et. al.*¹²⁵, Dunn *et. al.*¹⁴³, Vial *et. al.*²¹⁸, Kovalev *et. al.*¹⁶, Amans *et. al.*²¹², Huisken *et. al.*⁷¹, Kanemitsu *et. al.*¹³⁶, Kobitski *et. al.*¹⁴⁷, Pavesi⁵² e Sykora *et. al.*²⁹). As linhas vermelhas foram ajustadas através da equação 20 e os valores de E_0 estimado variaram entre 0,11 e 0,37 eV. Estas variações de E_0 estão relacionadas às perturbações que alteram a coerência das funções de onda do par elétron-buraco e, conseqüentemente, o efeito de confinamento quântico dos éxcitons no nanocristal.²¹⁹ A grande variedade de taxas de decaimento da PL e de valores de E_0 reflete as diferenças nas propriedades dos nanocristais de Si por causa das diferentes técnicas de preparação. Estes resultados sugerem que os valores de $1/\tau_R$ calculados por Delerue estabelecem um limite inferior para as taxas radiativas em Si-nc. É interessante notar que a

técnica de preparação de Si-nc, tal como a pirólise^{29, 71, 212}, apresentam valores de $1/\tau$ que mais se aproximam desse limite inferior, o que pode indicar uma melhor qualidade estrutural desse material.

Conforme o que foi apresentado acima, podemos concluir que qualquer processo não radiativo concorrente produz o aumento das taxas de decaimento da PL acima dos valores previstos pela teoria⁵¹. Além disso, efeitos que perturbem o confinamento quântico do éxciton no nanocristal são refletidos nas alterações dos valores de E_0 . Mais adiante, veremos como estes parâmetros dependem fortemente das condições de fabricação dos Si-nc (fração de Si, temperatura de tratamento térmico e atmosfera). Isto leva ao desenvolvimento de um método óptico para detectar as alterações das propriedades cristalinas ou estados de defeitos que perturbam o estado intrínseco do éxciton e a dinâmica desse estado excitado. Esta metodologia está sendo proposta pela primeira vez no presente trabalho. Mudanças nas taxas de decaimento da PL ($1/\tau$) e sua dispersão com a energia (E_0) são reflexo direto das alterações do confinamento quântico que, indiretamente, sofre influência das mudanças estruturais (fase cristalina/amorfa, morfologia do nanocristal, defeitos, etc). Assim, usaremos as mudanças observadas nos valores de $1/\tau$ e de E_0 com as condições de preparação para inferir as propriedades estruturais desses nanocristais.

A influência da temperatura e da atmosfera durante o tratamento térmico (T_a) nas curvas de decaimento da PL pode ser vista na Figura 49. As Figura 49(a), (b) e (c) comparam decaimentos típicos da PL medidos à temperatura ambiente para as amostras com frações de Si y iguais a 0,36 0,39 e 0,42, respectivamente, tratadas a 900 (triângulos), 1000 (quadrados) e 1100 °C (círculos) sob atmosfera de Ar (símbolos vermelhos) e Ar+5% H_2 (símbolos pretos). O comprimento de onda do laser de excitação foi $\lambda_{exc} = 532$ nm e a energia de emissão escolhida foi $E_{det} = 1,476$ eV. Todos os decaimentos estão bem descritos pela função exponencial alongada (linhas vermelhas) independentemente das condições de fabricação. O pulso do laser (linha preta) é mostrado para fins de comparação.

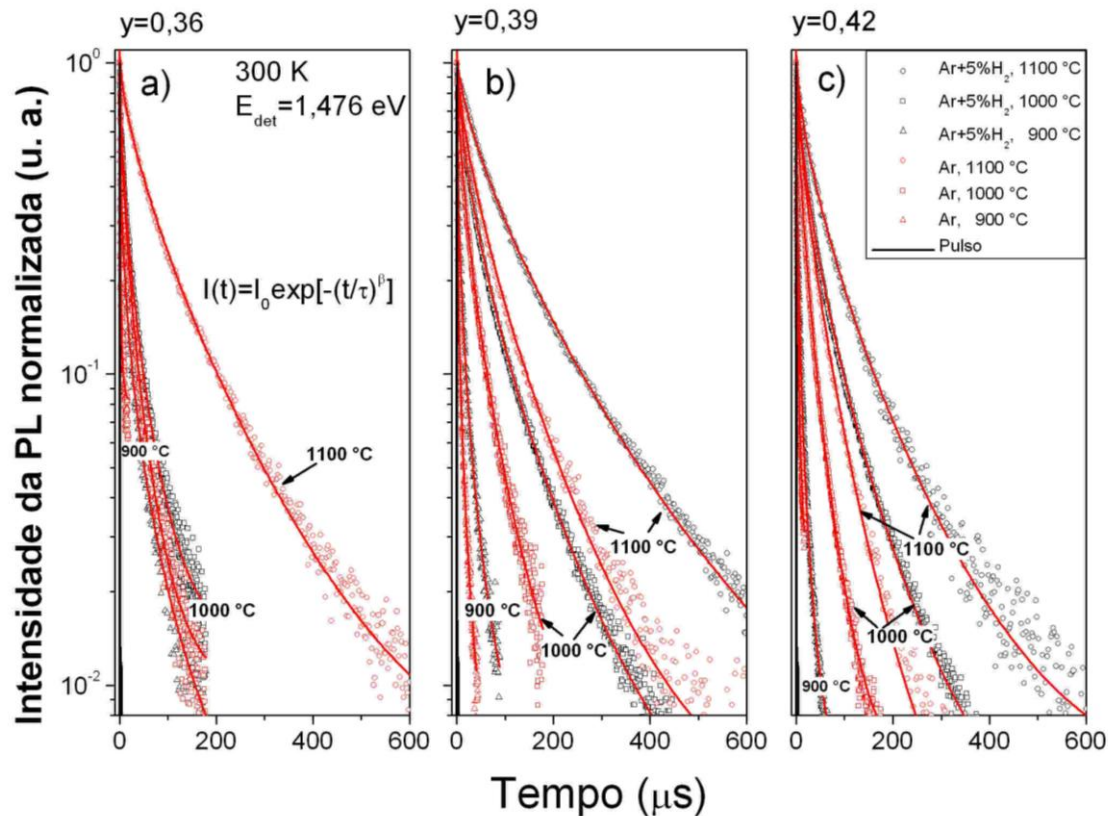


Figura 49 - Curvas de decaimento da PL para as amostras com distintas frações de Si (a) $y = 0,36$; (b) $y = 0,39$; (c) $y = 0,42$ tratadas a 900, 1000 e 1100 °C (círculo, quadrado e triângulo, respectivamente) sob atmosfera de Ar (símbolos vermelhos) e Ar+5% H_2 (símbolos pretos). O comprimento de onda de excitação foi $\lambda_{exc} = 532$ nm e a energia de detecção foi $E_{det} = 1,476$ eV. O pulso do laser esta incluído para fins de comparação.

Os efeitos dos parâmetros de preparação nos decaimentos da luminescência podem ser melhor observados em termos da dispersão energética das taxas de decaimento obtidas pelos ajustes obtidos pela Equação 20. A Figura 50 resume os valores da taxa de decaimento da luminescência $1/\tau$ medidos a temperatura ambiente em função da energia para todas as amostras estudadas no presente trabalho. As Figura 50(a), (b) e (c) comparam decaimentos típicos da PL para as amostras com frações de Si y iguais a 0,36, 0,39 e 0,42, respectivamente, tratadas a 900 (triângulos), 1000 (quadrados) e 1100 °C (círculos) sob atmosfera de Ar (símbolos preenchidos) e Ar+5% H_2 (símbolos abertos). $1/\tau$ contém implicitamente todos os processos não radiativos resolvidos temporalmente pela presente técnica com taxas próximas ou superiores às taxas radiativas (da ordem de milissegundos) dos éxcitons excitados nos nanocristais. o limite superior da taxa de decaimento definido pelo decaimento do laser é

$5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Estas taxas radiativas intrínsecas médias calculadas por Delerue *et. al.*⁵¹ (linha contínua preta) e por Allan *et. al.*⁵⁰ (linha tracejada) para nanocristais de Si cristalinos e para nanoclusters de silício amorfos hidrogenados (a-Si-ncl:H) são mostradas, respectivamente, para efeito de comparação nas Figura 50(a), (b) e (c).

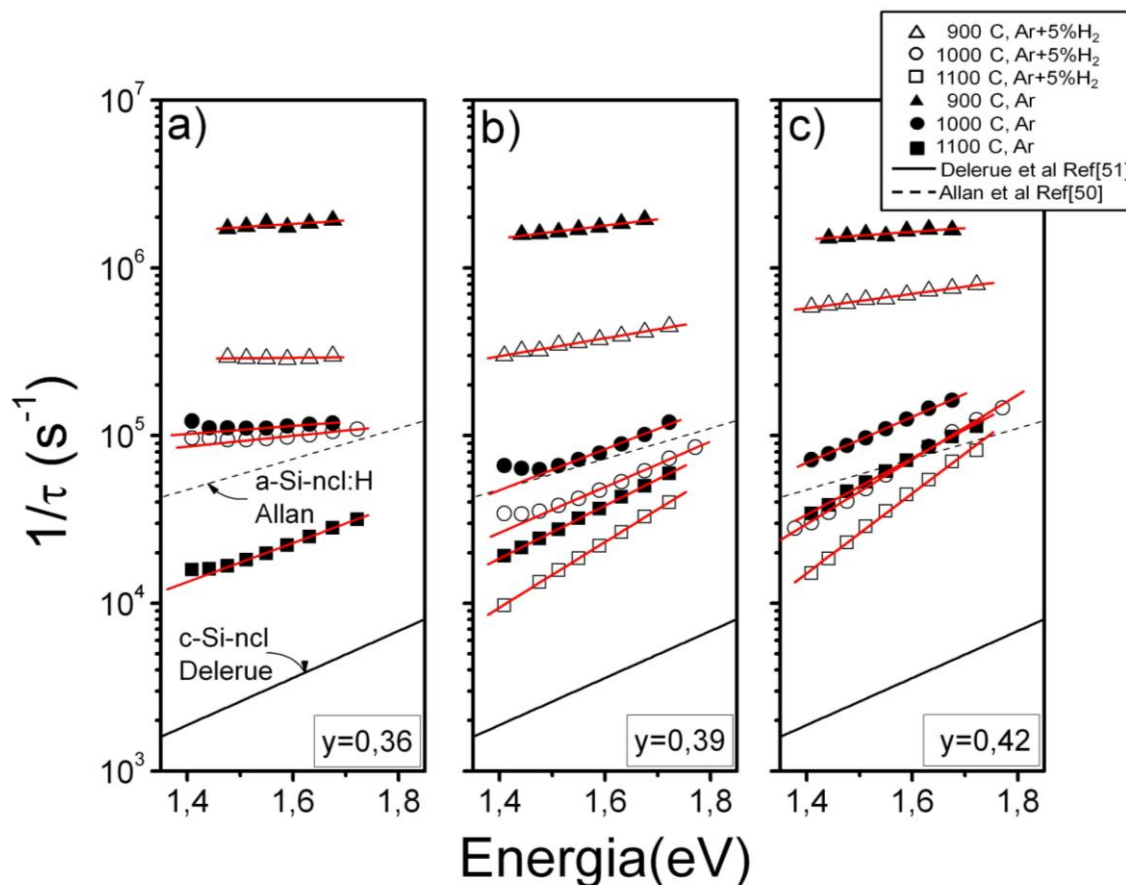


Figura 50 - Dependência espectral das taxas da PL ($1/\tau$) medidas a 300 K para as amostras com fração de Si (a) $y = 0,36$; (b) $y = 0,39$; (c) $y = 0,42$; tratadas a (900, 1000, 1100 °C - triângulo, círculo e quadrado), respectivamente sob atmosferas de Ar (símbolo cheios) e Ar+5%H₂ (símbolos vazios). As taxas radiativas teóricas calculadas por Delerue *et. al.*⁵¹ (linha contínua preta) e a estimada com os dados de Allan *et. al.*⁵⁰ (linha tracejada) para a-Si-ncl:H estão incluídas para fins de comparação.

Pode-se ver que as taxas de decaimento da luminescência são maiores que aquela calculada para éxcitons em Si-nc (Delerue *et. al.*⁵¹, linha contínua entre 10^3 e 10^4 s^{-1}) e seus valores variam várias ordens de grandezas para todas as amostras estudadas neste trabalho, o que mostra a forte dependência das mesmas com as condições de preparação. Taxas de decaimento radiativo maiores que aquelas intrínsecas indicam que processos não radiativos

mais rápidos estão contribuindo efetivamente para aniquilar o éxciton dentro de seu tempo de vida. O decaimento não exponencial sugere que uma grande variedade de processos está competindo com o processo radiativo.

Três comportamentos principais podem ser observados na Figura 50. Primeiramente, a relação exponencial, $1/\tau = A \exp(E/E_0)$, é satisfeita para a maioria dos casos tratados, porém os valores de E_0 dependem fortemente das condições de preparação. Outra característica importante é que $1/\tau$ diminui duas ordens de grandeza com o aumento da temperatura de tratamento térmico T_a de 900 °C para 1100 °C. E finalmente, os valores de $1/\tau$ diminuem com a passivação com H_2 . Este efeito não é tão pronunciado como para as mudanças observadas com T_a , mas pode ser facilmente observado em todas as amostras (diferença entre os símbolos cheios e vazios na Figura 50).

A Figura 51(a) descreve melhor o comportamento observado acima para as taxas de decaimento da PL em função de T_a . Mais especificamente, a figura mostra o valor médio das taxas $\langle 1/\tau \rangle$ avaliado em 1,63 eV para as amostras com fração de Si $y = 0,36; 0,39; 0,42$ quando tratadas sob atmosfera de Ar (círculos cheios) e Ar+5% H_2 (círculos vazios).

Para esse caso, $\langle 1/\tau \rangle$ diminui mais que uma ordem de grandeza quando T_a varia de 900 °C a 1100 °C. Uma saturação da variação de $\langle 1/\tau \rangle$ é observada para 1100 °C. Uma queda equivalente nas taxas radiativas intrínsecas são esperadas teoricamente quando a estrutura dos ncls passa de amorfa para cristalina. Os valores médios das taxas teóricas (estrelas vermelhas) foram avaliados para a energia de 1,63 eV dos dados calculados de Allan *et. al.*⁵⁰ para Si-ncl amorfo e de Delerue *et. al.*⁵¹ para Si-ncl cristalino e são mostrados na Figura 51(a) para comparação. Taxas radiativas maiores para Si-ncls amorfos hidrogenados podem ser explicadas por efeitos de localização dos portadores de carga em estados localizados.^{50, 206} Estes resultados sugerem que Si-ncls tratados a 900 °C ainda estão amorfos em concordância com outros trabalhos^{63, 179}. Provavelmente, a maior influência na variação das taxas de decaimento com o aumento da temperatura de tratamento é basicamente intrínseco, ou seja, pode ser uma consequência direta dos processos de cristalização com T_a que podem ser deduzidos das medidas Raman apresentadas acima. Melhora na qualidade estrutural dos ncs (menor densidade de defeitos, por exemplo) tem um efeito secundário, como será discutido abaixo.

A Figura 51(a) mostra que a passivação em atmosfera de hidrogênio reduz $1/\tau$, o que é uma consequência da diminuição da concentração de ligações pendentes (*dangling bonds*, DBs). Esta passivação é mais efetiva para as amostras preparadas a baixas T_a sugerindo que a

concentração de DBs é maior na fase amorfa. Estudo detalhado em filmes de Si amorfo mostra que difusão do H₂ não é fator limitante para passivação até mesmo a temperaturas de tratamento de 500 °C.^{184, 215}

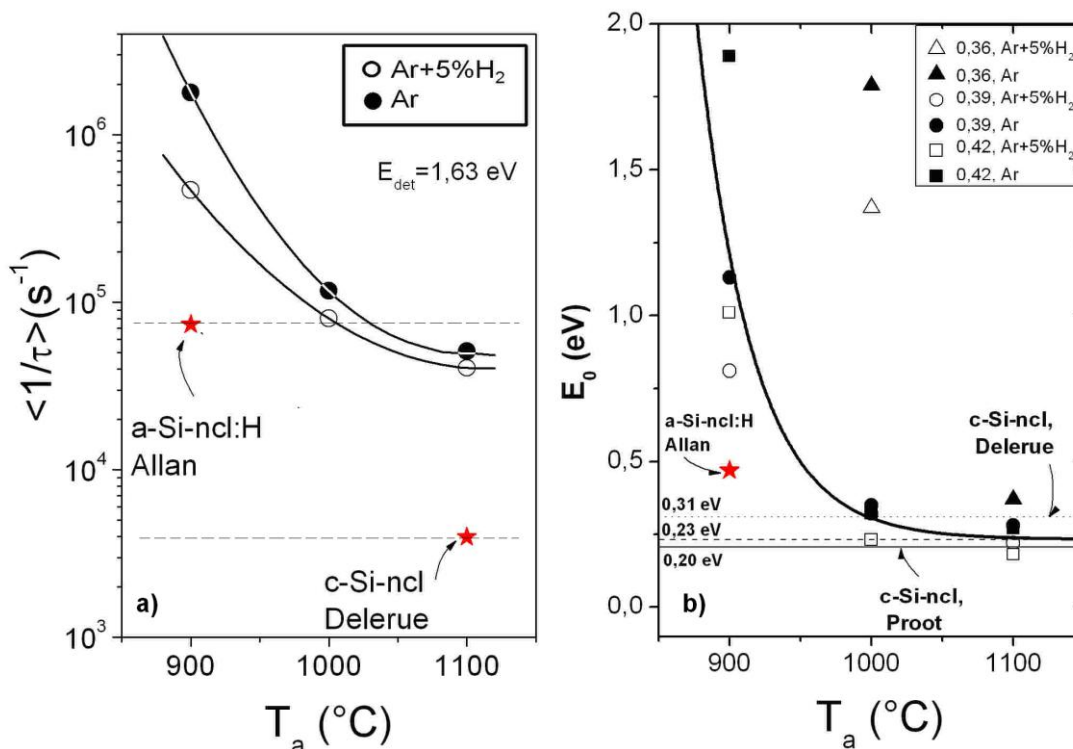


Figura 51 - a) Valor médio das taxas de decaimento para energia de detecção $E_{det} = 1,63$ eV em função da T_a para as amostras tratadas sob atmosfera de Ar (círculos cheios) e Ar+5% H_2 (círculos vazios). Os valores das taxas radiativas teóricas calculadas por Allan *et. al.*⁵⁰ e por Delerue *et. al.*⁵¹ para a energia de detecção é $E_{det} = 1,63$ eV são mostradas para fins de comparação (estrelas vermelhas). b) Energia característica em função de T_a para as amostras preparadas com frações de Si $y = 0,36; 0,39; 0,42$ (triângulo, círculo quadrado, respectivamente) sob atmosfera de Ar (símbolos cheios) e Ar+5% H_2 (símbolos vazios). A linha sólida é um guia para os olhos.

Os valores estimados de E_0 como função de T_a são resumidos na Figura 51(b). Para as amostras preparadas com frações de Si $y = 0,36; 0,39; 0,42$ (triângulo, círculo quadrado, respectivamente) sob atmosfera de Ar (símbolos cheios) e Ar+5% H_2 (símbolos vazios). A linha sólida é uma guia para os olhos. O valor de E_0 tende à saturação a 1100 °C em torno aos valores teóricos médios preditos por Delerue *et. al.*⁵¹ (0,3 eV) e Proot *et. al.*⁴⁹ (0,2 eV) e obtidos experimentalmente por outros autores^{34, 52} para Si-nc. Este resultado é surpreendente e confirma os resultados anteriores de que os Si-ncl preparados a 1100 °C com qualquer fração de Si são cristalinos. O mesmo ocorre para amostras preparadas a uma temperatura

intermediária de 1000 °C, porém somente para frações de Si y maiores de 0,39 e 0,42. A amostra com $y = 0,36$ apresenta valores E_0 grandes para as duas atmosferas ou seja, quase não apresenta dispersão de $1/\tau$ com a energia, confirmando os resultados de raio-x e Raman (seção 4.1e 4.2) de que estes nanocristais apresentam uma grande fração amorfa. Resultados experimentais mostram que Si-ncls possuem baixa cristalização para amostras com fração de Si pequena.^{181, 206}

Além disso, pode-se concluir que a cristalização dos nanocristais ocorre preferencialmente, a uma dada temperatura, para filmes não estequiométricos de $\text{Si}_y\text{O}_{1-y}$ contendo altas frações de Si. Este resultado já foi reportado na literatura^{63, 206} recentemente, mas uma explicação para o fenômeno ainda encontra-se em debate. Já todas as amostras preparadas a 900 °C apresentam pouca dispersão de $1/\tau$ o que indica uma forte amorfização destas amostras.

