

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Nanocristais de Silício e Nanofios de Óxido de Zinco com Érbio

Danilo Mustafa

Orientador: Prof. Dr. Leandro R. Tessler

Este exemplar corresponde à redação final da tese de doutorado defendida pelo aluno Danilo Mustafa e aprovada pela comissão julgadora. 13/02/2009



Tese apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp para a obtenção do título de Doutor em Física.

Campinas, fevereiro de 2009

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW – UNICAMP**

M978n Mustafa, Danilo
Nanocristais de silício e nanofios de óxido de zinco com érbio / Danilo Mustafa. – Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Leandro Russovski Tessler.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Silício. 2. Érbio. 3. Nanocristais.
4. Fotoluminescência. 5. Raman, Espectroscopia de.
I. Tessler, Leandro Russovski. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”.
III. Título.

- **Título em inglês:** Silicon nanocrystals and zinc oxide nanowires with erbium
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Silicon
 - 2. Erbium
 - 3. Nanocrystals
 - 4. Fotoluminescence
 - 5. Raman spectroscopy
- **Área de concentração:** Física da matéria condensada
- **Titulação:** Doutor em ciências
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Leandro Russovski Tessler
 - Prof. Antonio Ricardo Zanatta
 - Prof. Carlos Lenz César
 - Prof. Francisco das Chagas Marques
 - Prof. Lucy Vitoria Credidio Assali
- **Data da defesa:** 13.02.2009
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **DANILO MUSTAFA - RA 002907**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 13/02/2009.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler – DFA/IFGW/UNICAMP
(Orientador do Candidato)

Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta – IFSC/USP

Prof. Dr. Carlos Lenz César - DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques - DFA/UNICAMP

Profa. Dra. Lucy Vitoria Credidio Assali - IF/USP

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Leandro R. Tessler pela oportunidade de trabalho e orientação durante o projeto.

Gostaria de agradecer os professores que direta e indiretamente fizeram parte deste trabalho: Jeff L. Coffey da Texas Christian University, Hosrt Strunk do Institute of Microcharacterisation da Universität Erlangen-Nuremberg, Manfredo H. Tabacniks do Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) – USP, Ricardo Zanatta do Instituto de física de São Carlos-USP.

Aos amigos que estiveram presente nos momentos de dificuldades e alegrias: José Roberto Mialichi (companheiro do dia a dia e “*bien elegido*” parceiro de viagens), Daniel Biggemann, Fernando Rossi Torres (fefo), Ariathemis Moreno Bizuti, Tiago Almeida (grande amigo), Rodrigo (piada), Rinaldo (big), Luana Caron, David Figueira.

Finalmente a toda a minha família pela torcida, pelo amor e por me ensinar as lições mais importantes: minha mãe Elisabete (mulher forte e literalmente responsável por eu estar aqui), minha irmã Erica (não poderia existir pessoa mais generosa e gastona), minha sobrinha Ana Carolina (ser inteligentíssimo e incansável), meus avôs Oswaldo (véio matreiro) e Iva (pessoa de um coração enorme e que deixou muita saudade...), meu pai Dorival, meus tios Ana e Edgar (vulgo Mário), Luiz (Inspiração) e Mara, Paulo e Gi e meus primos Igor (o terror do ônibus), Thais, Ingrid e Isadora e meu cunhado Renato. Apesar do “pouco” tempo que estamos juntos você já é parte da minha vida, obrigado Leticia. AMO MUITO TODOS VOCÊS!!!!

Agradeço ao LNLS (Laboratório Nacional de Luz Sincrotron) pelo suporte técnico e a FAPESP, CNPQ e ao CIAM NSF pelo apoio financeiro.