O valor médio de E_0 (0,48 eV) estimado a partir do trabalho de Allan *et. al.*⁵⁰ para Si-ncls amorfos hidrogenados (a-Si-ncl:H) é colocado na Figura 51(b) para comparação. Embora esses autores não compararam os valores de E_0 entre Si-ncl amorfos e cristalinos, nós sugerimos que uma causa para o aumento de E_0 nos Si-ncl amorfos em relação ao valor esperado devido a efeitos puramente de confinamento quântico ($E_0=0,20$ eV) para Si-ncl cristalinos pode ser devido a efeitos de amorfização (desordem estrutural), que inclui mudanças no confinamento quântico através de uma perda gradual da coerência da função de onda.²¹⁹ Em silício amorfo a função de onda do éxciton esta localizada num comprimento da ordem de 1 nm.²²⁰

Trabalhos recentes de Guerra *et. al.*³¹ mostram uma forte variação na dependência espectral de $1/\tau$ de Si-ncls não só com o grau de cristalinidade, mas também com o grau de hidrogenação(passivação)/oxidação da interface. A grande variação nos valores de E_0 para os Si-ncl preparados a 900 °C (Figura 51(b)) pode estar relacionada por esses efeitos não contabilizados por Allan *et. al.*⁵⁰. Adicionalmente, Amans *et. al.*²¹² encontra o mesmo valor de dispersão $E_0 = 0,25$ eV para Si-ncs preparados pelo método de pirólise a laser e para Si-poroso. De acordo com os resultados apresentados na Figura 51(b), esses nanocristais devem possuir o mesmo grau de cristalinidade, ou seja, devem ser totalmente cristalinas na saturação para $T_a = 1100$ °C. Assim, os altos valores de E_0 para as amostras tratadas a 900 °C podem estar associados principalmente ao caráter amorfo das amostras.

A seguir, serão discutidos os principais efeitos relacionados com a variação mais fina da dispersão energética das taxas de decaimento com outros parâmetros de fabricação das

amostras que não sejam ligados diretamente à temperatura de tratamento (processo de amorfização/cristalização), já tratado de forma detalhada acima. As competições entre fenômenos intrínsecos (confinamento quântico) e extrínsecos (processos não radiativos concorrentes) podem produzir variações em E_0 sem haver necessariamente a perturbação da coerência das funções de onda do éxciton.

Conforme pode ser visto nas Figura 50(b) e 50(c) e, mais detalhadamente na Figura 51(b), E_0 também reduz com a passivação com H_2 . Este efeito é melhor observado para as amostras mais cristalinas, ou seja, aquelas com alta fração de Si [$y = 0,39$ e $0,42$;] e tratadas a 1000 e 1100 °C. Vimos na Figura 35 que essa passivação produz um deslocamento nos espectros para o vermelho e um aumento na intensidade de emissão (menor $1/\tau$). Porém, aqueles resultados não estão relacionados a efeitos de confinamento quântico e sim a uma redução de canais de recombinação não radiativos, como DBs. O número desses defeitos é proporcional à razão volume/área superficial dos Si-ncl. Assim, a taxa de decaimento da PL deve aumentar com o aumento do tamanho do nanocristal, ou de forma equivalente, com o aumento da energia da PL para as amostras não passivadas com Hidrogênio. Assim, a probabilidade de aniquilação do éxciton através de DBs é maior para Si-ncl grandes. Este efeito competitivo proporcional ao quadrado do diâmetro do Si-ncl aumenta a taxa de decaimento da PL de forma contrária ao confinamento do éxciton ($\sim d^{-2}$), ocasionando um aumento de E_0 , ou seja, reduzindo a dispersão de $1/\tau$ com a energia da PL.

Seguindo esta mesma idéia, a dispersão de $1/\tau$ sofre desvios da linearidade no gráfico semilog na região de baixa energia (ncl grandes) para amostras preparadas com y menor ($0,36$ e $0,39$) tratadas a 1000 °C principalmente. Nessa região energética, $1/\tau$ aumenta consideravelmente e é provável que os mesmos processos não radiativos concorrentes, dependentes do tamanho estejam atuando para essas amostras específicas e que podem estar associados i) ao aumento da densidade de defeitos na superfície com o aumento do tamanho do Si-ncl ou ii) à presença de estados localizados em partes amorfas. Como o mesmo comportamento ocorre para amostras passivadas ou não com H_2 , ligações pendentes podem não estar atuando nesse caso. O mesmo fenômeno é encontrado em amostras distintas na literatura, porém os autores^{34, 36, 52, 143} não fizeram consideração a esse respeito. Veremos mais adiante que esses efeitos atuam fortemente na dependência de $1/\tau$ com a temperatura.

Além do parâmetro $1/\tau$ obtido do ajuste das curvas de decaimento da PL com a função de exponencial estirada, o valor do parâmetro β foi estimado em função dos parâmetros de fabricação das amostras. β expressa a não exponencialidade do processo de decaimento e dá

uma estimativa da variedade de processos não radiativos que concorrem com o processo radiativo medido. A Figura 52 apresenta a dependência desse parâmetro em função da T_a para amostras com diferentes frações de Si e tratadas sob distintas atmosferas. A linha tracejada vermelha é uma guia para os olhos. Este resultado mostra claramente que beta aumenta aproximadamente 20% com o aumento da T_a de 900 a 1000 °C. As amostras tratadas para baixas temperaturas (ncls amorfos) possuem beta pequenos ($0,4 < \beta < 0,6$) e uma dependência maior com os parâmetros de fabricação dos ncls. Já as amostras tratadas a 1100 °C (ncls cristalinos) possuem betas maiores ($\beta \sim 0,7$) e fracamente dependente das condições de fabricação. O aumento de beta está relacionado com a diminuição dos processos não radiativos concorrentes através do aumento da cristalinidade das amostras, como foi demonstrado acima pela queda das taxas de decaimento (Figura 51(b)).

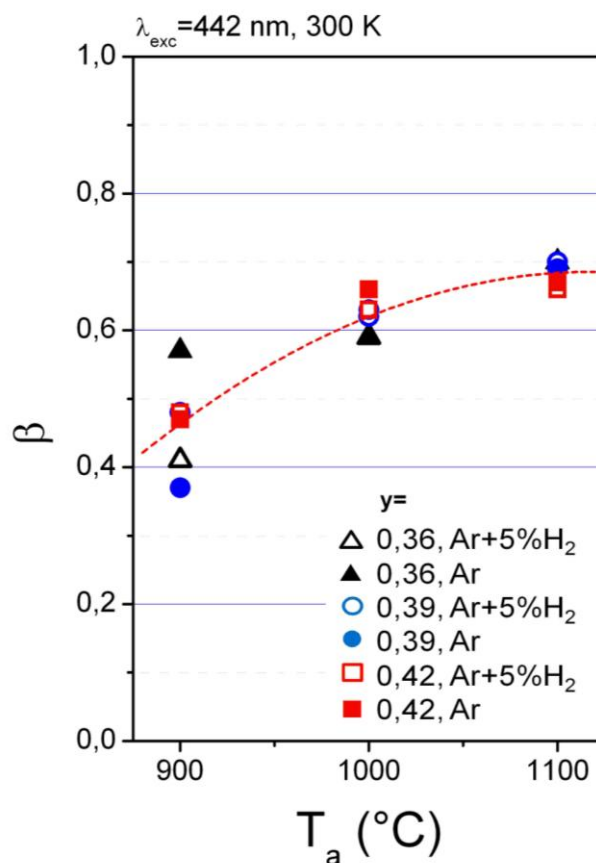


Figura 52 - Parâmetro não exponencial β obtido através dos ajustes com a função de exponencial estirada, equação 15 em função de T_a para amostras com diferentes frações nominais de Si tratadas sob distintas atmosferas. A linha tracejada vermelha é um guia para os olhos. O comprimento de onda de excitação é $\lambda_{exc} = 442 \text{ nm}$. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

Geralmente os valores de beta registrados na literatura dependem do tipo de amostra. Os valores de beta obtidos para as amostras aqui estudadas e tratadas para altas temperaturas são similares aos valores registrados na literatura para Si-ncs.^{134, 135, 137, 155} No entanto, Irrera *et al.*²²¹ também obtiveram valores altos de beta $\beta \sim 0,9$ ($\lambda_{\text{det}} = 940$ nm) para Si-ncls amorfos tratados a 900°C, discordando dos valores de beta para as amostras tratadas aqui a mesma temperatura.

Existem várias interpretações na literatura sobre o parâmetro β . Na interpretação de Pavese⁵², beta tem a ver com mecanismo de migração do éxciton entre as diferentes regiões cristalinas interconectadas em Si poroso. Beta aumenta com o aumento da porosidade. Portanto, quanto maior é o número de caminhos para o éxciton se mover, menor é o valor de beta. Os nossos resultados concordam com esta idéia, beta diminui com o aumento da fração de Si no filme (aumento do tamanho médio do ncl) para amostras tratadas a 1100 °C. Outros autores relacionam a diminuição de beta com a existência de ncls interrelacionados por processos de transferência de energia (alta densidade de nanocristais).^{137, 209}

Por outro lado, para amostras com a mesma fração de Si e tratadas a distintas temperaturas T_a , a idéia de migração do éxciton ou transferência de energia entre ncls vizinhos não aplica mais, devido a baixa densidade de ncls no filme. Para explicar a diminuição de beta para as amostras tratadas a 900 °C, outros mecanismos de relaxação devem estar presentes. A grande quantidade de defeitos estruturais devido à natureza amorfa e estados de defeito de superfície para os ncls preparados a baixas temperaturas induz um aumento da distribuição dos tempos de vida e, portanto, levando à diminuição dos valores de beta. Contudo, o gráfico de beta em função de T_a vem reforçar as conclusões anteriores quanto a informação da estrutura amorfa/cristalina dos Si-ncl, mas também oferece informação adicional sobre a variedade dos processos ópticos nessas amostras.

Taxas de decaimento da luminescência e temperatura

Na seção 5.5 vimos que processos não radiativos intrínsecos como efeito Auger e concorrência entre estados Singlete/Tripleto podem alterar de forma significativa a eficiência de emissão, principalmente a baixas temperaturas. O mesmo se pode falar da influência dos processos não radiativos extrínsecos, que dependem dos parâmetros de preparação da amostra, como demonstrado na seção anterior. É interessante avaliar estes processos em função da temperatura, já que muitos deles podem ser ativados ou desativados termicamente. Por exemplo, éxcitons tripletos podem ser ativados para o estado singlete para energias

térmicas $k_B T$ da ordem da energia de troca média $\Delta \sim 4$ meV, ou seja, para temperaturas $T \sim 46$ K. Esta dinâmica é alterada já que Δ depende do confinamento quântico ou do tamanho do nanocristal. Assim, é interessante esfriar a amostra a temperaturas de hélio líquido para se ter informação detalhada das taxas de decaimento radiativos já que a interação de troca Δ entre elétrons e buracos tem um papel fundamental nas propriedades ópticas básica dos Si-ncls.^{19, 48, 70, 85, 122-129, 132} A baixas temperaturas, éxcitons singletos relaxam para estados tripleto via processo de inversão de spin e podem ser aniquilados subsequentemente por processos não radiativos devido ao longo tempo de vida destes estados. Este processo deveria resultar em uma forte alteração das taxas de decaimento do éxciton a baixas temperaturas. A seguir será apresentado um estudo detalhado das características do decaimento da PL para temperaturas entre 4-300 K.

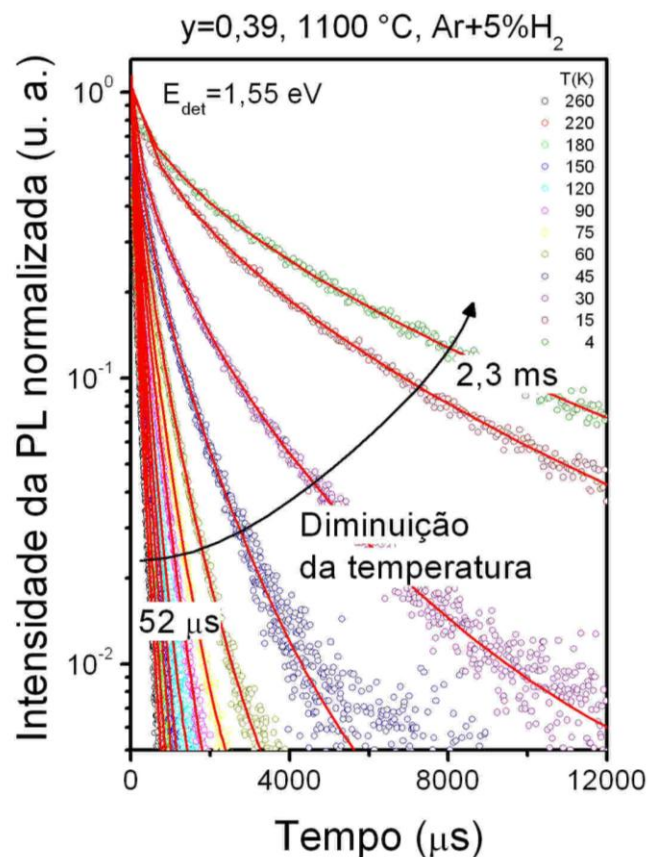


Figura 53 - Curvas típicas de decaimento da PL para temperaturas entre 4-260 K para a amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a 1100 °C sob atmosfera de Ar+5% H_2 . As linhas vermelhas são ajustes com a função de exponencial estirada, equação 15. O comprimento de onda de excitação foi $\lambda_{exc} = 532$ nm e a energia de detecção foi $E_{det} = 1,55$ eV.

A Figura 53 apresenta curvas típicas de decaimento da PL entre 4-260 K para a amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. Os decaimentos da PL foram bem ajustados com a função de exponencial estirada, equação 15, para todas as temperaturas. O comprimento de onda de excitação e a energia de detecção foram $\lambda_{\text{exc}} = 532\text{ nm}$ e $E_{\text{det}} = 1,55\text{ eV}$, respectivamente. Observa-se que o tempo de vida aumenta consideravelmente de $52\text{ }\mu\text{s}$ (260 K) a $2,3\text{ ms}$ (4 K).

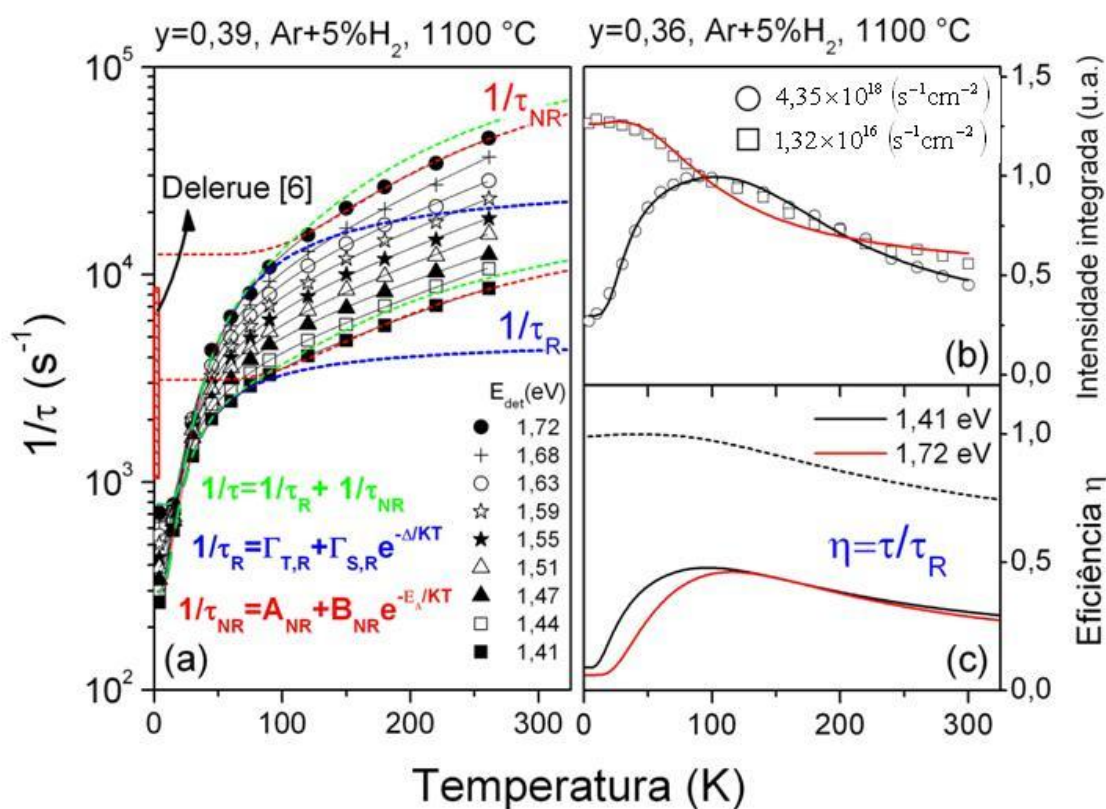


Figura 54 - (a) Taxas de decaimento da PL $1/\tau$ em função da temperatura para diferentes energias de emissão para a mesma amostra da Figura 53. (b) Intensidade integrada da emissão na mesma faixa de temperaturas para dois regimes de alta e baixa fluência de excitação CW. (c) Eficiência de emissão $\eta=1/(1+\tau_R/\tau_{NR})$ com a temperatura para as energias de emissão de 1,41 (linha contínua preta) e 1,72 eV (linha contínua vermelha).

A forte diminuição do tempo de vida com a temperatura pode ser melhor acompanhada através da Figura 54(a) que apresenta as taxas de decaimento da PL ($1/\tau$) em função da temperatura para diferentes energias de emissão para a mesma amostra da Figura 53. Nessa figura, a taxa total da PL $1/\tau=1/\tau_R+1/\tau_{NR}$ para uma dada energia do fóton detectado diminui da faixa entre 10^4 e 10^5 s^{-1} a 260 K ; passando pelas taxas de decaimento radiativo

calculadas entre 10^3 e 10^4 s⁻¹ (Delerue *et. al.*⁵¹) e que estamos considerando como referência para a mesma faixa de energia da emissão nesse trabalho; se estabilizando entre 10^2 e 10^3 s⁻¹ a 4 K. A variação de $1/\tau$ para uma dada temperatura é consequência da dispersão energética proporcional a $\exp(E/E_0)$ vista na seção anterior. É interessante notar que essa dispersão diminui lentamente até ~100 K, vai a zero rapidamente em torno de 30 K e aumenta novamente para temperaturas menores até 4 K.

Na Figura 54(b) é mostrada a variação da intensidade integrada da emissão na mesma faixa de temperaturas para dois regimes de alta e baixa fluência de excitação CW, o que já foi considerado na seção 5.5. Como as intensidades são arbitrárias, elas foram ajustadas para comparação de maneira que o comportamento a altas temperaturas fosse coincidente. No regime de altas fluências (círculos abertos) a intensidade total integrada aumenta até 100 K e decai rapidamente para temperaturas menores. Já tínhamos dito acima que este comportamento é explicado na literatura devido ao efeito da ocupação térmica a baixas temperaturas do estado tripleto. Este efeito é superposto ao congelamento de processos não radiativos com o decréscimo da temperatura. Já a intensidade de emissão no regime de baixas fluências (quadrados abertos) apenas aumenta e satura para temperaturas abaixo de 50 K. Este comportamento do tipo Arrhenius foi descrito por poucos autores⁸⁵ em Si-nc, porém, sem entrar em consideração sobre a sua origem e o mecanismo envolvido. Este resultado sugere à primeira vista uma exclusão dos processos envolvendo a estrutura fina dos éxcitons nos nanocristais de Si. A altas temperaturas a intensidade da luminescência tem praticamente o mesmo comportamento para os dois regimes de alta e baixa de fluência.

A primeira conclusão que se pode deduzir das medidas resolvidas no tempo (Figura 54(a)) e CW (Figura 54(b)) apresentadas acima é sobre a natureza dos processos de decaimento em nossas amostras de Si-ncls. É interessante notar que a intensidade da luminescência $I_{PL}(\propto N\sigma\Phi\eta)$, ver seção 2.1.2), que é proporcional a eficiência de emissão $\eta = \tau/\tau_R = 1/(1 + \tau_R/\tau_{NR})$, varia no máximo um fator 3 para as temperaturas estudadas, enquanto que a taxa de decaimento total $1/\tau$ para uma dada energia de detecção varia mais que duas ordens de grandeza nesse intervalo. O aumento na eficiência (ou I_{PL}) no intervalo de 100 a 300 K corresponde a um aumento de τ_{NR} envolvendo o congelamento de processos não radiativos intrínsecos, tais como processos multifônons.¹⁰³ Já o decréscimo de I_{PL} a baixas temperaturas (<100K) está associado ao aumento (redução) da população de éxcitons no estado tripleto (singleto) de menor (maior) energia e de tempo de vida radiativo τ_R longo (curto). τ_R e τ_{NR} devem variar de forma distinta com a temperatura de modo a produzir as variações

observadas na intensidade. A forte dependência da taxa de decaimento da PL com a temperatura tem sido observada na literatura para a mesma faixa de temperatura.^{52, 70, 124, 126, 133, 147, 207, 222} Estes resultados evidenciam a existência de estrutura fina do éxciton como discutido na seção 2.1.2. Assim, as medidas com a temperatura indicam a coexistência de dois processos com energias de ativações bastante distintas. Um processo radiativo cuja taxa total pode ser aproximada à baixas temperaturas (eq. 14) pela expressão $1/\tau_R = \Gamma_{T,R} + \Gamma_{S,R}e^{-\Delta/k_B T}$ associada à variação da ocupação térmica dos estados singlete/triplete, onde $\Gamma_{T,R}$ e $\Gamma_{S,R}$ são taxas de decaimento radiativo referentes aos estados triplete ($T = 0$) e singlete ($T \rightarrow \infty$), respectivamente, e Δ é a energia de troca que é da ordem de 4 meV (≈ 46 K). Analogamente, o outro processo não radiativo ocorre a altas temperaturas com energia de ativação E_A é descrito por uma taxa $1/\tau_{NR} = A_{NR}(\Phi) + B_{NR}e^{-E_A/k_B T}$, onde A_{NR} e B_{NR} são constantes relacionadas ao processo não radiativo específico. A_{NR} pode ser dependente da fluência de excitação, por exemplo, ou seja, igual a $1/\tau_{NR}(\Phi)$ observado anteriormente. Como $E_A \gg \Delta$, as duas $1/\tau_R$ e $1/\tau_{NR}$ taxas foram ajustadas aos dados experimentais da Figura 54(a) para $4 \leq T \leq 75$ K (linhas tracejadas azuis) e para $80 \leq T \leq 300$ K (linhas tracejadas vermelhas), respectivamente, para energias de emissão de 1,41 e 1,72 eV. Este ajustes forneceram $E_A = 36$ meV e $\Delta = 4$ meV para $E_{det} = 1,41$ eV e $E_A = 43$ meV e $\Delta = 8,6$ meV para $E_{det} = 1,72$ eV e estão dentro da faixa de energia característica desses processos. A taxa total $1/\tau = 1/\tau_R + 1/\tau_{NR}$ é representada pelas linhas tracejadas verdes e se aproximam bastante das taxas totais medidas, demonstrando a viabilidade do procedimento acima.

As taxas ajustadas na Figura 54(a) foram usadas para avaliar a dependência da eficiência de emissão $\eta = 1/(1 + \tau_R/\tau_{NR})$ com a temperatura. A Figura 54(c) mostra esta dependência para as energias de emissão de 1,41 (linha contínua preta) e 1,72 eV (linha contínua vermelha). Pode-se ver que a eficiência de emissão calculada descreve surpreendentemente bem o comportamento e as variações da intensidade integrada para o regime de alta fluência (círculos abertos) apresentada na Figura 54(b). A linha preta nessa figura corresponde ao ajuste a partir da expressão da eficiência, ou seja, $I_{PL} \propto \eta(T) = 1/(1 + \tau_R/\tau_{NR})$. O ajuste descreve bem o comportamento da intensidade integrada medida e fornece $E_A = 66$ meV e $\Delta = 7,7$ meV. Além disso, foram obtidas as razões $A_{NR}(\Phi)/\Gamma_{T,R} = 10,5$ e $\Gamma_{S,R}/\Gamma_{T,R} = 102$. A razão indica que a taxa não radiativa do processo Auger é 10 vezes maior que a taxa radiativa do estado singlete, ou seja, que se trata do caso de excitação no regime de alta fluência ($\Phi \gg \Phi_c$). Já a segunda razão corresponde ao que é esperado, ou seja, a taxa do estado singlete é muito maior que a taxa do estado triplete, como veremos mais abaixo.

Considerando na expressão da eficiência $\eta(T)$ o caso de baixa fluência ($A_{NR}(\Phi)$ muito pequeno), ou seja, $A_{NR}(\Phi)/\Gamma_{T,R} = 0,01$ e mantendo os outros parâmetros fixos, encontramos a curva tracejada preta na Figura 54(c), que tem uma eficiência $\eta(T) \approx 1$ para baixas temperaturas e cai, com esperado, por causa da ativação do processo não radiativo (multifônon) para altas temperaturas. Utilizamos a expressão da eficiência para ajustar a dependência da intensidade da luminescência com a temperatura no regime de baixa fluência (círculos abertos) da Figura 54(b). Novamente, o ajuste descreve bem o comportamento da intensidade integrada medida e fornece $E_A = 20$ meV e $\Delta = 7,7$ meV (fixado). Além disso, foram obtidas as razões $A_{NR}(\Phi)/\Gamma_{T,R} = 0,02$ e $\Gamma_{S,R}/\Gamma_{T,R} = 102$ (fixado). O ajuste realmente obtém a condição de $A_{NR}(\Phi) \ll \Gamma_{T,R}$, ou seja, que estamos tratando do caso de regime de baixíssima fluência ($\Phi \ll \Phi_c$), como esperado. É importante salientar que essa amostra ($y = 0,36$) é diferente da amostra da Figura 54(a) ($y = 0,39$). Outros autores propuseram modelos equivalentes que também descrevem bem os dados experimentais,^{48, 211} porém o aspecto da fluência e efeito do processo Auger no comportamento da intensidade da luminescência ainda não foi discutido na literatura.

Em condição de estado estacionário e baixas fluências, a intensidade total da PL, I_{PL} , é proporcional a eficiência quântica, $\eta = \tau/\tau_R$. Portanto, calculando o produto de I_{PL} e a taxa total da PL, $1/\tau_{PL}$ para cada temperatura, é possível obter a dependência relativa da taxa radiativa da PL, $1/\tau_R$, com a temperatura, isto é, $1/\tau_R \propto I_{PL} 1/\tau$. Foi utilizada a intensidade integrada da PL como mostra a Figura 54(b) para o caso de baixa fluência. Este procedimento garante a eliminação dos processos não radiativos dependentes da temperatura restando apenas os processos radiativos.

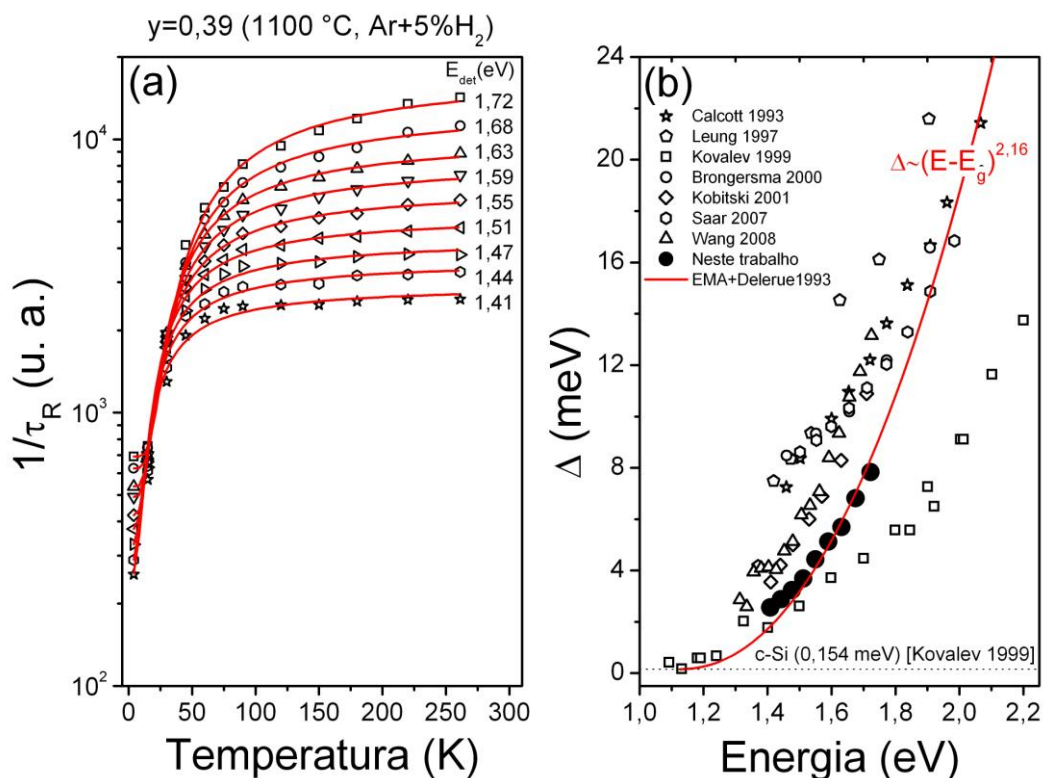


Figura 55 - (a) Taxas radiativas puras em função da temperatura para várias energias de emissão para a mostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. As linhas vermelhas são os ajustes com o modelo excitônico de dois níveis, equação 14. (b) Dispersão da energia de troca para a mostra em (a). Estes valores foram estimados com os ajustes das taxas radiativas puras mostradas em (a) com a equação 14. Foram incluídos os resultados de Calcott *et. al.*²²³, Leung *et. al.*¹²², Kovalev *et. al.*⁸⁵, Brongersma *et. al.*⁷⁰, Kobitski *et. al.*¹⁴⁷, Saar *et. al.*⁹⁰ e Wang *et. al.*²⁰⁶ para fins de comparação, estrela, pentágono, quadrado, círculo, diamante e triângulo, respectivamente. A linha vermelha é o ajuste dos resultados deste trabalho com a relação $\Delta \sim (E - E_g^{bulk})^{2,16}$, com $E_g^{bulk} = 1,12\text{ eV}$.²⁰⁶ A linha pontilhada indica o valor esperado para Si no volume $\Delta \sim 0,154\text{ meV}$.⁸⁵

A Figura 55(a) apresenta as taxas radiativas $1/\tau_R$ em função da temperatura para diferentes energias de emissão para a amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. Devido ao procedimento descrito acima para calcular $1/\tau_R$, a escala das abscissas é arbitrária e, portanto, deve-se considerar apenas a variação dessa taxa com a temperatura e não seu valor absoluto. As linhas vermelhas são os melhores ajustes feitos através a equação 14 (seção 2.1.2). Essa metodologia foi utilizada por Brongersma *et. al.*⁷⁰ que considera o modelo excitônico de dois níveis (ver cap 2, seção 2.1.2). Observa-se que as taxas espectrais de decaimento radiativo diminuem em torno de uma ordem de grandeza

quando a temperatura diminui de 260 a 4 K. A variação de $1/\tau_R$ para uma dada temperatura é dada pela dispersão energética proporcional a $\exp(E/E_0)$ já vista no começo deste capítulo. Essa dispersão diminui lentamente até ~50 K, vai a zero rapidamente em torno de 30 K e aumenta novamente para temperaturas menores. Estes resultados evidenciam a existência de estrutura fina do éxciton como discutido na seção 2.1.2.

Os ajustes realizados das taxas de decaimento com a temperatura através do modelo excitônico para cada energia de detecção fornecem os valores da energia de troca Δ e das taxas radiativas do estado singlete $\Gamma_{S,R}$ e tripleto $\Gamma_{T,R}$. Estas duas taxas correspondem às taxas de decaimento (equação 14) para os limites de temperaturas muito altas ($k_B T \gg \Delta$) e muito baixas ($k_B T \ll \Delta$). Como Δ é da ordem de milieletronsvolts, apenas o estado tripleto de menor energia é ocupado a baixas temperaturas, já que a taxa de transferência do estado singlete para o tripleto (Γ_{ST}) é muito maior que a taxa do estado tripleto para o singlete ($\Gamma_{TS} = \Gamma_{ST} \exp(\Delta/k_B T)$). As taxas de decaimento Γ_T são muito baixas (tempo de vida do estado tripleto da ordem de milissegundos), devido ao caráter proibitivo desta transição. O tempo de vida radiativo para um estado tripleto puro deveria ser infinito, porém a interação spin-órbita mistura um pouco de caráter singlete no estado tripleto fazendo que esta transição seja fracamente permitida.¹³² No outro limite, à temperatura ambiente por exemplo, a porcentagem de população dos éxcitons é de 25% dos éxcitons singletos e 75% são tripletos devido à multiplicidade de estados, porém a transição ocorre preferencialmente no estado singlete mais rápido ($R_S \sim 100 R_T$, dependendo do tamanho do nanocristal).

O valor da energia de troca estimada no ajuste para a amostra da Figura 55(a) está apresentada na Figura 55(b), representada pelos círculos cheios pretos. Os valores estimados para esta amostra em particular se encontram entre 2-8 meV para energias de detecção entre 1,4-1,8 eV. Estes resultados são comparáveis com os resultados observados experimentalmente^{70, 85, 90, 147, 206, 223} e teoricamente¹²² na literatura. Foram incluídos nessa figura os resultados experimentais de Calcott *et. al.*²²³, Leung *et. al.*¹²², Kovalev *et. al.*⁸⁵, Brongersma *et. al.*⁷⁰, Kobitski *et. al.*¹⁴⁷, Saar *et. al.*⁹⁰ e Wang *et. al.*²⁰⁶ para fins de comparação, estrela, pentágono, quadrado, círculo, diamante e triângulo, respectivamente. Em pontos quânticos a superposição espacial das funções de onda cresce e a correção de troca da energia Coulombiana é maior. Na aproximação de massa efetiva (*Effective Mass Approximation* ou EMA), a energia de troca é proporcional a $(d_x/d)^3 E_{exc}$, onde d_x e E_{exc} são o diâmetro do éxciton e a energia de troca do cristal no volume e d o diâmetro do nanocristal.^{85, 223-225} Entretanto, a relação entre a energia de emissão da PL e d pode ser expressa como $E_{PL} =$

$E_g^{bulk} + 3,73/d^{1,39}$, onde $E_g^{bulk} = 1,12$ eV é a energia de lacuna do Si no volume.^{49, 119, 134, 206} Portanto, a relação resultante²⁰⁶ é $\Delta \sim (E - E_g^{bulk})^{2,16}$. Foi utilizada esta relação para ajustar os resultados deste trabalho, onde a constante de proporcionalidade foi considerada um parâmetro livre e o resultado está mostrado na Figura 55(b), linha vermelha. A linha pontilhada indica o valor esperado para Si no volume $\Delta \sim 0,154$ meV.⁸⁵ Observe que um comportamento geral é obtido quando se compara os resultados avaliados nesse trabalho. Existe uma forte dispersão nos valores da energia de troca quando se compara com os de outros autores que, certamente, depende da estrutura do nanocristal, que por sua vez depende da técnica, condições de fabricação dos nanocristais e metodologia de avaliação. Devido a efeito puramente de quantização, este valor cresce fortemente com o aumento da energia de emissão (diminuição do tamanho do nanocristal).

As dispersões energéticas das taxas radiativas dos estados singleto e tripleto, $\Gamma_{S,R}$ e $\Gamma_{T,R}$, obtidas pelos ajustes com o modelo excitônico de dois níveis, equação 14, estão mostrados na Figura 56(a) em escala linear através de quadrados e círculos preenchidos, respectivamente. No gráfico, observa-se que o estado singleto apresenta taxas radiativas maiores do que aquelas para o estado tripleto. Como foi falado anteriormente, não se pode determinar $\Gamma_{S,R}$ e $\Gamma_{T,R}$ em uma escala absoluta,^{70, 123, 125} mas apenas a razão $\Gamma_{S,R}/\Gamma_{T,R}$ e comportamento de $\Gamma_{S,R}$ e $\Gamma_{T,R}$ com a temperatura possuem significado. Assim, as linhas vermelhas são ajustes com exponenciais proporcionais a $\exp(E/E_0)$. Os valores de E_0 foram estimados em 0,17 eV para a $\Gamma_{S,R}$ e 0,31 eV para $\Gamma_{T,R}$, $E_0 \sim 0,11$ eV foram obtidos para nanocristais de Si coloidais,²⁹ o que indica que os éxcitons estão fracamente perturbados por imperfeições da estrutura cristalina da amostra da Figura 48. Interessante é observar a forte variação de $\Gamma_{S,R}$, a qual aumenta 7 vezes de $1,01 \times 10^4$ s⁻¹ a 7×10^4 s⁻¹ na janela de energia 1,4-1,7 eV. Já $\Gamma_{T,R}$ apresenta uma dispersão menor, aumentando 3,5 vezes de 200 s⁻¹ a 700 s⁻¹ no mesmo intervalo energético. Valores similares são encontrados na literatura para as taxas radiativas do estado singleto^{90, 126, 205} e tripleto^{90, 126}.

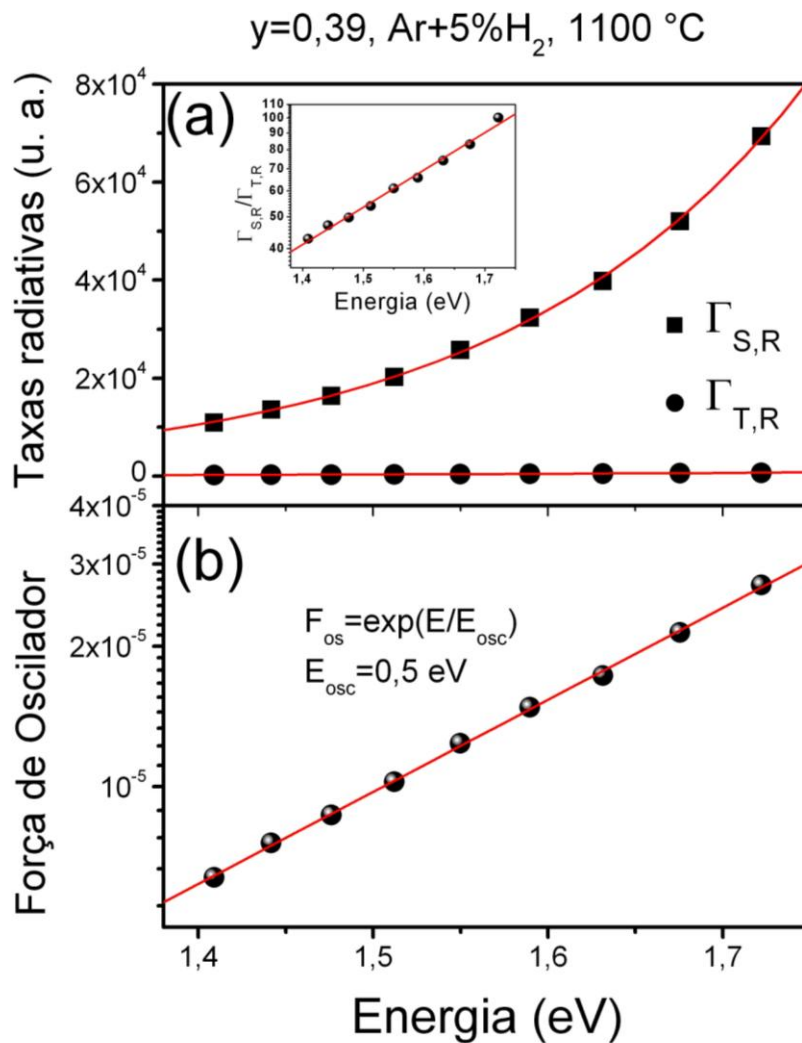


Figura 56 - Taxas radiativas $\Gamma_{S,R}$ e $\Gamma_{T,R}$ do estado singleto e tripleto respectivamente para a amostra na Figura 55 (a). No detalhe mostra-se o quociente $\Gamma_{S,R}/\Gamma_{T,R}$. (d) Força de oscilador para a amostra em (a).