RESUMO

No presente trabalho apresentamos um estudo da luminescência de érbio em nanocristais de silício (nc-Si) e nanofios de óxido de zinco (nw-ZnO). Os nanocristais de silício com érbio são obtidos através do tratamento térmico de filmes finos amorfos de sub-óxidos de silício (SiO_x) preparados por *rf-sputtering*, variando a concentração de oxigênio e érbio durante o crescimento. O érbio é adicionado aos filmes cobrindo parcialmente a superfície do alvo de silício com pequenos cacos de érbio metálico. Medidas de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) fornecem o tamanho e densidade de nanocristais em cada amostra. Medidas de fotoluminescência (PL) dos nanocristais na temperatura ambiente mostram que o tamanho dos nanocristais varia com a concentração de oxigênio e temperatura de tratamento térmico. A dependência da PL dos nanocristais com a temperatura pode ser entendida considerando a competição entre processos radiativos e não-radiativos. Em amostras com érbio a taxa de recombinação não-radiativa é maior que nas amostras sem érbio. O estudo da PL dos nanocristais e dos íons Er^{3+} mostra que o Er^{3+} funciona como um centro de recombinação não-radiativa para a energia proveniente da recombinação de portadores nos nanocristais. Neste caso, parte da energia gerada nos nanocristais é transferida para os íons Er^{3+} ao invés de ser emitida na forma de fótons. Também é possível observar que a intensidade da PL do Er^{3+} depende da intensidade da PL dos nanocristais e é maior em amostras contendo nanocristais de $\sim 3\text{nm}$ (que emitem em $\sim 1,5\text{eV}$), indicando que a transferência é ressonante (com a excitação $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ do Er^{3+} que corresponde a uma energia de $1,5\text{eV}$).

Os nanofios de ZnO com érbio são preparados por deposição *vapor-liquid-solid* (VLS) e por *electrospinning*. Em amostras preparadas por VLS, o érbio é depositado sobre os nanofios após sua preparação. No *electrospinning* um composto organometálico de érbio é adicionado ao polímero precursor. É observada luminescência de érbio quando as amostras são excitadas com um comprimento de onda ressonante com algum nível mais energético do Er^{3+} . Nanocristais de E_2O_3 são observados por HRTEM na superfície dos nanofios preparados por VLS. Medidas de

EXAFS revelam que a vizinhança do Er nessas amostras é idêntica à do óxido Er_2O_3 , indicando que não ocorreu dopagem substitucional do ZnO.

ABSTRACT

We present a study of erbium luminescence in silicon nanocrystals (nc-Si) and zinc oxide nanowires (nw-ZnO). Silicon nanocrystals are produced by annealing of amorphous sub-oxide thin films (SiO_x) prepared by rf-sputtering varying the oxygen and erbium concentration during growth. Erbium is added by partially covering the silicon target surface with small pieces of metallic erbium. Raman spectroscopy and HRTEM measurements reveal the size and density of nanocrystals in each sample. Photoluminescence (PL) measurements at room temperature show that the nanocrystal size changes with oxygen concentration and annealing temperature. The PL dependence on the temperature can be understood considering a competition between radiative and non-radiative processes. In samples with erbium the non-radiative recombination rate is higher than in samples without erbium. The study of the nanocrystal and Er^{3+} PL show that Er^{3+} behaves as non-radiative recombination centers for excited carriers in the nanocrystals. Part of the energy from the nanocrystals is transferred to Er^{3+} instead of being emitted as light. The Er^{3+} PL intensity depends on the nanocrystal PL intensity and is higher in samples containing nanocrystals $\sim 3\text{nm}$ (which emit at $\sim 1.5\text{eV}$), indicating that the energy transfer is resonant (with the $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ Er^{3+} excitation at $\sim 1.5\text{eV}$)

ZnO nanowires were prepared by vapor-liquid-solid (VLS) deposition and by electrospinning. In the VLS method erbium is deposited on the nanowires after growth. In the electrospinning method a metallorganic compound is added to the polymer precursor. Erbium PL is observed when the samples are excited by one of the Er^{3+} higher transitions. Er_2O_3 nano-crystals are observed by HRTEM on the surface of the nanowires prepared by VLS. EXAFS measurements in these samples show that the Er neighborhood is identical to that of Er_2O_3 indicating that there was no substitutional doping of ZnO.