O detalhe na Figura 56(a) apresenta a razão $\Gamma_{S,R}/\Gamma_{T,R}$. Esta razão aumenta aproximadamente de 40 até 100 vezes com o aumento da energia (diminuição do tamanho do Nc), evidenciando efeitos de confinamento quântico.^{19, 226} A linha vermelha representa o ajuste com uma exponencial. Os valores de $\Gamma_{S,R}/\Gamma_{T,R}$ obtidos aqui são similares aos valores estimados no trabalho de Dovrat *et. al.*¹²⁶ e Saar *et. al.*⁹⁰, porém muito menores aos reportados pelo Brongersma *et. al.*⁷⁰ e Righini *et. al.*²⁰⁵.

Para dar ainda mais suporte ao modelo de confinamento quântico, foi avaliada a força do oscilador associada à transição radiativa do estado singleto. Seguindo Dovrat *et. al.*¹²⁶ Saar *et. al.*⁹⁰ e Righini *et. al.*²⁰⁵, é assumido que a força de oscilador (f_{os}) associada com uma transição radiativa é inversamente proporcional a $E^2\tau_{rad}$, onde $E = \hbar\omega$ é a energia do fóton

emitido e τ_{rad} é o tempo de vida radiativo.²²⁷ Neste caso, $f_{OS} \sim (E_{PL}^2 \tau_S)^{-1}$, onde E_{PL} é a energia de emissão do nanocristal e τ_S é tempo de vida radiativo associado. A Figura 56(b) apresenta a dependência da força do oscilador na região para as transições ópticas do estado singleto para a amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a 1100 °C sob atmosfera de Ar+5% H_2 da Figura 55. Observa-se que f_{OS} aumenta rapidamente com o aumento da energia de detecção. Uma lei exponencial na forma $f_{OS} \propto \exp(E/E_0)$ tem sido observada na literatura,^{90, 126, 205} com valores de $E_{OS}=0,35-5$ eV^{126, 205} para energias de detecção entre (1,4-1,7 eV). E_{OS} é uma escala de energia característica acima da qual a f_{OS} aumenta com a diminuição do tamanho do Nc. A linha vermelha ilustra esta dependência exponencial, com $E_{OS} = 0,5$ eV. A ordem de grandeza da f_{OS} obtida neste trabalho se compara com a obtida pelo Meier *et. al.*²²⁸ em Si-ncs para a mesma faixa de energia. Adicionalmente, estes valores da f_{OS} são duas ordens de grandeza menores quando comparadas aos correspondentes dos semicondutores de energia de lacuna direta,⁹⁰ o que compromete o uso destes materiais como dispositivos emissores de luz. O aumento da f_{OS} com a energia de detecção tem sido explicado devido a quebra das regras de seleção no espaço-k para as transições ópticas em nanocristais pequenos.^{90, 126, 205}

Dentro do raciocínio apresentado até o momento, a maior dispersão de $\Gamma_{S,R}$ em relação a $\Gamma_{T,R}$ pode indicar i) que éxcitons singleto sofrem maior efeito de confinamento quântico que éxcitons tripletos ou ii) que a coerência das funções de onda destes últimos podem sofrer maior perturbação de imperfeições da estrutura cristalina ou iii) que processos não radiativos dependentes do tamanho atuam mais eficientemente nos estados de vida longa do tipo tripleto de modo a compensar o efeito intrínseco de confinamento quântico.

Dovrat *et. al.*¹²⁶, Saar *et. al.*⁹⁰ e Righini *et. al.*²⁰⁵ observaram também uma forte dispersão dos tempos de vida do estado singleto e pouca dispersão para os tempos de vida do estado tripleto. Eles observaram pouca dependência dessa dispersão com a fração de Si no filme. O comportamento observado para os tempos de vida do estado singleto foram atribuídas a transições radiativas associadas com confinamento quântico dos portadores confinados dentro dos nanocristais, ou a propriedades puramente intrínsecas. No entanto, o comportamento dos tempos vida do estado tripleto foram relacionados com propriedades macroscópicas do meio^{126, 205} e/ou com fenômenos de superfície⁹⁰, ou seja, a propriedades basicamente extrínsecas. Sob as considerações acima apresentadas, concluí-se que efeitos de confinamento quântico influenciam pouco nas propriedades dos éxcitons tripletos. No

entanto, esses efeitos de confinamento quântico podem ser perturbados por imperfeições cristalinas, como foi apresentado acima.

Efeito da estrutura cristalina dos Si-ncl

Na seção anterior foi estudado o efeito da temperatura nas taxas de decaimento da luminescência $1/\tau$ em uma amostra composta de Si-ncl cristalinos. É interessante estudar a influência dos parâmetros como propriedades estruturais dos Si-ncls na dependência da taxa da luminescência com a temperatura. Vimos que nanocristais com estrutura predominantemente amorfa ou cristalina podem ser preparados variando-se a temperatura de tratamento térmico. Assim, foi estudada a influência da temperatura de tratamento térmico nas taxas da PL e no coeficiente β obtidos dos ajustes com a exponencial estirada para temperaturas entre 4-260 K e energias de detecção 1,40, 1,55 e 1,72 eV. Estes resultados são mostrados na Figura 57 para a amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratada a 900, 1000 e 1100 °C sob atmosfera de Ar+5% H_2 . A variação do coeficiente β está mostrada nas Figura 57(d)-(f) e as taxas da PL nas Figura 57(a)-(c). O comprimento de onda de excitação foi $\lambda_{exc} = 532$ nm.

As taxas diminuem quando a temperatura T_a aumenta desde 900 até 1100 °C expressando o efeito da cristalização já observado na Figura 50. Do mesmo modo, as taxas caem aproximadamente duas ordens de grandeza desde 260 até 4 K.

A Figura 57(c) apresenta o comportamento típico das taxas da PL com a temperatura e energia de detecção para Si-ncl cristalinos. Estas taxas são basicamente aquelas mostradas acima na Figura 54(a) para energias de detecção 1,40, 1,55 e 1,72 eV. As linhas contínuas vermelhas são ajustes feitos a partir da equação da taxa total $1/\tau = 1/\tau_R + 1/\tau_{NR}$ obtidas a partir das taxas radiativas e não radiativas mostradas na Figura 54(a). Os valores dos principais parâmetros de ajuste $\Gamma_{T,R}$, E_A e Δ são apresentados na Tabela 5. Pode-se dizer com os ajustes que os Si-ncls preparados a 1100 °C apresentam o comportamento esperado para todas as energias de emissão de um sistema que apresenta o congelamento de processos intrínsecos não radiativos do tipo multifônon e radiativos associados com a variação da ocupação dos estados singleto e tripleto com a temperatura.

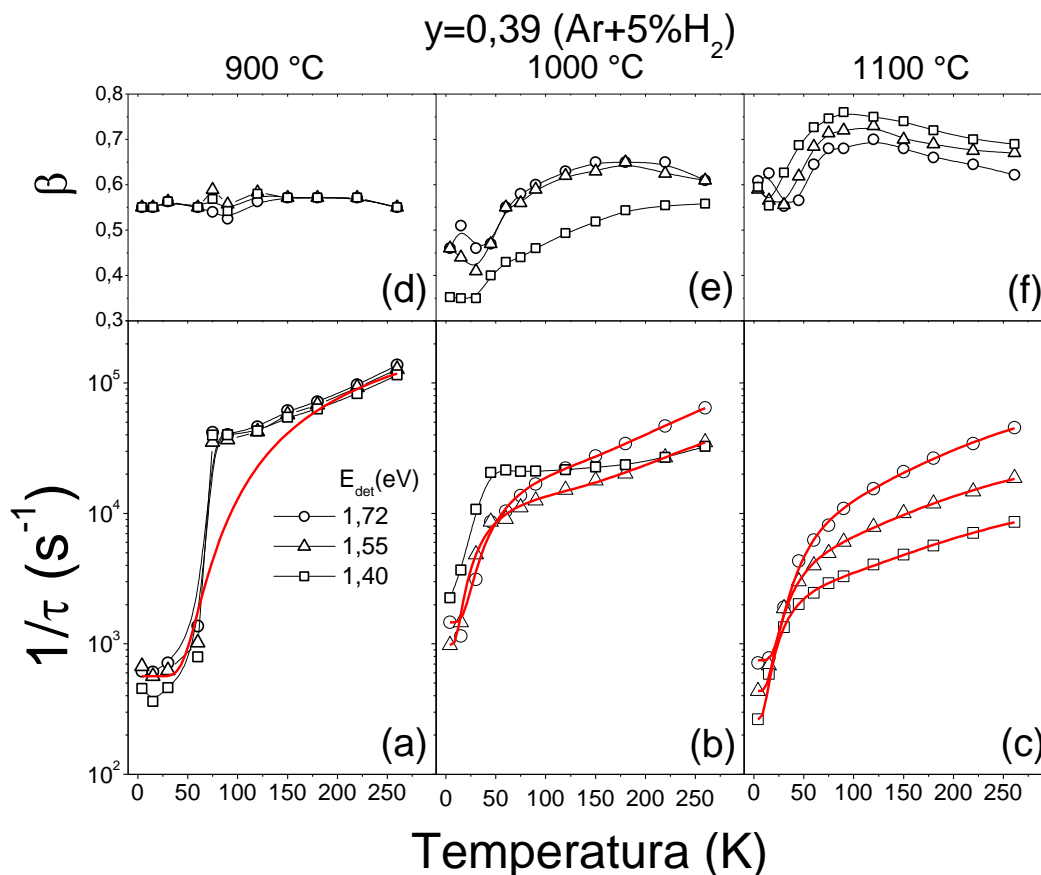


Figura 57 - Comparação de parâmetros dinâmicos entre amostras contendo Si-ncl cristalinos e amorfos para filmes preparados com fração de Si $y = 0,39$ sob atmosfera de $Ar+5\%H_2$. Coeficiente β (d)-(f) e taxas da PL (a)-(c) em função da temperatura entre 4-260 K para distintas energias de detecção (1,40; 1,55; 1,72 eV – quadrado, triângulo e círculo, respectivamente). O comprimento de onda de excitação foi $\lambda_{exc} = 532$ nm.

O aumento dos parâmetros $\Gamma_{T,R}$ e Δ (Tabela 5) com a energia de emissão indicam claramente a ocorrência de efeitos de confinamento nessa amostra. O mesmo comportamento ocorre com Si-ncls preparados a 1000 °C para energias de emissão 1,55 eV (triângulos) e 1,72 eV (círculos) na Figura 57(b)), porém os valores da tabela indicam que a dispersão energética para Δ e para $\Gamma_{T,R}$ é menor em relação as amostras preparadas a 1100 °C. Já os nanocristais de menor energia de emissão em 1,40 eV (quadrados) mostram um comportamento anômalo que não pode ser explicado pelo modelo, ou seja, um desvio do comportamento esperado (curvas vermelhas) com a redução da temperatura. Essa amostra tratada a $T_a = 1000$ °C apresentou um desvio da linearidade de $1/\tau$ para emissões de menor energia (Si-ncls grandes na Figura 50(b))

quando medida à temperatura ambiente. É interessante observar na Figura 57(b) que o desvio é mais efetivo na região de temperaturas entre 50 e 300 K associadas aos processos não radiativos. Abaixo de 50 K ocorre a ocupação preferencial do estado tripleto, levando à redução drástica da taxa radiativa total. A 4 K a taxa radiativa $1/\tau \approx \Gamma_{T,R} + 1/\tau_{N,R}$ para a energia 1,44 eV é maior que as outras taxas medidas em 1,5 e 1,72 eV, o que indica que processos não radiativos eficientes estão concorrendo com o processo de relaxação do estado tripleto.

Tabela 5 - Valores dos principais parâmetros de ajuste $\Gamma_{T,R}$, E_A e Δ em função da energia de detecção e da temperatura de tratamento térmico T_A dos Si-ncls preparados com $y = 0,39$ (Ar+5% H_2).

$T_A(^{\circ}C)$	$E_{det}(eV)$	$\Gamma_{T,R}(1/s)$	$E_A(meV)$	$\Delta(meV)$
1100	1,72	750	56	9,2
	1,55	434	46	5,7
	1,40	263	45	3,9
1000	1,72	1464	77	8,0
	1,55	977	71	4,3
	1,40	-	-	-
900	-	565	70	30

Os Si-ncls preparados a 900 °C (Figura 57 (a)) não apresentaram dispersão energética das taxas totais de emissão ao longo de toda a faixa de temperaturas estudadas, confirmando os resultados da Figura 50(b) e a forte perturbação do sistema excitônico devido ao alto grau de amorfização destas amostras. As taxas decaem monotonicamente quando a temperatura é variada de 300 até 75 K e apresentam uma forte redução de quase duas ordens de grandeza para temperaturas menores. Este comportamento não é explicado pelo modelo proposto (curva contínua vermelha). Observe que a temperatura de ativação desse processo (~ 70 K ≈ 6 meV) é maior que as temperaturas $\Delta/K_B = 46$ K que são esperadas para ativar éxcitons do estado tripleto para o estado singleto.

Assim, a diminuição de $1/\tau$ com a temperatura não pode ser mais explicada com o modelo excitônico de dois níveis. Wang *et. al.*²⁰⁶ estimaram energias de ativação térmica através da integral da PL em função da temperatura para uma série de amostras de Si-ncls/SiO₂ preparadas por implantação de íons. Amostras com ncls amorfos (cristalinos) foram fabricadas com baixa (alta dose) no fluxo de íons. Eles observaram que a dependência da

energia de ativação térmica com a energia de detecção possui comportamentos distintos entre o caso amorfo e cristalino. No caso de ncl cristalino o aumento da ativação com o tamanho do nanocristal é equivalente a aquele encontrado para a energia de troca mostrado na Figura 55(b) e na literatura,^{70, 85, 122, 147, 223} confirmando o desdobramento dos níveis excitônicos entre estados singlete e tripleto. No entanto, os valores das energias de ativação térmica estimadas para ncls amorfos foram muito maiores (10-12 meV) as comparadas no caso dos ncls cristalinos, evidenciando que são distintos os mecanismos de recombinação entre os dois tipos de nanoestruturas. No silício amorfo, o caminho livre do elétron é da ordem de 1 nm,²²⁰ menor que o tamanho típico do ncl. Portanto, a energia de troca para elétrons e buracos em estados localizados no Si-ncl amorfo é muito pequena devido ao fato da superposição de suas funções de onda diminuir exponencialmente com a separação. O confinamento quântico é excluído nesse caso (Δ muito pequeno). Além disso, pode-se descartar que a energia de troca sofra efeito do confinamento quântico em Si-ncl amorfos. Isso é consistente com o modelo de recombinação radiativa^{229, 230} em Si-ncls amorfos que se processa entre elétrons e buracos localizados em vez de ser por meio de éxcitons localizados. A PL dos Si-ncl amorfos ocorre pelo tunelamento entre os estados localizados na cauda da banda de energia, de modo que o confinamento quântico não causa efeitos significativos.

Com o aumento da temperatura, os portadores de carga são liberados desses estados e acessam um volume maior de silício amorfo explicando a ativação térmica a baixas temperaturas na Figura 57(a).²⁰⁶

As Figura 57(d), (e) e (f) apresentam os valores do expoente β correspondentes em função da temperatura. Esse parâmetro é uma medida indireta da variedade ou dispersão dos processos não radiativos distintos que concorrem com o processo radiativo em questão. β próximo de 1 (0) indica a atuação de poucos (muitos) canais concorrentes. Pode-se ver que β apresenta uma dispersão com a energia de emissão, depende da temperatura da amostra e da temperatura de tratamento. Alguns autores⁵² reportam a variação do coeficiente beta com parâmetros de preparação e temperatura e outros não observaram a dispersão com a energia de emissão.^{34, 126, 156} Isso reflete a forte dependência dos processos ópticos com os menores detalhes de preparação. Para a amostra preparada a 1100 °C, β aumenta quando a temperatura cai de 300 para 100 K consistente com o congelamento dos canais não radiativos intrínsecos. β cai para temperaturas menores refletindo a redução da taxa radiativa total dos éxcitons que passam a ocupar o estado tripleto. Vários trabalhos na literatura reportam a dependência de beta com a temperatura^{52, 126, 133, 147} e com a energia de detecção¹³³.

A dependência de beta com a qualidade cristalina pode ser observada para a amostra preparada a 1000 °C (Figura 57(e)). Menores valores de beta para energia de emissão em 1,40 eV (quadrados) indicam uma maior atuação de centros não radiativos que concorrem com processo radiativo. No caso da amostra preparada a 900 °C, os valores de beta ficam em torno de 0,5 indicando que o caráter amorfo dos nanocristais pode estar influenciando de forma expressiva o decaimento radiativo nesses materiais. O canal não radiativo por multifônon intrínseco ainda atua para aniquilar os portadores de carga a altas temperaturas.

A influência de estados de defeitos nas taxas radiativas e nas suas dispersões energéticas pode ser melhor visualizada nas Figura 58(a) e (b). As linhas contínuas pretas na Figura 58(a) são as taxas radiativas totais $1/\tau = 1/\tau_R + 1/\tau_{NR}$ calculadas em função da temperatura para duas energias de emissão em 1,40 e 1,72 eV. $1/\tau$ depende apenas de processos intrínsecos não radiativo e da ocupação dos estados singlete/triplete conforme observado na Figura 57(c) para a amostra cristalina preparada a 1100 °C. Estas taxas intrínsecas variam duas ordens de magnitude entre 6×10^4 a 250 s^{-1} para temperaturas variando de 0 e 300 K. Um defeito no nanocristal associado a uma taxa não radiativa $1/\tau_{NR}^D$ posicionada dentro intervalo altera substancialmente o comportamento de $1/\tau$. Na Figura 58(a) assumimos, por simplicidade, que esse defeito possui taxa não radiativa $1/\tau_{NR}^D = 3000 \text{ s}^{-1}$ constante para todo o intervalo de temperatura. Assim, a taxa radiativa total deve conter esse processo concorrente na forma $1/\tau = 1/\tau_R + 1/\tau_{NR} + 1/\tau_{NR}^D$. A inclusão desse processo concorrente produz o comportamento descrito pelas curvas vermelhas para as duas energias de emissão consideradas. Pode-se ver que os processos intrínsecos são dominantes a altas temperaturas já que $1/\tau_R + 1/\tau_{NR} \gg 1/\tau_{NR}^D$. Abaixando a temperatura, as taxas dos processos intrínsecos diminuem monotonicamente e ficam da mesma ordem que as taxas do processo não radiativo concorrente $1/\tau_{NR}^D$. À temperaturas muito baixas $1/\tau_R \approx 1/\tau_{T,R}$ de modo que $1/\tau \approx 1/\tau_{T,R} + 1/\tau_{NR}^D$. Como a taxa radiativa do estado triplete é muito menor que a do defeito, $1/\tau$ fica praticamente fixada em $1/\tau_{NR}^D$. É interessante salientar que, devido à dispersão energética da taxa radiativa $1/\tau_R$, as taxas totais para nanocristais maiores (menor $1/\tau_R$) são mais afetados por processos concorrentes que nanocristais maiores (maior $1/\tau_R$). Já os estados tripletos são extremamente influenciados quando canais não radiativos estão presentes, o que confere uma propriedade extrínseca a estes estados.