SUMÁRIO

<u>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</u>	<u>1</u>
<u>CAPÍTULO 2 – CONCEITOS TEÓRICOS</u>	<u>4</u>
2.1 – SEMICONDUTORES AMORFOS	4
2.1.1 – PROPRIEDADES ELETRÔNICAS	5
2.1.2 – O GAP NOS SEMICONDUTORES AMORFOS	8
2.2 – TRANSIÇÕES ATÔMICAS NOS ÍONS DE Er⁺³	9
2.3 – DINÂMICA DE FORMAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE SILÍCIO	11
2.4 – PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS NANOCRISTAIS DE SILÍCIO	13
2.5 – MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA PARA OS ÍONS DE ÉRBIO EM SILÍCIO	16
2.5.1 – MATRIZES DE SILÍCIO AMORFO	16
2.5.2 – MATRIZES CONTENDO NANOCRISTAIS DE SILÍCIO	19
2.6 – DEPENDÊNCIA DA PL COM A TEMPERATURA	21
2.7 – VARIAÇÃO DO GAP COM A TEMPERATURA	23
<u>CAPÍTULO 3 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS</u>	<u>25</u>
3.1 – RF-SPUTTERING	25
3.1.1 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SiO _x	27
3.1.2 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SiO _x DOPADAS COM ÉRBIO	28
3.2 – TRATAMENTO TÉRMICO DOS FILMES DE SiO_x	28
3.3 – VAPOR-LIQUID-SOLID (VLS)	29
3.4 – ELECTROSPINNING	32
<u>CAPÍTULO 4 – TÉCNICAS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DE NANOESTRUTURAS</u>	<u>36</u>
4.1 – ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA	36
4.2 – RETRO-ESPALHAMENTO RUTHERFORD – RBS	38
4.3 – FOTOLUMINESCÊNCIA	41

4.4 – ESPECTROSCOPIA RAMAN	43
4.5 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – SEM	49
4.6 – ANÁLISE DE RAIO-X – ENERGY DISPERSIVE X-RAY ANALYSIS (EDX)	50
4.7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO - TEM	51
4.8 – PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA HRTEM	53
4.8.1 – NANOCRISTAIS DE SILÍCIO	53
4.8.2 – NANOFIOS DE ZnO	55
4.9 – EXTENDED X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE – EXAFS	56
<u>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	<u>60</u>
5.1 – NANOCRISTAIS DE SILÍCIO	60
5.1.1 – COMPOSIÇÃO E PARÂMETROS ÓPTICOS DAS AMOSTRAS	60
5.1.2 – FORMAÇÃO DOS NANOCRISTAIS	64
5.1.3 – NANOCRISTAIS DE SILÍCIO COM ÉRBIO	67
5.1.4 – HRTEM DOS NANOCRISTAIS DE SILÍCIO	69
5.1.5 – ESPECTROSCOPIA RAMAN DOS NANOCRISTAIS DE SILÍCIO	74
5.1.6 – FOTOLUMINESCÊNCIA DOS NANOCRISTAIS DE SILÍCIO	79
5.1.7 – FOTOLUMINESCÊNCIA DOS ÍONS DE ÉRBIO	85
5.2 – NANOFIOS DE ZnO PREPARADOS POR VLS	93
5.2.1 – SEM E HRTEM DOS NANOFIOS DE ZnO	93
5.2.2 – FOTOLUMINESCÊNCIA DOS NANOFIOS DE ZnO COM ÉRBIO	98
5.2.3 – EXAFS DOS NANOFIOS DE ZnO COM Er	101
5.3 – NANOFIBRAS DE ZnO PREPARADAS POR ELECTROSPINNING	102
5.3.1 – SEM DAS NANOFIBRAS DE ZnO	102
5.3.2 – FOTOLUMINESCÊNCIA DAS NANOFIBRAS DE ZnO COM ÉRBIO	104
5.3.3 – EXAFS DAS NANOFIBRAS DE ZnO COM Er	105
<u>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES</u>	<u>107</u>
<u>APÊNDICE – A.1 - ÍNDICES DE MILLER</u>	<u>110</u>
<u>REFERÊNCIAS</u>	<u>112</u>

CAPÍTULO 1

Introdução

A tecnologia do silício revolucionou a sociedade contemporânea. O rápido desenvolvimento de dispositivos semicondutores baseados em silício, sua miniaturização e integração em larga escala possibilitou a banalização das telecomunicações. A tecnologia eletrônica baseada em tubos de vácuo deu lugar aos dispositivos no estado sólido em um período muito curto. Atualmente a miniaturização começa a atingir os limites tecnológicos, já sendo comercializados circuitos com dispositivos de escala nanométrica. Ao mesmo tempo, a demanda por maior velocidade de processamento e por maior fluxo de transmissão de dados levou ao desenvolvimento de tecnologias ópticas. A maior parte da informação digital que viaja pelo mundo hoje o faz na forma de sinais de luz dentro de fibras ópticas. Estuda-se o desenvolvimento de processadores de sinal ópticos. O gargalo mais frágil dessa nova tecnologia é justamente sua interface com os dispositivos eletrônicos de silício. Devido a seu gap indireto (1,14eV), o desempenho do silício como emissor de luz à temperatura ambiente é muito ruim, e atualmente é necessária a integração de dispositivos baseados em semicondutores III-V para uma boa interface entre os dispositivos convencionais eletrônicos e os que utilizam meios ópticos no transporte de informação (fotônicos). Existem, no entanto algumas possibilidades que vêm sendo exploradas.

Pesquisas em confinamento quântico^{1,2} de portadores em nanoestruturas baseadas em silício incluindo silício poroso³, nanoclusters^{4,5} e pontos quânticos⁶ formam a grande área do trabalho em emissores de luz em Si. A maior parte deste trabalho foi estimulada pela descoberta de emissão de luz a temperatura ambiente em silício poroso em 1990⁷.

Após 1990, o uso de efeitos quânticos de tamanho para obter luminescência do silício vem sendo explorados intensamente⁸. É possível obter luminescência no visível

e no infravermelho das nanoestruturas de Si, ainda que os mecanismos de luminescência envolvidos continuem controversos⁹.

Os íons trivalentes dos elementos das terras raras apresentam propriedades muito interessantes quando diluídos em matrizes sólidas isolantes. Suas ligações químicas envolvem os elétrons das camadas 5p e 6s, enquanto a camada 4f, incompleta, apresenta transições internas características que são proibidas por dipolo elétrico no íon livre. No entanto, quando as funções de onda dos estados 4f são misturadas com funções de onda de paridade oposta as transições passam a ser parcialmente permitidas. Isso ocorre sempre que os íons ocupam sítios não-centrossimétricos da rede¹⁰. Em semicondutores, o Érbio trivalente (Er^{3+}) é o íon das terras raras mais estudado devido à emissão que apresenta a 1,54 μm , comprimento de onda mais utilizado em comunicações ópticas^{11,12}.

Infelizmente, a seção de choque óptica para as transições internas 4f do Er^{3+} quando o íon é excitado diretamente é pequena (tipicamente da ordem de 10^{-21}cm^2)¹³. Assim, é interessante agregar esse elemento a uma matriz altamente absorvedora e que possa transferir energia eficientemente ao íon. Essa é a razão pela qual se procura integrar esse elemento a matrizes baseadas em silício amorfo¹⁴ e nanopartículas¹⁵.

Atualmente há um importante esforço no mundo inteiro para desenvolver materiais e dispositivos baseados nessas matrizes, bem como entender os mecanismos de luminescência envolvidos^{16,17,18}.

Estudos recentes¹⁹⁻²² mostram que nanopartículas de silício dopadas com Er podem funcionar como uma matriz capaz de transferir energia para os íons de érbio de maneira eficiente. Há indícios de que os nanocristais excitados transferem eficazmente sua energia para os íons Er^{3+} , os quais subseqüentemente perdem esta energia emitindo fótons²³.

Outro importante material largamente estudado é o ZnO ^{24,25}. Com um histórico de aplicações como condutor transparente em células solares²⁶ e dispositivos emissores de luz azul/UV²⁷, na última década numerosos trabalhos foram feitos com o intuito de produzir e aplicar esse material principalmente na forma de fios

unidimensionais. ZnO possui estrutura cristalina hexagonal e gap de $3,37\text{eV}^{28}$. Nanomateriais baseados em ZnO são candidatos promissores para aplicações como dispositivos nanométricos e emissores de luz. Já foi demonstrado que nanofios de ZnO emitem luz laser^{29,30}.