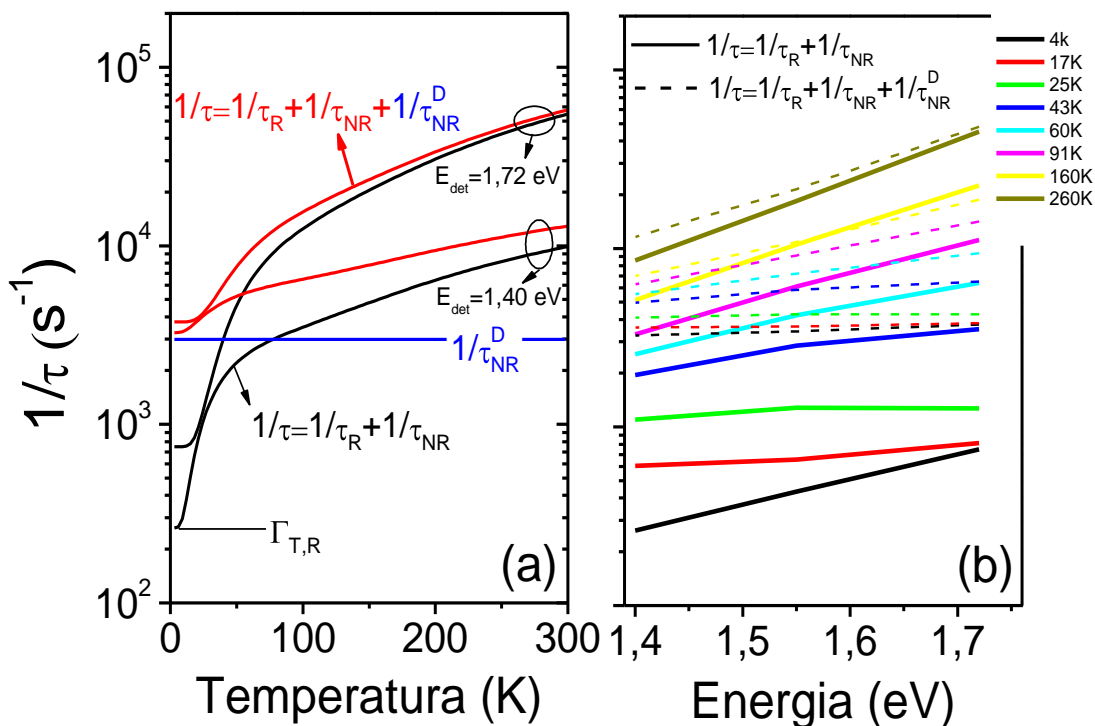


Figura 58 - (a) Taxas radiativas totais $1/\tau = 1/\tau_R + 1/\tau_{NR}$ calculadas para duas energias (1,40 e 1,72 eV, curvas pretas) considerando apenas processos intrínsecos não radiativo por multifônons e a ocupação dos estados singleto/triplete e contendo processo concorrente não radiativo $1/\tau = 1/\tau_R + 1/\tau_{NR} + 1/\tau_{NR}^D$. A taxa não radiativa $1/\tau_{NR}^D = 3000$ s⁻¹ constante para todo o intervalo de temperatura. (b) Dependência da dispersão energética de $1/\tau$ com a temperatura calculada para diferentes energias de emissão a partir dos dados da Figura 57(c).

É interessante fazer uma previsão de como a dispersão energética das taxas totais varia com a temperatura com a introdução de um canal não radiativo concorrente. A Figura 58(b) mostra a variação com a temperatura dessa dispersão calculada para diferentes energias de emissão a partir dos dados obtidos dos ajustes na Figura 57(c). O deslocamento das taxas com a temperatura para o caso dos processos puramente intrínsecos é consistente (linhas contínuas) com a variação de duas ordens de grandeza das mesmas. Além disso, a dispersão energética segue um padrão linear esperado no gráfico monolog para altas temperaturas, mas sua amplitude diminui (E_0 aumenta) com o decréscimo da temperatura. Essa dispersão é praticamente desprezível para $T \approx 20$ K e depois aumenta rapidamente para temperaturas

menores. Esse comportamento foi citado na literatura^{125, 147, 231} sem que fosse dada uma explicação razoável para o fenômeno.

A Figura 58(b) mostra essas alterações nas taxas radiativas totais (linhas pontilhadas) com a introdução de um processo não radiativo com taxa $1/\tau_{NR}^D = 3000 \text{ s}^{-1}$. Pode-se ver que, além do ancoramento das taxas em torno desse valor a baixas temperaturas, a dispersão do éxciton singlete a 300 K é reduzida. Este aspecto explica as grandes variações das dispersões de $1/\tau$ medidas por diferentes autores à temperatura ambiente (Figura 48(b)). Desse resultado se pode concluir que, ao lado dos efeitos estruturais (cristalino/amorfo) que perturbam diretamente efeitos de confinamento quântico do éxciton no nanocristal, processos não radiativos extrínsecos podem alterar a dispersão de tempos de vida, sem produzir uma alteração direta desse confinamento propriamente dito.

Dispersão energética das taxas radiativas totais com a temperatura

As conclusões tiradas acima nos levaram a desenvolver métodos para melhor estudar sistemas nanocristalinos como o de Si. Fizemos a previsão na Figura 58(b) de que a dispersão energética da taxa radiativa varia significativamente com a temperatura e com possíveis processos concorrentes radiativos ou não. A existência de processos ou centros que concorrem com os processos radiativos podem ser testados e mais bem entendidos através do estudo minucioso da dispersão das taxas radiativas totais para temperaturas entre 4-260 K. Esta metodologia foi desenvolvida no decorrer deste trabalho.

A Figura 59(a) mostra a variação com a temperatura das taxas radiativas $1/\tau_R$ obtidas a partir dos dados da Figura 55(a). Estes dados envolvem apenas o processo intrínseco de ocupação térmica dos estados singletos (rápidos) e estados tripletos (lentos) separados por uma energia Δ da ordem de mV. A dispersão energética (Figura 59(b)) diminui (E_0 aumenta) com o decréscimo da temperatura, se aproxima de zero (E_0 tem um máximo indefinido) para temperaturas entre 45 e 30 K e depois aumenta (E_0 diminui) para temperaturas menores que 15 K. A saturação do valor de E_0 em torno de 0,18 eV a altas temperaturas indica que essa dispersão tem um limite para éxcitons singletos em Si-ncls se nenhum outro processo está concorrendo com esse estado. Como trabalhos teóricos prevêem valor de E_0 em torno de 0,20-0,31 eV,^{49, 51} acreditamos que taxas radiativas da ordem 10^5 - 10^6 s^{-1} para éxcitons singletos extremamente confinados são altas e suficientes para excluir a competição com outros processos mais lentos. Assim, podemos concluir que os éxcitons singlete possuem

propriedades intrínsecas, com características típicas ditadas pela natureza do nanocristal hospedeiro. Já a baixas temperaturas, estes éxcitons são basicamente tripletos (taxas lentas). O valor de E_0 em torno de 0,31 eV (ver dispersão comparada com estado singleto na Figura 59(a)) é uma consequência que os mesmos estão sendo influenciados por processos mais rápidos concorrentes que não sejam radiativo. Como estas medidas foram feitas no regime de alta fluência, um processo não radiativo do tipo Auger de taxa constante $1/\tau_{NR}(\Phi)$ poderia estar concorrendo efetivamente com o processo radiativo do éxciton tripleto. Isto, como vimos, produziria uma redução na dispersão da taxa radiativa do éxciton tripleto a baixas temperaturas. Esta conclusão é contrária a outros autores que discutem esse aumento devido a efeitos de confinamentos distintos para éxcitons singleto e tripleto.^{70, 125, 126}

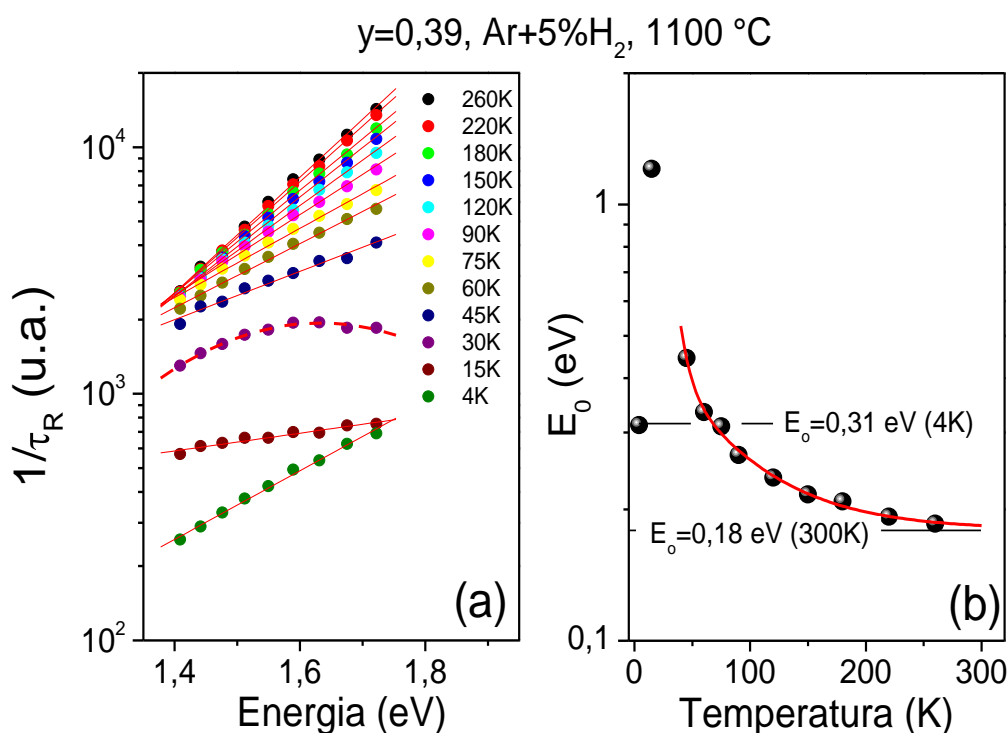


Figura 59 - (a) Variação das taxas radiativas com a temperatura $1/\tau_R$ obtidas a partir dos dados da Figura 55(a). (b) Dependência com a temperatura da energia característica E_0 .

O efeito da qualidade cristalina dos nanocristais e da presença de processos concorrentes ao radiativo nas taxas totais pode ser exemplificado para as amostras com fração de Si $y = 0,39$, porém tratadas a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 60(a)) e $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 60(b)) sob atmosfera de $\text{Ar}+5\% \text{ H}_2$. As linhas contínuas vermelhas são os ajustes exponenciais utilizando

a equação 20. As linhas tracejadas vermelhas são guias para os olhos quando não é possível realizar o ajuste para temperaturas entre 15 e 45 K.

As taxas radiativas totais na Figura 60(a) descrevem o mesmo comportamento com a temperatura previsto na simulação mostrada na Figura 58(b) para a amostra de melhor cristalinidade tratadas a 1100 °C (Figura 60(a)).

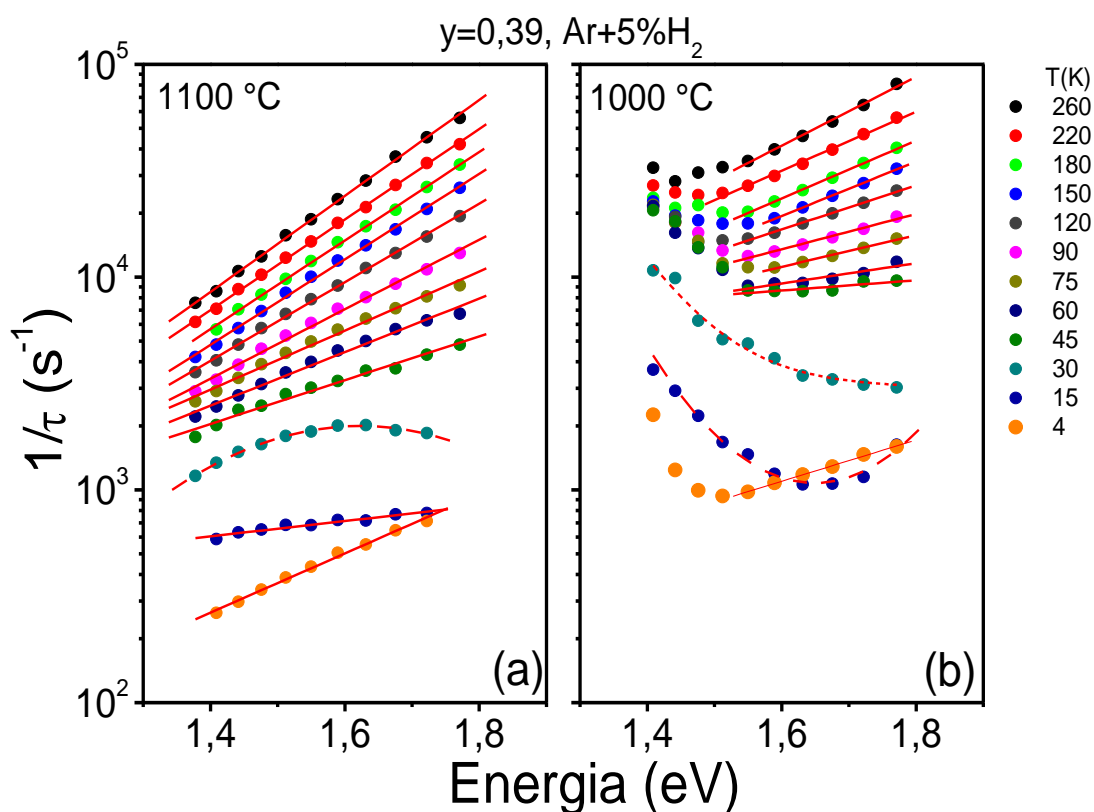


Figura 60 - Taxas da PL em função da energia de detecção para amostra com fração de Si $y = 0,39$ tratadas sob atmosfera de $\text{Ar}+5\% \text{H}_2$ para (a) 1100 °C e (b) 1000 °C. As taxas foram estimadas para distintas temperaturas entre 4-260 K. As linhas vermelhas são os ajustes lineares com a equação 20. As linhas tracejadas vermelhas são uma guia para os olhos.

Esse cenário muda completamente para as amostras de menor qualidade cristalina preparada a 1000 °C (Figura 60(b)). A menor qualidade cristalina se reflete nos valores maiores de $1/\tau$ e de E_0 quando comparado com a amostra tratada a 1100 °C. Pode-se ver que $1/\tau$ possui dependência exponencial somente para nanocristais com alta energia de emissão e sai desse comportamento para nanocristais com energia da PL menor. Com o decréscimo da

temperatura, as taxas e as suas dispersões diminuem como esperado para nanocristais menores (mais alta energia de emissão) dominados por propriedades intrínsecas. Já as taxas totais ficam de certo modo ancoradas para Si-ncls maiores (menor energia de emissão). Observe que esse desvio do comportamento linear esperado é mais evidente para mais baixas temperaturas e uma explicação para esse fenômeno ainda não reportado na literatura requiere estudos adicionais.

Sugerimos que o forte aumento de $1/\tau$ na região de baixa energia pode estar associado a processos concorrentes não radiativos extremamente eficientes que acontecem em Ncs de tamanho grande, os quais geralmente apresentam grande quantidade de estados de defeitos de superfície, tais como DBs, e defeitos de tipo estrutural, devido a uma incompleta cristalização dos Ncs para temperaturas de tratamento térmico ≤ 1000 °C. Estes processos não radiativos superam em eficiência aos processos radiativos, induzindo um forte aumento da taxa de recombinação total, $1/\tau$.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Este trabalho de doutorado foi o resultado da confluência de várias áreas interdisciplinares que vêm sendo consolidadas através de vários projetos de cooperação com o intuito de unir esforços no entendimento dos processos ópticos em sistemas nanoscópios e filmes nanoestruturados emissores de luz. Esta atividade é um reflexo do crescente avanço do IFSC na área de novos materiais, de nanotecnologia e da caracterização física e química. Em especial, esta atividade foi fruto de uma colaboração promissora entre pesquisadores do Brasil, Argentina e Canadá através de Projeto CNPq/CIAN.

Nesse projeto, recebemos Si-ncs embebidos em filme de SiO_2 preparados no Canadá pela técnica *Electron Cyclotron Resonance Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (ECR-PECVD) para estudar os processos ópticos responsáveis pela emissão desse material. A caracterização estrutural por espectroscopia Raman foi realizada em colaboração com parceiros no IFSC. Já a caracterização estrutural no que diz respeito às medidas de HRTEM, XRD e Retroespalhamento Rutherford foram realizadas também pela parte Canadense e Argentina. Essas medidas permitiram determinar os diâmetros médios dos nanocristais nas amostras. Este resultado indica que processos de cristalização dos nanocristais são favorecidos com o aumento da temperatura de tratamento térmico e o diâmetro médio do Si-nc aumenta com a fração de silício. As medidas ópticas foram basicamente Absorção, Excitação Seletiva, Fotoluminescência CW e dependente do tempo em função da temperatura.

As propriedades ópticas de nanocristais de silício (Si-nc) têm sido extensivamente estudadas após a primeira demonstração em 1990 de fotoluminescência altamente eficiente em silício poroso. No entanto, ainda não está bem esclarecida a origem da luminescência eficiente em nanoestruturas baseadas em silício. A alta complexidade dos sistemas de Si-nc embebidos em matriz de óxido de silício (Si-nc/ SiO_2), os efeitos de interface (química da superfície) e a dramática sensibilidade das condições de fabricação fazem que a classificação dos mecanismos de recombinação neste tipo de sistemas seja uma tarefa difícil.

A fim de elucidar a natureza e origem dos mecanismos de recombinação que determinam os processos fotofísicos de sistemas Si-nc/ SiO_2 estudamos as propriedades ópticas em diferentes filmes de óxido de silício subestequiométrico enriquecidos com silício. As condições de fabricação permitiram estudar a dependência dos processos ópticos em função da estrutura, passivação da superfície e tamanho do Si-nc.

Os resultados da caracterização estrutural indicaram a formação de precipitados de Si-nc dentro da matriz com uma mistura de fases amorfa/cristalina e uma dependência estrutural com a fabricação da amostra. A fração cristalina aumenta com a fração de Si e com a temperatura de tratamento térmico. O efeito da concentração de Si na cristalização dos nanocristais ainda é pouco discutido na literatura e foi discutido intensivamente no presente trabalho. A temperatura de tratamento das amostras tem efeito na formação e cristalização do Si-nc. Temperaturas de 900 °C ainda são suficientes para a formação dos nanoclusters através da difusão dos átomos de Si em excesso mas não para a sua cristalização completa.

Os resultados da caracterização óptica indicaram que mecanismos de confinamento quântico e de estados de superfície estão presentes nas amostras estudadas de Si-nc/SiO₂. Efeitos de confinamento quântico foram observados com as medidas de absorção através da abertura da energia de lacuna (direta e indireta) quando a fração de silício diminui (diminuição do tamanho do Ncl) e nas medidas das taxas da PL em função da energia de detecção.

Considerando a fração de Si fixa, existe um aumento do tamanho médio dos Ncs com o aumento da T_a. Isto pode ser explicado pelo aumento da difusão dos átomos de Si para os sítios de nucleação, o que aumenta o volume dos Ncs.

A integral da PL aumenta com o aumento de T_a entre 900-1000 °C para todas as amostras e depois satura ou decai para temperaturas entre 1000-1100 °C. Uma explicação quantitativa da dependência da integral da PL com T_a e a fração de Si não é simples devido à diversidade de parâmetros que determinam a intensidade da PL (cristalinidade, densidade de nanocristais, tempos de vida radiativos, competição entre processos não radiativos distintos).

As amostras passivadas com Hidrogênio sempre apresentam intensidades de emissão maiores do que as amostras preparadas termicamente apenas em atmosfera neutra de Ar, provavelmente devido a eliminação de centros não radiativos, por exemplo, ligações pendentes. O aumento da temperatura T_a favorece o processo de cristalização e, provavelmente, também a passivação dos defeitos, presentes na interface nanocristal/SiO₂.

As diferenças entre os resultados teóricos e os distintos resultados experimentais das propriedades ópticas destes sistemas podem estar nas abordagens ou aproximações e nas condições/métodos de fabricação utilizados. A luminescência observada em nanocristais de Si, como por exemplo, em Si poroso, pode ser explicada qualitativamente com o modelo de confinamento quântico do éxciton confinado no núcleo do nanocristal. A emissão deste sistema pouco desloca com os parâmetros de fabricação indicando que a recombinação final pode ser devido à recombinação de portadores de carga capturados em estados de defeitos

radiativos localizados na superfície do nanocristal. Ligações duplas (Si=O) presentes na interface Si-nc/SiO₂ podem introduzir níveis energéticos dentro da lacuna de energia, através dos quais a emissão ocorre. As medidas de PLE corroboram a existência de estados emissivos localizados abaixo da lacuna de energia indireta.