Neste trabalho estudamos a síntese e caracterização de nanopartículas de silício dopados com érbio para entender os mecanismos de transferência de energia dos nanocristais para o Er^{3+} e comparar com os mecanismos envolvendo matrizes amorfas. Também é realizado um estudo preliminar de nanofios de ZnO dopados com érbio.

CAPÍTULO 2

Conceitos Teóricos

2.1 Semicondutores Amorfos

Em um semicondutor cristalino, os átomos apresentam distâncias e ângulos das suas ligações bem definidos. Portanto, a posição relativa entre os átomos se repete de forma ordenada ao longo do cristal. Nesse caso dizemos que esse semicondutor possui ordem de longo alcance. Um semicondutor amorfo tetraédrico apresenta flutuações nos ângulos entre suas ligações. Como consequência, o material perde a ordem espacial no arranjo atômico algumas ligações químicas além da posição dos primeiros vizinhos dos átomos que constituem o material. Apesar de perder a periodicidade, pode-se dizer que esse material apresenta ordem de curto alcance devido à coordenação tetraédrica com a esfera de primeiros vizinhos muito similar ao cristal³¹. A figura 2.1 mostra um exemplo pictórico de uma rede formada por átomos de silício, resultado de um cálculo de dinâmica molecular onde a parte cristalina (inferior) foi resfriada lentamente enquanto a parte amorfa (superior) foi resfriada mais rapidamente que o tempo de relaxação para a formação de cristais³². Os átomos em azul foram coloridos para facilitar a visualização das ligações tetraédricas em meio aos demais.

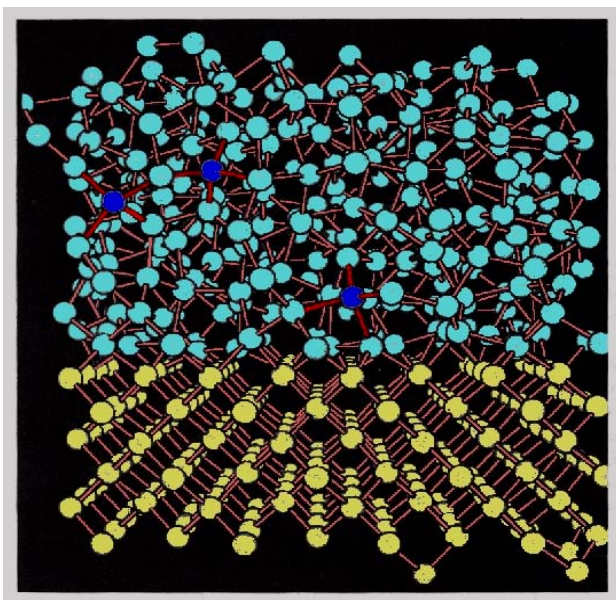


Figura 2.1 - Desenho esquemático resultado de dinâmica molecular onde é visualizada uma estrutura cristalina (inferior) e amorfa (superior) adaptada de [32] por Leandro R. Tessler.

As propriedades eletrônicas dos materiais amorfos variam com as condições de preparação e, portanto o entendimento dos mecanismos de crescimento é essencial para a otimização dessas propriedades.

O método usual de preparação de filmes amorfos de coordenação tetraédrica é através de deposição por plasma. As principais técnicas de deposição de filmes amorfos são: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), Hot Wire Chemical Vapor Deposition (HWCVD) e RF-sputtering.

Devido ao processo de deposição de filmes finos amorfos ocorrer fora do equilíbrio, ou seja, sem a possibilidade dos átomos atingirem seus estados de menor energia, além das mudança dos ângulos de ligação comparados com o material cristalino o filme apresenta uma grande densidade de ligações não completadas (defeitos), denominadas ligações pendentes ou *dangling bonds*.

2.1.1 Propriedades Eletrônicas

A teoria apresentada nesta seção foi baseada no livro Hydrogenated Amorphous Silicon³¹.

Uma das propriedades fundamentais dos semicondutores ou isolantes é a presença da banda de *gap* separando a banda de valência (estados ocupados) da banda de condução (estados não-ocupados). De acordo com a teoria de *Bloch*, o *gap* é consequência da periodicidade da rede cristalina.

As três principais características da estrutura dos semicondutores amorfos são a ordem de curto alcance, a ausência de ordem a longo alcance e os defeitos de coordenação (*dangling bonds*). A preservação da ordem de curto alcance nos semicondutores amorfos tetraédricos resulta em uma estrutura eletrônica parecida com a encontrada no caso cristalino, porem devido à falta de ordem além dos primeiros vizinhos essa estrutura sofre alterações. Enquanto as bandas de valência e condução são formadas por estados estendidos que ocupam todo o semicondutor, as bordas abruptas das bandas do cristal são substituídas por densidades de estados localizados

que avança para dentro do *gap* (estados de cauda), como representado esquematicamente na figura 2.2. Os estados de cauda dentro do *gap*, que são localizados no sentido de sua função de onda estar espacialmente limitada, determinam o transporte eletrônico a temperatura ambiente. Eles são consequência dos desvios nos comprimentos e ângulos das ligações atômicas que causam a ausência de ordem a longo alcance.

Os estados de defeito devidos às *dangling bonds* são mais profundos e controlam as propriedades de aprisionamento e recombinação eletrônica (figura 2.2).

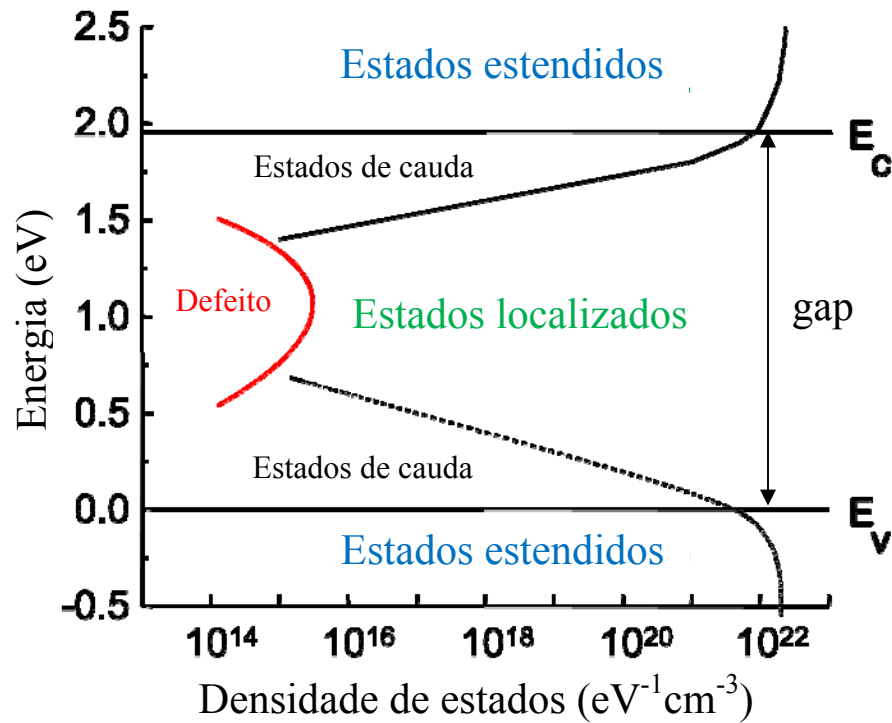


Figura 2.2 – Esquema da densidade de estados em um semiconductor amorfo. Adaptada de [31] por Leandro R. Tessler.

As funções de onda dos estados eletrônicos são soluções da equação de Schrödinger:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Phi + V(\mathbf{r})\Phi = E\Phi \quad (I)$$

Onde E é a energia do elétron $V(r)$ é a energia potencial devido à estrutura atômica. Nos cristais, as soluções para a função de onda podem ser escritas na forma de funções de *Bloch*:

$$\Phi(r) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) U_k(\mathbf{r}) \quad (\text{II})$$

Onde $U_k(\mathbf{r})$ é a periodicidade da rede. A função de onda possui um momento bem definido, $\mathbf{k}$, e estende-se por todo o cristal. As bandas são descritas através da relação de dispersão da energia-momento E- $\mathbf{k}$.