Uma nova metodologia baseada nos gráficos de Arrhenius que relacionam a intensidade de emissão com a temperatura foi desenvolvida no presente trabalho, sendo efetivamente as energias de ativação térmica determinadas na região de baixas temperaturas as energias de troca. Os valores estimados de $\Delta = 2-8$ meV são muito maiores do que o esperado para Si no volume $\Delta = 150$ μ eV.¹²¹ Isto é devido ao alto grau de confinamento quântico dos éxcitons nesse sistema. O estudo realizado da evolução espectral da PL com a temperatura dá uma indicação de que a recombinação radiativa é dominada pelo confinamento quântico, apesar da recombinação final ocorrer por intermédio de estados de interface nos Si-ncs.

A ionização do éxciton devido ao efeito Auger tem influência decisiva nas propriedades ópticas dos Si-ncs. No estudo da dependência da PL com a fluência da luz de excitação foi observado um deslocamento para altas energias da banda de emissão com o aumento da potência. Este comportamento acontece para as três temperaturas consideradas e o efeito é mais evidente para baixas temperaturas. O deslocamento para o azul tem origem na mudança do peso espectral devido à variação do tempo de vida com a energia de emissão e a efeitos não radiativos (efeito Auger) pela excitação múltipla de éxcitons nos Si-ncs, o que gera uma saturação da PL dependente da energia de emissão. Recombinação excitônica pura acontece para baixas fluências de excitação e recombinação Auger acontece para altas fluências.

Para altas fluências, a variação da intensidade da emissão com a temperatura segue o comportamento típico reportado na literatura, ou seja, a intensidade da PL aumenta de 300 K a aproximadamente 60 K pelo congelamento de processos não radiativos e cai acentuadamente com a subsequente diminuição da temperatura até 4 K através da ocupação térmica do estado tripleto. No entanto, para baixas fluências, a intensidade da emissão aumenta monotonicamente com a diminuição da temperatura desde 300 K até 4 K. Este comportamento da intensidade com a temperatura no regime de baixa fluência da luz de excitação foi reportado por apenas alguns poucos autores para Si-ncl. A diferença entre estes dois comportamentos foi atribuída neste trabalho à existência ou não de processos Auger dependente com a fluência de excitação. O processo de decaimento da PL a baixas

temperaturas e no regime de baixa fluência é dominado por processos radiativos com eficiência quântica $\eta \approx 1$. Esse fenômeno é pouco usual em nanocristais e sugere a exclusão dos processos não radiativos em nanocristais de Si nessas condições.

Estados de defeitos foram evidenciados nas medidas das taxas de decaimento radiativo. As taxas radiativas no presente trabalho ainda são uma ordem de magnitude maior que as taxas previstas para éxcitons devido a processos não radiativos concorrentes que devem ser estudados com maior profundidade. O aumento das taxas de decaimento radiativas com a energia (tamanho do Si-nc) se deve puramente a efeitos de confinamento quântico do éxciton. Usamos as variações dessa dispersão nas taxas de decaimento produzidas por perturbações nas propriedades excitônicas para inferir efeitos de cristalização, defeitos, etc. Esta abordagem é nova e foi desenvolvida ao longo das atividades realizadas no presente trabalho. Observamos grandes mudanças das taxas de decaimento da emissão bem como alterações da sua dispersão espectral (valor de E_0) através da variação dos parâmetros de preparação das amostras que afetam diretamente suas propriedades estruturais (cristalização, defeitos, etc).

Amostras preparadas a 900 °C são basicamente amorfas, com baixa fração cristalina. Nesse caso, não se pode mais falar de estado excitônico, pois o forte decaimento das taxas abaixo de 100 K pode estar correlacionado não mais ao processo de ocupação dos estados singleto/tripletos, mas sim à ocupação de um estado profundo associado a defeitos com energia de ativação $E_A \gg \Delta$. As taxas de decaimento através deste estado são da ordem que aquelas encontradas para estados tripletos, sugerindo a forte concorrência entre os estados excitônicos e estados de defeitos.

Pode-se concluir que a variação de E_0 com a temperatura é basicamente um artefato produzido pelas diferentes taxas radiativas intrínsecas causadas pela variação da estrutura fina do éxciton com o confinamento quântico. Já o fato da diferente dispersão energética de $1/\tau$ para éxcitons singleto ($T \rightarrow \infty$) e éxcitons tripletos ($T \rightarrow 0$), que agora parece ser um efeito mais fundamental, sugere diferentes efeitos de processos não radiativos intrínsecos, como processo Auger, nesses dois sistemas. Portanto, éxcitons tripletos estão muito mais suscetíveis a perturbações devidas ao alto tempo de vida (taxas radiativas pequenas) do que éxcitons singletos.

No âmbito da pesquisa básica, ainda restam muitas dúvidas relacionadas aos processos ópticos no Si-nc. Seria interessante preparar e estudar amostras baseadas em Si-ncs com diferentes características estruturais amorfas/cristalinas usando diferentes metodologias.

Tentar correlacionar propriedades estruturais com propriedades de emissão dos Si-ncs é uma atividade que ainda merece muita atenção no futuro. Estabelecer as perturbações nas propriedades excitônicas, principalmente no sistema amorfo e o papel dos estados de defeitos nas propriedades de confinamento e emissão dos Si-ncl, ainda parece ser de fundamental importância. O uso de novas metodologias na preparação dos nanocristais, como a fabricação dos Si-ncs suspensos em solução aquosa, irá contribuir nas esferas de desenvolvimento, inovação e aplicação desses materiais promissores no futuro. Dispositivos envolvendo Si-nc terão aplicação na área de energias renováveis, de meio ambiente e de sensoriamento remoto.

Em conclusão, os resultados obtidos neste trabalho mostram uma interessante e uma nova correlação entre as condições de fabricação da amostra e os processos de recombinação de éxcitons em Si-ncl/SiO₂. Esta nova correlação foi evidenciada através das medidas das taxas de decaimento da PL em função da energia de emissão para diferentes temperaturas. A dependência das taxas com a energia foge do comportamento exponencial esperado pela teoria de confinamento quântico e um aumento gradual das taxas se observou na região de baixas energias para as amostras preparadas a 1000 °C que possuem menor fração cristalina. Este comportamento não é encontrado na literatura e desafia modelos anteriores (Delerue) propostos para explicar as propriedades ópticas do sistema de Si-ncl/SiO₂.

REFERÊNCIAS

- 1 SMITH, A. M.; NIE, S. M. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 2, p. 190-200, 2010.

- 2 PAVESI, L.; LOCKWOOD, D. J., Silicon photonics. **Topics in Applied Physics**, v.94, p. 397-397, 2004.

- 3 BAILEY, R. E.; SMITH, A. M. NIE, S. M. Quantum dots in biology and medicine. **Physica E-low-dimensional systems & nanostructures**, v. 25, n. 1, p. 1-12, 2004.

- 4 MAZUMDER, S.; DEY, R.; MITRA, M. K.; MUKHERJEE, S.; DAS, G. C. Review: biofunctionalized quantum dots in biology and medicine. **Journal of Nanomaterials**, 2009. doi:10.1155/2009/815734.

- 5 O'FARRELL, N.; HOULTON, A.; HORROCKS, B. R. Silicon nanoparticles: applications in cell biology and medicine. **International Journal of Nanomedicine**, v. 1, n. 4, p. 451-472, 2006.

- 6 UMEZU, I.; MINAMI, H.; SENOO, H.; SUGIMURA, A. Synthesis of photoluminescent colloidal silicon nanoparticles by pulsed laser ablation in liquids. **Journal of Physics: conference series**, v. 59, p. 392-395, 2007.

- 7 ARROYO-HERNÁNDEZ, M.; MARTINPALMA, R.; TORRESCOSTA, V.; MARTINEZDUART, J. Porous silicon optical filters for biosensing applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 23-25, p. 2457-2460, 2006.

- 8 LI, Z. F.; RUCKENSTEIN, E. Water-soluble poly(acrylic acid) grafted luminescent silicon nanoparticles and their use as fluorescent biological staining labels. **Nano Letters**, v. 4, n. 8, p. 1463-1467, 2004.

- 9 TILLEY, R. Â. D.; YAMAMOTO, K. The microemulsion synthesis of hydrophobic and hydrophilic silicon nanocrystals. **Advanced Materials**, v. 18, n. 15, p. 2053-2056, 2006.

- 10 WARNER, J. H.; HOSHINO, A.; YAMAMOTO, K.; TILLEY, R. D. Water-soluble photoluminescent silicon quantum dots. **Angewandte Chemie (International edition in English)**, v. 44, n. 29, p. 4550-4554, 2005.

11 FUJIOKA, K.; HIRUOKA, M.; SATO, K.; MANABE, N.; MIYASAKA, R.; HANADA, S.; HOSHINO, A.; TILLEY, R. D.; MANOME, Y.; HIRAKURI, K.; YAMAMOTO, K. Luminescent passive-oxidized silicon quantum dots as biological staining labels and their cytotoxicity effects at high concentration. **Nanotechnology**, v. 19, n. 41, p. 415102-415102, 2008.

12 EROGBOGBO, F.; YONG, K.-T.; ROY, I.; XU, G.; PRASAD, P. N.; SWIHART, M. T. Biocompatible luminescent silicon quantum dots for imaging of cancer cells. **ACS nano**, v. 2, n. 5, p. 873-878, 2008.

13 GAO, J.; XU, B. Applications of nanomaterials inside cells. **Nano Today**, v. 4, n. 1, p. 37-51, 2009.

14 LLANSOLA PORTOLÉS, M. J.; GARA, P. M. D.; KOTLER, M. L.; BERTOLOTTI, S.; SAN ROMÁN, E.; RODRÍGUEZ, H. B.; GONZALEZ, M. C. Silicon nanoparticle photophysics and singlet oxygen generation. **Langmuir : the acs journal of surfaces and colloids**, v. 26, n. 13, p. 10953-10960, 2010.

15 GOLLER, B.; POLISSKI, S.; WIGGERS, H.; KOVALEV, D. Silicon nanocrystals dispersed in water: photosensitizers for molecular oxygen. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 21, p. 211901-211901, 2010.

16 KOVALEV, D.; FUJII, M. Silicon nanocrystals: photosensitizers for oxygen molecules. **Advanced Materials**, v. 17, n. 21, p. 2531-2544, 2005.

17 DAVIES, G. The optical-properties of luminescence-centers in silicon. **Physics Reports: review section of physics letters**, v. 176, n. 3-4, p. 83-188, 1989.

18 CANHAM, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. **Applied Physics Letters**, v. 57, n. 10, p. 1046-1048, 1990.

19 CULLIS, A. G.; CANHAM, L. T.; CALCOTT, P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 82, n. 3, p. 909-965, 1997.

20 CULLIS, A. G.; CANHAM, L. T. Visible-light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. **Nature**, v. 353, n. 6342, p. 335-338, 1991.

21 BSIESY, A.; VIAL, J. C.; GASPARD, F.; HERINO, R.; LIGEON, M.; MULLER, F.; ROMESTAIN, R.; WASIELA, A.; HALIMAOU, A.; BOMCHIL, G. Photoluminescence of high porosity and of electrochemically oxidized porous silicon layers. **Surface Science**, v. 254, n. 1-3, p. 195-200, 1991.

22 KOSHIDA, N.; KOYAMA, H. Efficient visible photoluminescence from porous silicon. **Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters**, v. 30, n. 7B, p. L1221-L1223, 1991.

23 GARDELIS, S.; RIMMER, J. S.; DAWSON, P.; HAMILTON, B.; KUBIAK, R. A.; WHALL, T. E.; PARKER, E. H. C. Evidence for quantum confinement in the photoluminescence of porous si and sigc. **Applied Physics Letters**, v. 59, n. 17, p. 2118-2120, 1991.

24 KOYAMA, H.; KOSHIDA, N. Photo-assisted tuning of luminescence from porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n. 10, p. 6365-6367, 1993.

25 MIZUNO, H.; KOYAMA, H.; KOSHIDA, N. Oxide-free blue photoluminescence from photochemically etched porous silicon. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 25, p. 3779-3781, 1996.

26 SHIMIZU-IWAYAMA, T.; OHSHIMA, M.; NIIMI, T.; NAKAO, S.; SAITOH, K.; FUJITA, T.; ITOH, N. Visible photoluminescence related to SI precipitates in SI+-implanted SIO2. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 5, n. 31, p. L375-L380, 1993.

27 IACONA, F.; PACIFICI, D.; IRRERA, A.; MIRITELLO, M.; FRANZOÏE, G.; PRIOLO, F.; SANFILIPPO, D. G.; FALLICA, P. G. Electroluminescence at 1.54 μm in Er-doped Si nanocluster-based devices. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 17, p. 3242-3242, 2002.

28 WANG, M.; ANOPCHENKO, A.; MARCONI, A.; MOSER, E.; PREZIOSO, S.; PAVESI, L.; PUCKER, G.; BELLUTTI, P.; VANZETTI, L. Light emitting devices based on nanocrystalline-silicon multilayer structure. **Physica E: low-dimensional systems and nanostructures**, v. 41, n. 6, p. 912-915, 2009.

29 SYKORA, M.; MANGOLINI, L.; SCHALLER, R. D.; KORTSHAGEN, U.; JURBERGS, D.; KLIMOV, V. I. Size-dependent intrinsic radiative decay rates of silicon nanocrystals at large confinement energies. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 6, p. 067401-067401, 2008.

30 HYBERTSEN, M. S. Absorption and emission of light in nanoscale silicon structures. **Physical Review Letters**, v. 72, n. 10, p. 1514-1517, 1994.

31 GUERRA, R.; OSSICINI, S. High luminescence in small Si/SiO₂ nanocrystals: a theoretical study. **Physical Review B**, v. 81, n. 24, p. 1-6, 2010.

32 MOSKALENKO, A.; BERAKDAR, J.; PROKOFIEV, A.; YASSIEVICH, I. Single-particle states in spherical Si/SiO₂ quantum dots. **Physical Review B**, v. 76, n. 8, p. 1-9, 2007.

-
- 33 HILL, N. A.; WHALEY, K. B. Size dependence of excitons in silicon nanocrystals. **Physical Review Letters**, v. 75, n. 6, p. 1130-1133, 1995.
- 34 DERR, J.; DUNN, K.; RIABININA, D.; MARTIN, F.; CHAKER, M. ; ROSEI, F. Quantum confinement regime in silicon nanocrystals. **Physica E-low-dimensional systems & nanostructures**, v. 41, n. 4, p. 668-670, 2009.
- 35 DOVRAT, M.; SHALIBO, Y.; ARAD, N.; POPOV, I.; LEE, S. T.; SA'AR, A. Fine structure and selection rules for excitonic transitions in silicon nanostructures. **Physical Review B**, v. 79, n. 12, p. 1-5, 2009.
- 36 KANEMITSU, Y. Mechanism of visible photoluminescence from oxidized silicon and germanium nanocrystallites. **Thin Solid Films**, v. 276, n. 1-2, p. 44-46, 1996.
- 37 SHIMIZU-IWAYAMA, T. Characteristic photoluminescence properties of Si nanocrystals in SiO₂ fabricated by ion implantation and annealing. **Solid-State Electronics**, v. 45, n. 8, p. 1487-1494, 2001.
- 38 AVERBOUKH, B.; HUBER, R.; CHEAH, K. W.; SHEN, Y. R.; QIN, G. G.; MA, Z. C.; ZONG, W. H. Luminescence studies of a Si/SiO₂ superlattice. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 7, p. 3564-3564, 2002.
- 39 KOPONEN, L.; TUNTURIVUORI, L.; PUSKA, M.; NIEMINEN, R. Effect of the surrounding oxide on the photoabsorption spectra of Si nanocrystals. **Physical Review B**, v. 79, n. 23, p. 1-6, 2009.
- 40 MARTIN, J. R.; CICHOS, F.; HUISKEN, F.; VON BORCZYKOWSKI, C. Electron-phonon coupling and localization of excitons in single silicon nanocrystals. **Nano Letters**, v. 8, n. 2, p. 656-660, 2008.
- 41 GODEFROO, S.; HAYNE, M.; JIVANESCU, M.; STESMANS, A.; ZACHARIAS, M.; LEBEDEV, O. I.; VAN TENDELOO, G.; MOSHCHALKOV, V. V. Classification and control of the origin of photoluminescence from Si nanocrystals. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 3, p. 174-178, 2008.
- 42 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. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 1, p. 197-200, 1999.

43 ALLAN, G.; DELERUE, C.; LANNOO, M. Nature of luminescent surface states of semiconductor nanocrystallites. **Physical Review Letters**, v. 76, n. 16, p. 2961-2964, 1996.

44 HAO, X. J.; PODHORODECKI, A. P.; SHEN, Y. S.; ZATRYB, G.; MISIEWICZ, J.; GREEN, M. A. Effects of Si-rich oxide layer stoichiometry on the structural and optical properties of Si QD/SiO₂ multilayer films. **Nanotechnology**, v. 20, n. 48, p. 485703-485703, 2009.

45 GOURBILLEAU, F.; TERNON, C.; MAESTRE, D.; PALAIS, O.; DUFOUR, C. Silicon-rich SiO₂/SiO₂ multilayers: a promising material for the third generation of solar cell. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 1, p. 013501-013501, 2009.

46 ZHOU, Z.; BRUS, L.; FRIESNER, R. Electronic Structure and Luminescence of 1.1- and 1.4-nm Silicon Nanocrystals: oxide shell versus hydrogen passivation. **Nano Letters**, v. 3, n. 2, p. 163-167, 2003.

47 LIN, S.-W.; CHEN, D.-H. Synthesis of water-soluble blue photoluminescent silicon nanocrystals with oxide surface passivation. **Small** (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), v. 5, n. 1, p. 72-76, 2009.

48 RÖLVER, R.; FÖRST, M.; WINKLER, O.; SPANGENBERG, B.; KURZ, H. Influence of excitonic singlet-triplet splitting on the photoluminescence of Si/SiO₂ multiple quantum wells fabricated by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 24, n. 1, p. 141-145, 2006.

49 PROOT, J. P.; DELERUE, C.; ALLAN, G. Electronic-structure and optical-properties of silicon crystallites - application to porous silicon. **Applied Physics Letters**, v. 61, n. 16, p. 1948-1950, 1992.

50 ALLAN, G.; DELERUE, C.; LANNOO, M. Electronic structure of amorphous silicon nanoclusters. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 16, p. 3161-3164, 1997.

51 DELERUE, C.; ALLAN, G.; REYNAUD, C.; GUILLOIS, O.; LEDOUX, G.; HUISKEN, F. Multiexponential photoluminescence decay in indirect-gap semiconductor nanocrystals. **Physical Review B**, v. 73, n. 23, p. 235318-235311, 2006.

52 PAVESI, L. Influence of dispersive exciton motion on the recombination dynamics in porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 1, p. 216-225, 1996.

53 IACONA, F.; FRANZO, G.; SPINELLA, C. Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 3, p. 1295-1303, 2000.

54 KOVALEV, D. Optical properties of silicon nanocrystals. **Optical Materials**, v. 17, n. 1-2, p. 35-40, 2001.

55 TORCHYNSKA, T. V. Photoluminescence mechanisms in Si and Ge nanocrystallites embedded in different types of matrixes. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS-SEMINANO, 2005. Budapest, Hungary. 2005. **Proceedings...** Budapest, Hungary: [s.n.], 2005.

56 KOCH, F.; PETROVA-KOCH, V.; MUSCHIK, T. The luminescence of porous Si: the case for the surface state mechanism. **Journal of Luminescence**, v. 57, n. 1-6, p. 271-281, 1993.

57 KANEMITSU, Y.; FUKUNISHI, Y.; KUSHIDA, T. Decay dynamics of visible luminescence in amorphous silicon nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 2, p. 211-211, 2000.

58 LEHMANN, V.; GÖSELE, U. Porous silicon formation: a quantum wire effect. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 8, p. 856-856, 1991.

59 BISI, O.; OSSICINI, S.; PAVESI, L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. **Surface Science Reports**, v. 38, n. 1-3, p. 1-126, 2000.

60 LEHMANN, V.; STENGL, R.; LUIGART, A. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. **Materials Science and Engineering B**, v. 69-70, p. 11-22, 2000.

61 LITTAU, K. A.; SZAJOWSKI, P. J.; MULLER, A. J.; KORTAN, A. R.; BRUS, L. E. luminescent silicon nanocrystals colloid via high-temperature aerosol reaction. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 6, p. 1224-1230, 1993.

62 NESBIT, L. A. Annealing characteristics of Si-Rich SiO₂ films. **Applied Physics Letters**, v. 46, n. 1, p. 38-40, 1985.

63 COMEDI, D.; ZALLOUM, O. H. Y.; IRVING, E. A.; WOJCIK, J.; ROSCHUK, T.; FLYNN, M. J.; MASCHER, P. X-ray-diffraction study of crystalline Si nanocluster formation

in annealed silicon-rich silicon oxides. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 2, p. 023518-023518, 2006.

64 COMEDI, D.; ZALLOUM, O. H. Y.; WOJCIK, J.; MASCHER, P. Light emission from hydrogenated and unhydrogenated Si-nanocrystal/Si dioxide composites based on PECVD-grown Si-rich Si oxide films. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 12, p. 1561-1569, 2006.

65 CHEONG, H. J.; KANG, J. H.; KIM, J. K.; KIM, Y.; YI, J.-Y.; CHUNG, T. H.; BARK, H. J. Formation of luminescent Si nanocrystals by high-temperature rapid thermal chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 14, p. 2922-2922, 2003.

66 VIVAS HERNANDEZ, A.; TORCHYNSKA, T.; MATSUMOTO, Y.; JIMENEZ SANDOVAL, S.; DYBIEC, M.; OSTAPENKO, S.; SHCHERBINA, L. V. Optical investigation of Si nano-crystals in amorphous silicon matrix. **Microelectronics Journal**, v. 36, n. 3-6, p. 510-513, 2005.

67 GARDELIS, S.; NASSIOPOULOU, A. G.; VOUROUTZIS, N.; FRANGIS, N. Effect of exciton migration on the light emission properties in silicon nanocrystal ensembles. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 11, p. 113509-113509, 2009.

68 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. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 14, p. 2033-2035, 1996.

69 SHIMIZU-IWAYAMA, T.; TERAOKA, Y.; KAMIYA, A.; TAKEDA, M. Visible photoluminescence from silicon nanocrystals formed in silicon dioxide by ion implantation and thermal processing. **Thin Solid Films**, v. 276, n. 1-2, p. 104-107, 1996.

70 BRONGERSMA, M. L.; KIK, P. G.; POLMAN, A.; MIN, K. S.; ATWATER, H. A. Size-dependent electron-hole exchange interaction in Si nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 3, p. 351-353, 2000.

71 HUISKEN, F.; LEDOUX, G.; GUILLOIS, O.; REYNAUD, C. C. Light-emitting silicon nanocrystals from laser pyrolysis. **Advanced Materials**, v. 14, n. 24, p. 1861-1865, 2002.

72 KHANG, Y.; LEE, J. Synthesis of Si nanoparticles with narrow size distribution by pulsed laser ablation. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 12, n. 4, p. 1349-1354, 2009.

73 YANG, S.; CAI, W.; ZHANG, H.; XU, X.; ZENG, H. Size and structure control of Si nanoparticles by laser ablation in different liquid media and further centrifugation classification. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 44, p. 19091-19095, 2009.

74 FOJTIK, A.; HENGLEIN, A. Surface chemistry of luminescent colloidal silicon nanoparticles. **The journal of physical chemistry. B**, v. 110, n. 5, p. 1994-1998, 2006.

75 ŠVRČEK, V.; KONDO, M. Blue luminescent silicon nanocrystals prepared by short pulsed laser ablation in liquid media. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 24, p. 9643-9646, 2009.

76 NASSIOPOULOU, A. G. In: NALWA, H. S. (Ed.). **Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology**. California: American Scientific Publishers, 2004. p. 793–813.

77 HEITMANN, J.; MÜLLER, F.; ZACHARIAS, M.; GÖSELE, U. Silicon nanocrystals: size matters. **Advanced Materials**, v. 17, n. 7, p. 795-803, 2005.

78 LOCKWOOD, D. J. Light emission in silicon nanostructures. **Journal of Materials Science-materials in electronics**, v. 20, p. 235-244, 2009.

79 GUERRA, R.; MARRI, I.; MAGRI, R.; MARTIN-SAMOS, L.; PULCI, O.; DEGOLI, E.; OSSICINI, S. Silicon nanocrystallites in a SiO₂ matrix: Role of disorder and size. **Physical Review B**, v. 79, n. 15, p. 1-9, 2009.

80 SOLOMON, I. An adventure in disordered semiconductors: the localisation of the quantum wave function. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 9-20, p. 868-870, 2006.

81 ANDERSON, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices. **Physical Review**, v. 109, n. 5, p. 1492-1505, 1958.

82 MOTT, N. F. The random-phase model in non-crystalline systems. **Philosophical Magazine B-physics of condensed matter statistical mechanics electronic optical and magnetic properties**, v. 43, n. 5, p. 941-942, 1981.

83 TANAKA, K. **Amorphous silicon**. New York:Wiley, 1999. 258 p.

84 ASPENS, D.E. In: **Properties of silicon**. London: INSPEC/IEE, 1988.

85 KOVALEV, D.; HECKLER, H.; POLISSKI, G.; KOCH, F. Optical properties of si nanocrystals. **Physica Status Solidi B**-basic research, v. 215, n. 2, p. 871-932, 1999.

86 FAUCHET, P. M. Light emission from Si quantum dots. **Materials Today**, v. 8, n. 1, p. 26-33, 2005.

87 FÄLT, S.; ATATÜRE, M.; TÜRECI, H.; ZHAO, Y.; BADOLATO, A.I.; MAMOGLU, A. Strong electron-hole exchange in coherently coupled quantum dots. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 10, p. 1-4, 2008.

88 RAMOS, L. E.; WEISSKER, H. C.; FURTHMÜLLER, J.; BECHSTEDT, F. Optical properties of Si and Ge nanocrystals: parameter-free calculations. **Physica Status Solidi (b)**, v. 242, n. 15, p. 3053-3063, 2005.

89 ADENILSON, J. C. Pontos quânticos: átomos artificiais e transistores atômicos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 23, n. 2, p. 159-167, 2001.

90 SA'AR, A.; DOVRAT, M.; JEDRZEJEWSKI, J.; BALBERG, I. Optical inter- and intra-band transitions in silicon nanocrystals: the role of surface vibrations. **Physica E: low-dimensional systems and nanostructures**, v. 38, n. 1-2, p. 122-127, 2007.

91 SCHOLES, G. D.; RUMBLES, G. Excitons in nanoscale systems. **Nature materials**, v. 5, n. 9, p. 683-696, 2006.

92 TRWOGA, P. F.; KENYON, A. J.; PITT, C. W. Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 7, p. 3789-3789, 1998.

93 IWAMATSU, M. Dielectric confinement effects on the impurity and exciton binding energies of silicon dots covered with a silicon dioxide layer. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 36, pt.1, n.10, p. 6416-6423, 1997.

94 SALIVATI, N.; SHUALL, N.; BASKIN, E.; GARBER, V.; MCCRATE, J. M.; EKERDT, J. G. Influence of surface chemistry on photoluminescence from deuterium-passivated silicon nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 6, p. 063121-063121, 2009.

95 COMEDI, D.; ZALLOUM, O. H. Y.; MASCHER, P. H-sensitive radiative recombination path in Si nanoclusters embedded in SiO₂. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 21, p. 213110, 2005.

96 KOCH, F.; PETROVAKOCH, V.; MUSCHIK, T.; NIKOLOV, A.; GAVRILENKO, V. Some perspectives on the luminescence mechanism via surface-confined states of porous *Si*, In: FAUCHET, P. M.; TSAI, C. C.; CANHAM, L. T.; SHIMIZU, I.; AOYAGI, Y. (Eds). **Microcrystalline semiconductors** : materials science & devices. Pittsburgh: Materials Research Soc, 1993. p. 197-202.

97 LANNOO, M.; DELERUE, C.; ALLAN, G. Theory of radiative and nonradiative transitions for semiconductor nanocrystals. **Journal of Luminescence**, v. 70, n., p. 170-184, 1996.

98 GÖSELE, U. Shedding new light on silicon. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 3, p. 134-135, 2008.

99 PUZDER, A.; WILLIAMSON, A. J.; GROSSMAN, J. C.; GALLI, G. Surface chemistry of silicon nanoclusters. **Physical Review Letters**, v. 88, n. 9, p. 097401-097401, 2002.

100 OSSICINI, S.; DEGOLI, E.; LUPPI, M.; MAGRI, R. Si nanostructures embedded in *SiO*(2): electronic and optical properties. In: GABURRO, Z. (Ed.). **Optical properties of nanocrystals**. Bellingham: Spie-Int Soc Optical Engineering, 2002. p. 73-84.

101 LUPPI, M.; OSSICINI, S. Oxygen role on the structural and optoelectronic properties of silicon nanodots. **Physica Status Solidi A-applied research**, v. 197, n. 1, p. 251-256, 2003.

102 OSSICINI, S.; PAVESI, L.; PRIOLO, F. **Light emitting silicon for microphotronics**. New York: Springer, 2003.

103 PANKOVE, J. I. **Optical process in semiconductors**. Englenwood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1971. 422 p.

104 PODHORODECKI, A.; ZATRYB, G.; MISIEWICZ, J.; WOJCIK, J.; MASCHER, P. Influence of the annealing temperature and silicon concentration on the absorption and emission properties of Si nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 4, 2007. doi 10.1063/1.2772501.

105 MIRABELLA, S.; AGOSTA, R.; FRANZO, G.; CRUPI, I.; MIRITELLO, M.; LO SAVIO, R.; DI STEFANO, M. A.; DI MARCO, S.; SIMONE, F.; TERRASI, A. Light absorption in silicon quantum dots embedded in silica. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 10, p. 103505, 2009.

106 MA, Z. Absorption spectra of nanocrystalline silicon embedded in SiO₂ matrix. **Materials Letters**, v. 42, n. 6, p. 367-370, 2000.

107 CHEN, X. Y.; LU, Y. F.; WU, Y. H.; CHO, B. J.; SONG, W. D.; DAI, D. Y. Optical properties of SiO_x nanostructured films by pulsed-laser deposition at different substrate temperatures. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 6, p. 3180-3180, 2004.

108 DING, L.; CHEN, T. P.; LIU, Y.; NG, C. Y.; FUNG, S. Optical properties of silicon nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix. **Physical Review B**, v. 72, n. 12, p. 125419-1-125419-7, 2005.

109 HERNANDEZ, S.; PELLEGRINO, P.; MARTINEZ, A.; LEBOUR, Y.; GARRIDO, B.; SPANO, R.; CAZZANELLI, M.; DALDOSSO, N.; PAVESI, L.; JORDANA, E.; FEDELI, J. M. Linear and nonlinear optical properties of Si nanocrystals in SiO₂ deposited by plasma-enhanced chemical-vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 6, p. 064309, 2008.

110 PODHORODECKI, A. P.; MISIEWICZ, J.; GOURBILLEAU, F.; RIZK, R. Absorption mechanisms of silicon nanocrystals in cosputtered silicon-rich-silicon oxide films. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 11, n. 3, p. K31-K31, 2008.

111 RAY, M.; JANA, K.; BANDYOPADHYAY, N.; HOSSAIN, S.; NAVARROURRIOS, D.; CHATTYOPADHYAY, P. GREEN, M. Blue-violet photoluminescence from colloidal suspension of nanocrystalline silicon in silicon oxide matrix. **Solid State Communications**, v. 149, n. 9-10, p. 352-356, 2009.

112 COHEN, M. L.; CHELIKOWSKY, J. R. **Electronic structure and optical properties of semiconductors**. 2nd. New York: Springer-Verlag, 1989.

113 DALDOSSO, N.; PAVESI, L. Nanosilicon photonics. **Laser & Photonics Reviews**, v. 3, n. 6, p. 508-534, 2009.

114 DOHNALOVÁ, K.; KUSOVA, K.; PELANT, I. Time-resolved photoluminescence spectroscopy of the initial oxidation stage of small silicon nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 21, p. 3, 2009.

115 TROJANEK, F.; NEUDERT, K.; MALY, P.; DOHNALOVA, K.; PELANT, I. Ultrafast photoluminescence in silicon nanocrystals studied by femtosecond up-conversion technique. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 11, p. 116108-116101, 2006.

116 FAUCHET, P. M. Photoluminescence and electroluminescence from porous silicon. **Journal of Luminescence**, v. 70, p. 294-309, 1996.

117 VEPREK, S. Electronic and mechanical properties of nanocrystalline composites when approaching molecular size. **Thin Solid Films**, v. 297, n. 1-2, p. 145-153, 1997.

118 KOVALEV, D.; HECKLER, H.; BEN-CHORIN, M.; POLISSKI, G.; SCHWARTZKOPFF, M.; KOCH, F. Breakdown of the k-conservation rule in Si nanocrystals. **Physical Review Letters**, v. 81, n. 13, p. 2803-2806, 1998.

119 DELERUE, C.; ALLAN, G.; LANNOO, M. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. **Physical Review B**, v. 48, n. 15, p. 11024-11036, 1993.

120 LOCKWOOD, R.; MELDRUM, A. Luminescence simulations of ensembles of silicon nanocrystals. **Physica Status Solidi A-applications and materials science**, v. 206, n. 5, p. 965-968, 2009.

121 MERLE, J. C.; CAPIZZI, M.; FIORINI, P.; FROVA, A. Uniaxially stressed silicon - fine-structure of exciton and deformation potentials. **Physical Review B**, v. 17, n. 12, p. 4821-4834, 1978.

122 LEUNG, K.; WHALEY, K. Electron-hole interactions in silicon nanocrystals. **Physical Review B**, v. 56, n. 12, p. 7455-7468, 1997.

123 VINCIGUERRA, V.; FRANZO, G.; PRIOLO, F.; IACONA, F.; SPINELLA, C. Quantum confinement and recombination dynamics in silicon nanocrystals embedded in Si/SiO₂ superlattices. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 11, p. 8165-8173, 2000.

124 HEITMANN, J.; MÜLLER, F.; YI, L.; ZACHARIAS, M.; KOVALEV, D.; EICHHORN, F. Excitons in Si nanocrystals: confinement and migration effects. **Physical Review B**, v. 69, n. 19, p. 1-7, 2004.

125 LÜTTJOHANN, S.; MEIER, C.; OFFER, M.; LORKE, A.; WIGGERS, H. Temperature-induced crossover between bright and dark exciton emission in silicon nanoparticles. **Europhysics Letters (EPL)**, v. 79, n. 3, p. 37002-37002, 2007.

126 DOVRAT, M.; GOSHEN, Y.; JEDRZEJEWSKI, J.; BALBERG, I.; SA'AR, A. Radiative versus nonradiative decay processes in silicon nanocrystals probed by time-resolved photoluminescence spectroscopy. **Physical Review B**, v. 69, n. 15, p. 8, 2004.

127 FRANCESCHETTI, A.; ZUNGER, A. Direct pseudopotential calculation of exciton coulomb and exchange energies in semiconductor quantum dots. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 5, p. 915-918, 1997.

128 MARTIN, E.; DELERUE, C.; ALLAN, G.; LANNOO, M. Theory of excitonic exchange splitting and optical Stokes shift in silicon nanocrystallites: Application to porous silicon. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 18258-18267, 1994.

129 TAKAGAHARA, T.; TAKEDA, K. Excitonic exchange splitting and Stokes shift in Si nanocrystals and Si clusters. **Physical Review B**, v. 53, n. 8, p. R4205-R4208, 1996.

130 JULSGAARD, B.; LU, Y.-W.; BALLING, P.; LARSEN, A. N. Thermalization of exciton states in silicon nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 18, p. 183107-183107, 2009.

131 PATTON, B.; LANGBEIN, W.; WOGGON, U. Trion, biexciton, and exciton dynamics in single self-assembled CdSe quantum dots. **Physical Review B**, v. 68, n. 12, p. 1-9, 2003.

132 CALCOTT, P. D. J.; NASH, K. J.; CANHAM, L. T.; KANE, M. J.; BRUMHEAD, D. Identification of radiative transitions in highly porous silicon. **Journal of Physics-condensed matter**, v. 5, n. 7, p. L91-L98, 1993.

133 PAVESI, L.; CESCHINI, M. Stretched-exponential decay of the luminescence in porous silicon. **Physical Review B**, v. 48, n. 23, p. 17625-17628, 1993.

134 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. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 10, p. 1595-1597, 2003.

135 GUILLOIS, O.; HERLIN-BOIME, N.; REYNAUD, C.; LEDOUX, G.; HUISKEN, F. Photoluminescence decay dynamics of noninteracting silicon nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 7, p. 3677-3682, 2004.

136 KANEMITSU, Y. Photoluminescence spectrum and dynamics in oxidized silicon nanocrystals: A nanoscopic disorder system. **Physical Review B**, v. 53, n. 20, p. 13515-13520, 1996.

-
- 137 LINNROS, J.; LALIC, N.; GALECKAS, A.; GRIVICKAS, V. Analysis of the stretched exponential photoluminescence decay from nanometer-sized silicon crystals in SiO₂. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 11, p. 6128-6134, 1999.
- 138 VANDYSHEV, E. N.; ZHURAVLEV, K. S. Effect of electric field on recombination of self-trapped excitons in silicon nanocrystals, **Physica Status Solidi C - current topics in solid state physics**, v. 4, n.2, p. 382-384, 2007.
- 139 MAUCKNER, G.; THONKE, K.; BAIER, T.; WALTER, T.; SAUER, R. Temperature-dependent lifetime distribution of the photoluminescence s-band in porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 8, p. 4167-4170, 1994.
- 140 VENTURA, P. J.; DOCARMO, M. C.; O'DONNELL, K. P. Excitation dynamics of luminescence from porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 1, p. 323-326, 1995.
- 141 VIAL, J. C.; BSIESY, A.; GASPARD, F.; HERINO, R.; LIGEON, M.; MULLER, F.; ROMESTAIN, R.; MACFARLANE, R. M. Mechanisms of visible-light emission from electrooxidized porous silicon. **Physical Review B**, v. 45, n. 24, p. 14171-14176, 1992.
- 142 SUEMOTO, T.; TANAKA, K.; NAKAJIMA, A. Interpretation of the temperature-dependence of the luminescence intensity, lifetime, and decay profiles in porous Si. **Physical Review B**, v. 49, n. 16, p. 11005-11009, 1994.
- 143 DUNN, K.; DERR, J.; JOHNSTON, T.; CHAKER, M.; ROSEI, F. Multiexponential photoluminescence decay of blinking nanocrystal ensembles. **Physical Review B**, v. 80, n. 3, 2009.
- 144 WEN, X.; DAO, L. V.; HANNAFORD, P. Temperature dependence of photoluminescence in silicon quantum dots. **Journal of Physics D: applied physics**, v. 40, n. 12, p. 3573-3578, 2007.
- 145 IACONA, F. Formation and evolution of luminescent Si nanoclusters produced by thermal annealing of SiO_x films. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 7, p. 3723-3723, 2004.
- 146 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. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 20, p. 2577-2579, 1998.

147 KOBITSKI, A.; ZHURAVLEV, K.; WAGNER, H.; ZAHN, D. Self-trapped exciton recombination in silicon nanocrystals. **Physical Review B**, v. 63, n. 11, p. 1-5, 2001.

148 IRRERA, A.; PACIFICI, D.; MIRITELLO, M.; FRANZO, G.; PRIOLO, F.; IACONA, F.; SANFILIPPO, D.G.; FALLICA, P. G. Excitation and de-excitation properties of silicon quantum dots under electrical pumping. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 10, p. 1866-1866, 2002.

149 VAN DAO, L.; WEN, X.; DO, M. T. T.; HANNAFORD, P.; CHO, E.-C.; CHO, Y. H. HUANG, Y. Time-resolved and time-integrated photoluminescence analysis of state filling and quantum confinement of silicon quantum dots. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 1, p. 013501-013501, 2005.

150 BERBERAN-SANTOS, M. N.; BODUNOV, E. N. VALEUR, B. Mathematical functions for the analysis of luminescence decays with underlying distributions 1. Kohlrausch decay function (stretched exponential). **Chemical Physics**, v. 315, n. 1-2, p. 171-182, 2005.

151 BERBERAN-SANTOS, M.; BODUNOV, E. N.; VALEUR, B. History of the Kohlrausch (stretched exponential) function: pioneering work in luminescence. **Annalen der Physik**, v. 17, n. 7, p. 460-461, 2008.

152 KOHLRAUSCH, R. Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche. **Annalen der Physik und Chemie**, v. 167, n. 2, p. 179-214, 1854.

153 KOHLRAUSCH, R. Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche. **Annalen der Physik und Chemie**, v. 167, n. 1, p. 56-82, 1854.

154 WERNER, A. Quantitative measurements on the photoresponse and decay of separated phosphorescence bands. **Annalen der Physik**, v. 24, n. 11, p. 164-190, 1907.

155 TROJANEK, F.; NEUDERT, K.; BITTNER, M.; MALY, P. Picosecond photoluminescence and transient absorption in silicon nanocrystals. **Physical Review B**, v. 72, n. 7, p. 075365-075365, 2005.

156 LINNROS, J.; GALECKAS, A.; LALIC, N.; GRIVICKAS, V. Time-resolved photoluminescence characterization of nm-sized silicon crystallites in SiO₂. **Thin Solid Films**, v. 297, n. 1-2, p. 167-170, 1997.

157 CHEN, X.; HENDERSON, B.; O'DONNELL, K. P. Luminescence decay in disordered low-dimensional semiconductors. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 21, p. 2672-2674, 1992.

158 MIHALCESCU, I.; VIAL, J. C.; ROMESTAIN, R. Absence of carrier hopping in porous silicon. **Physical Review Letters**, v. 80, n. 15, p. 3392-3395, 1998.

159 MIHALCESCU, I.; VIAL, J. C.; ROMESTAIN, R. Carrier localization in porous silicon investigated by time-resolved luminescence analysis. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 4, p. 2404-2411, 1996.

160 BONAFOS, C.; COLOMBEAU, B.; ALTIBELLI, A.; CARRADA, M.; ASSAYAG, G. B.; GARRIDO, B.; LOPEZ, M.; PEREZ-RODRIGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; CLAVERIE, A. Kinetic study of group IV nanoparticles ion beam synthesized in SiO₂. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-beam interactions with materials and atoms**, v. 178, p. 17-24, 2001.

161 SMITH, D. J. High resolution transmission electron microscopy. In: YAO, N.; WANG, Z. L. (Ed.). **Handbook of microscopy for nanotechnology**. New York: Springer Science & Business, 2005. p. 731.

162 WILLIAMSON, D. L. Microstructure of amorphous and microcrystalline Si and SiGe alloys using X-rays and neutrons. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 78, n. 1-4, p. 41-84, 2003.

163 VERMA, H. R. Rutherford backscattering spectroscopy. In: **Atomic and nuclear analytical methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and ion-beam spectroscopic techniques**. New York: Springer-Verlag, 2007. p. 375.

164 FAUCHET, P. M.; CAMPBELL, I. H. Raman-spectroscopy of low-dimensional semiconductors. **Crc-Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 14, p. S79-S101, 1988.

165 MA, Z. X.; LIAO, X. B.; KONG, G. L.; CHU, J. H. Microstructure of SiO_x: H films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Chinese Physics**, v. 9, n. 4, p. 309-312, 2000.

166 BERMEJO, D.; CARDONA, M. Raman-scattering in pure and hydrogenated amorphous-germanium and silicon. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 32, n. 1-3, p. 405-419, 1979.

167 ADU, K. W.; GUTIERREZ, H. R.; KIM, U. J.; SUMANASEKERA, G. U.; EKLUND, P. C. Confined phonons in Si nanowires. **Nano Letters**, v. 5, n. 3, p. 409-414, 2005.

168 SMIT, C.; VAN SWAAIJ, R. A. C. M. M.; DONKER, H.; PETIT, A. M. H. N.; KESSELS, W. M. M.; VAN DE SANDEN, M. C. M. Determining the material structure of

microcrystalline silicon from Raman spectra. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 5, p. 3582-3588, 2003.

169 MA, Z.; LIAO, X.; KONG, G.; CHU, J. Absorption spectra of nanocrystalline silicon embedded in SiO₂ matrix. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 13, p. 185718-185759, 1999.

170 SZE, S. M. **Physics of semiconductor devices**: New York:Wiley, 1981.

171 BEARD, M. C.; KNUTSEN, K. P.; YU, P. R.; LUTHER, J. M.; SONG, Q.; METZGER, W. K.; ELLINGSON, R. J.; NOZIK, A. J. Multiple exciton generation in colloidal silicon nanocrystals. **Nano Letters**, v. 7, n. 8, p. 2506-2512, 2007.

172 MANGOLINI, L.; THIMSEN, E.; KORTSHAGEN, U. High-yield plasma synthesis of uminescent silicon nanocrystals. **Nano Letters**, v. 5, n. 4, p. 655-659, 2005.

173 VON BEHREN, J.; VAN BUUREN, T.; ZACHARIAS, M.; CHIMOWITZ, E. H.; FAUCHET, P. M. Quantum confinement in nanoscale silicon: The correlation of size with bandgap and luminescence. **Solid State Communications**, v. 105, n. 5, p. 317-322, 1998.

174 ALI, A. M. Optical properties of nanocrystalline silicon films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Optical Materials**, v. 30, n. 2, p. 238-243, 2007.

175 BELYAKOV, V. A. Silicon nanocrystals: fundamental theory and implications for stimulated emission. **Advances in Optical Technologies**, v. 2008, p. 1-33, 2008.

176 VASILIEV, I.; OGUT, S.; CHELIKOWSKY, J. R. First-principles density-functional calculations for optical spectra of clusters and nanocrystals. **Physical Review B**, v. 65, n. 11, p. 115416-1, 2002.

177 VALENTA, J.; JUHASZ, R.; LINNROS, J. Photoluminescence spectroscopy of single silicon quantum dots. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 6, p. 1070-1072, 2002.

178 SYCHUGOV, I.; JUHASZ, R.; VALENTA, J.; LINNROS, J. Narrow luminescence linewidth of a silicon quantum dot. **Physical Review Letters**, v. 94, n. 8, p. 087405-087401, 2005.

179 COMEDI, D.; ZALLOUM, O. H. Y.; IRVING, E. A.; WOJCIK, J.; MASCHER, P. H-induced effects in luminescent silicon nanostructures obtained from plasma enhanced

chemical vapor deposition grown $\text{Si}_y\text{O}_{1-y}\text{H}$ ($y > 1/3$) thin films annealed in (Ar+5%H₂). **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 24, n. 3, p. 817-820, 2006.

180 ZHIGUNOV, D. M.; SEMINOGOV, V. N.; TIMOSHENKO, V. Y.; SOKOLOV, V. I.; GLEBOV, V. N.; MALYUTIN, A. M.; MASLOVA, N. E.; SHALYGINA, O. A.; DYAKOV, S. A.; AKHMANOV, A. S.; PANCHENKO, V. Y.; KASHKAROV, P. K. Effect of thermal annealing on structure and photoluminescence properties of silicon-rich silicon oxides. **Physica E-low-dimensional systems & nanostructures**, v. 41, n. 6, p. 1006-1009, 2009.

181 RINNERT, H.; VERGNAT, M.; BURNEAU, A. Evidence of light-emitting amorphous silicon clusters confined in a silicon oxide matrix. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 1, p. 237-237, 2001.

182 CHEYLAN, S.; ELLIMAN, R. G. Effect of hydrogen on the photoluminescence of Si nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 9, p. 1225-1227, 2001.

183 CHEYLAN, S.; ELLIMAN, R. G. Effect of particle size on the photoluminescence from hydrogen passivated Si nanocrystals in SiO₂. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 13, p. 1912-1914, 2001.

184 KOMODA, T.; KELLY, J. P.; GWILLIAM, R. M.; HEMMENT, P. L. F.; SEALY, B. J. Effect of the gas ambient on the intensity of the visible photoluminescence from Si microcrystallites in a SiO₂ matrix formed by ion implantation. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-beam interactions with materials and atoms**, v. 112, n. 1-4, p. 219-222, 1996.

185 LOPEZ, M.; GARRIDO, B.; GARCIA, C.; PELLEGRINO, P.; PEREZ-RODRIGUEZ, 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, n. 9, p. 1637-1639, 2002.

186 WILKINSON, A. R.; ELLIMAN, R. G. Passivation of Si nanocrystals in SiO₂: atomic versus molecular hydrogen. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 26, p. 5512-5514, 2003.

187 WITHROW, S. P.; WHITE, C. W.; MELDRUM, A.; BUDAI, J. D.; HEMBREE, D. M.; BARBOUR, J. C. Effects of hydrogen in the annealing environment on photoluminescence from Si nanoparticles in SiO₂. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 1, p. 396-401, 1999.

188 PI, X. D.; ZALLOUM, O. H. Y.; ROSCHUK, T.; WOJCIK, J.; KNIGHTS, A. P.; MASCHER, P.; SIMPSON, P. J. Light emission from Si nanoclusters formed at low temperatures. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 10, p. 103111-1 - 103111-3, 2006.

189 ALLAN, G.; DELERUE, C. Energy transfer between semiconductor nanocrystals: validity of Forster's theory. **Physical Review B**, v. 75, n. 19, p. 195311-1-195311-8, 2007.

190 DALDOSSO, N.; LUPPI, M.; OSSICINI, S.; DEGOLI, E.; MAGRI, R.; DALBA, G.; FORNASINI, P.; GRISENTI, R.; ROCCA, F.; PAVESI, L.; BONINELLI, S.; PRIOLO, F.; SPINELLA, C.; IACONA, F. Role of the interface region on the optoelectronic properties of silicon nanocrystals embedded in SiO₂. **Physical Review B**, v. 68, n. 8, p. 085327-1- 085327-8, 2003.

191 TERNON, C.; DUFOUR, C.; GOURBILLEAU, F.; RIZK, R. Roles of interfaces in nanostructured silicon luminescence. **European Physical Journal B**, v. 41, n. 3, p. 325-332, 2004.

192 LEDOUX, G.; GONG, J.; HUISKEN, F.; GUILLOIS, O.; REYNAUD, C. Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 25, p. 4834-4836, 2002.

193 TAKAGI, H.; OGAWA, H.; YAMAZAKI, Y.; ISHIZAKI, A.; NAKAGIRI, T. Quantum Size Effects on Photoluminescence in Ultrafine Si Particles. **Applied Physics Letters**, v. 56, n. 24, p. 2379-2380, 1990.

194 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. **Physical Review Letters**, v. 72, n. 16, p. 2648-2651, 1994.

195 KANEMITSU, Y.; OKAMOTO, S.; OTOBE, M.; ODA, S. Photoluminescence mechanism in surface-oxidized silicon nanocrystals. **Physical Review B**, v. 55, n. 12, p. R7375-R7378, 1997.

196 FERNANDEZ, B. G.; LOPEZ, M.; GARCIA, C.; PEREZ-RODRIGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; BONAFOS, C.; CARRADA, M.; CLAVERIE, A. Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO₂. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 2, p. 798-807, 2002.

197 WONG, G. K.; WONG, H.; FILIP, V. Photoluminescence of silicon nanocrystals embedded in silicon oxide. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, n. 2, p. 1272-1276, 2009.

198 BELOMOIN, G.; THERRIEN, J.; SMITH, A.; RAO, S.; TWESTEN, R.; CHAIEB, S.; NAYFEH, M. H.; WAGNER, L.; MITAS, L. Observation of a magic discrete family of ultrabright Si nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 5, p. 841-843, 2002.

199 DELERUE, C.; ALLAN, G.; LANNOO, M. Optical band gap of Si nanoclusters. **Journal of Luminescence**, v. 80, n. 1-4, p. 65-73, 1998.

200 KLIMOV, V. I.; SCHWARZ, C. J.; MCBRANCH, D. W.; WHITE, C. W. Initial carrier relaxation dynamics in ion-implanted Si nanocrystals: femtosecond transient absorption study. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 18, p. 2603-2605, 1998.

201 LOCKWOOD, D. J.; AERS, G. C.; ALLARD, L. B.; BRYSKIEWICZ, B.; CHARBONNEAU, S.; HOUGHTON, D. C.; MCCAFFREY, J. P.; WANG, A. Optical-properties of porous silicon. **Canadian Journal of Physics**, v. 70, n. 10-11, p. 1184-1193, 1992.

202 LOCKWOOD, D. J.; AERS, G. C.; ALLARD, L. B.; BRYSKIEWICZ, B.; CHARBONNEAU, S.; HOULTON, A.; WANG, A. In: LEBURTON, J. P.; PASCUAL, J. TORRES, C. M. S. (Eds.). **Phonons in semiconductor nanostructures**. Kluwer, Dordrecht: Kluwer Academic, 1993. p. 509.

203 ZHENG, X. L.; WANG, W.; CHEN, H. C. Anomalous temperature dependencies of photoluminescence for visible-light-emitting porous Si. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 8, p. 986-986, 1992.

204 PAN, W.; DUNN, R.; CARROLL, M.; BANKS, J.; BREWER, L. Photoluminescence in silicon rich oxide thin films under different thermal treatments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 10-11, p. 975-977, 2008.

205 RIGHINI, M.; GNOLI, A.; RAZZARI, L.; SERINCAN, U.; TURAN, R. Evaluation of the radiative recombination mechanism in si nanocrystals embedded in silica matrix. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 2, p. 823-827, 2008.

206 WANG, J.; RIGHINI, M.; GNOLI, A.; FOSS, S.; FINSTAD, T.; SERINCAN, U.; TURAN, R. Thermal activation energy of crystal and amorphous nano-silicon in SiO₂ matrix. **Solid State Communications**, v. 147, n. 11-12, p. 461-464, 2008.

207 RINNERT, H.; JAMBOIS, O.; VERGNAT, M. Photoluminescence properties of size-controlled silicon nanocrystals at low temperatures. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 2, p. 023501-023501, 2009.

208 DUONG, P. H.; LAVALLARD, P.; OLIVER, A.; ITOH, T. Temperature dependence of photoluminescence from localized states of silicon nanocrystals in silicon-implanted quartz. **Physica Status Solidi C**, v. 1274, n. 4, p. 1271-1274, 2003.

209 PRIOLO, F.; FRANZO, G.; PACIFICI, D.; VINCIGUERRA, V.; IACONA, F.; IRRERA, A. Role of the energy transfer in the optical properties of undoped and Er-doped interacting Si nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 1, p. 264-272, 2001.

210 AGARWAL, V.; SEHRAWAT, K.; MATHUR, P. C.; MEHRA, R. M. Analysis of the shape of PL spectra and its temperature dependence in self-supporting porous silicon. **Physica Status Solidi A - applied research**, v. 182, n. 1, p. 385-388, 2000.

211 KAPOOR, M.; SINGH, V. A.; JOHRI, G. K. Origin of the anomalous temperature dependence of luminescence in semiconductor nanocrystallites. **Physical Review B**, v. 61, n. 3, p. 1941-1945, 2000.

212 AMANS, D.; GUILLOIS, O.; LEDOUX, G.; PORTERAT, D.; REYNAUD, C. Influence of light intensity on the photoluminescence of silicon nanostructures. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 8, p. 5334-5340, 2002.

213 MIHALCESCU, I.; VIAL, J. C.; BSIESY, A.; MULLER, F.; ROMESTAIN, R.; MARTIN, E.; DELERUE, C.; LANNOO, M.; ALLAN, G. Saturation and voltage quenching of porous-silicon luminescence and the importance of the auger effect. **Physical Review B**, v. 51, n. 24, p. 17605-17613, 1995.

214 DIENER, J.; KOVALEV, D.; POLISSKI, G.; HECKLER, H.; KOCH, F. The recombination statistics of excitons in silicon nanocrystals. **Physica Status Solidi B-basic research**, v. 214, n. 1, p. R13-R14, 1999.

215 STREET, R. A. Luminescence and recombination in hydrogenated amorphous-silicon. **Advances in Physics**, v. 30, n. 5, p. 593-676, 1981.

216 ANTHONY, R.; KORTSHAGEN, U. Photoluminescence quantum yields of amorphous and crystalline silicon nanoparticles. **Physical Review B**, v. 80, n. 11, p. 1-6, 2009.

217 JURBERGS, D.; ROGOJINA, E.; MANGOLINI, L.; KORTSHAGEN, U. Silicon nanocrystals with ensemble quantum yields exceeding 60%. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 23, p. 233116-233111, 2006.

- 218 VIAL, J. C.; HERINO, R.; BILLAT, S.; BSIESY, A.; GASPARD, F.; LIGEON, M.; MIHALCESCU, I.; MULLER, F.; ROMESTAIN, R. Visible-light emission from silicon - a quantum effect in highly porous materials. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 39, n. 4, p. 563-569, 1992.
- 219 BORRERO-GONZÁLEZ, L. J.; NUNES, L. A. O.; ANDREETA, M. R. B.; WOJCIK, J.; MASCHER, P.; PUSEP, Y. A.; COMEDI, D.; GUIMARÃES, F. E. G. The role of quantum confinement and crystalline structure on excitonic lifetimes in silicon nanoclusters. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 01, p. 013105-013105, 2010.
- 220 STREET, R. A. **Hydrogenated amorphous silicon**: Cambridge: University Press, UK, 1991.
- 221 IRRERA, A.; IACONA, F.; CRUPI, I.; PRESTI, C. D.; FRANZO, G.; BONGIORNO, C.; SANFILIPPO, D.; DI STEFANO, G.; PIANA, A.; FALLICA, P. G.; CANINO, A.; PRIOLO, F. Electroluminescence and transport properties in amorphous silicon nanostructures. **Nanotechnology**, v. 17, n. 5, p. 1428-1436, 2006.
- 222 VENTURA, P. J.; DO CARMO, M. C.; O'DONNELL, K. P. Excitation dynamics of luminescence from porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 1, p. 323-323, 1995.
- 223 CALCOTT, P. D. J.; NASH, K. J.; CANHAM, L. T.; KANE, M. J.; BRUMHEAD, D. Spectroscopic identification of the luminescence mechanism of highly porous silicon. **Journal of Luminescence**, v. 57, n. 1-6, p. 257-269, 1993.
- 224 EFROS, A. L.; ROSEN, M.; KUNO, M.; NIRMAL, M.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: dark and bright exciton states. **Physical Review B**, v. 54, n. 7, p. 4843-4856, 1996.
- 225 TAKAGAHARA, T. Effects of dielectric confinement and electron-hole exchange interaction on excitonic states in semiconductor quantum dots. **Physical Review B**, v. 47, n. 8, p. 4569-4585, 1993.
- 226 BÁNYAI, L.; KOCH, S. W. **Semiconductor quantum dots**. Singapore: World Scientific, 1993. 244 p.
- 227 YARIV, A. **Quantum electronics**. New York: Wiley-Interscience, 1989. 676 p.

228 MEIER, C.; LUTTJOHANN, S.; OFFER, M.; WIGGERS, H.; LORKE, A. Silicon Nanoparticles: Excitonic Fine Structure and Oscillator Strength. In: HAUG, R. (Ed). **Advances in Solid State Physics**. Berlin: Springer-Verlag, 2009. v.48, p. 79-90.

229 ESTES, M. J.; MODDEL, G. Luminescence from amorphous silicon nanostructures. **Physical Review B**, v. 54, n. 20, p. 14633-14642, 1996.

230 ESTES, M. J.; MODDEL, G. A model of size-dependent photoluminescence in amorphous silicon nanostructures: Comparison with observations of porous silicon. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 13, p. 1814-1816, 1996.

231 OOKUBO, N.; HAMADA, N.; SAWADA, S. On the dependence of photoluminescence lifetime on emission energy in porous silicon at various temperatures. **Solid State Communications**, v. 92, n. 4, p. 369-373, 1994.