Essa solução para a equação de Schrödinger não se aplica a um semicondutor amorfo devido ao potencial $V(r)$ não ser periódico. O potencial fraco devido à desordem resulta em uma pequena perturbação da função de onda que espalha o elétron de um estado de *Bloch* para outro. Essa função de onda perde fase e coerência a partir de um ou dois espaçamentos atômicos.

O forte espalhamento do elétron causa uma grande incerteza no seu momento:

$$\Delta k = \frac{\hbar}{\Delta x} \approx \frac{\hbar}{a_0} \approx k \quad (\text{III})$$

Onde Δx é o comprimento de espalhamento e a_0 o espaçamento interatômico. A incerteza em k é similar a magnitude k , portanto o momento não é um bom número quântico e não é conservado nas transições eletrônicas.

A não conservação do momento k é uma das consequências mais importante da desordem e afeta muito a descrição dos estados eletrônicos:

- As bandas de energia não são descritas pela relação de dispersão E- $\mathbf{k}$ e sim por uma distribuição de densidades de estado $N(E)$, como representado na figura 2.2.
- A desordem reduz a mobilidade dos portadores devido aos freqüentes espalhamentos.

- Perda de distinção entre o *gap* direto e indireto. Como exemplo, o silício possui *gap* indireto quando cristalino, mas não na fase amorfa.

2.1.2 O Gap nos Semicondutores Amorfo

Uma das conseqüências da diferença na densidade de estados em um semicondutor amorfo comparado com um semicondutor cristalino é a mudança na curva de absorção óptica.

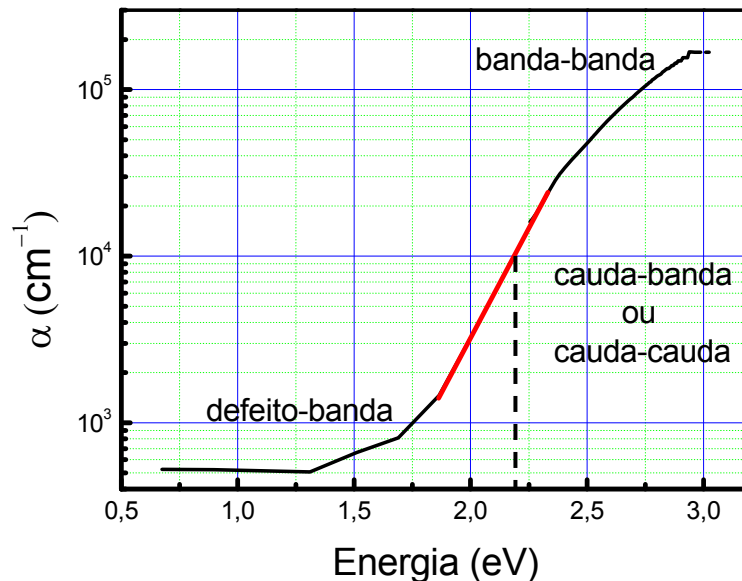


Figura 2.3 – Representação do coeficiente de absorção de um material amorfo em função da energia de radiação. As regiões de transição estão assinaladas. A linha tracejada indica o valor de E_{04} .

A figura 2.3 apresenta o coeficiente de absorção óptico α em função da energia incidente para uma amostra de SiO_x preparada por sputtering (amostra 04h13, ver Capítulo 5). A curva destaca três regiões de transição: *banda-banda* (de maior energia) onde os elétrons são excitados da banda de valência para a de condução. A região intermediária, cujo comportamento é exponencial, é devido às transições *cauda-cauda* (a probabilidade de ocorrer uma transição *cauda-cauda* é muito pequena devido à

baixa probabilidade de existir um estado inicial e final com *overlap* das funções de onda no espaço real) e *cauda-banda*. A de menor energia é a referente à transição *defeito-banda*.

Como a banda proibida nos semicondutores amorfos não é uma região com ausência de estados possíveis, a definição de *gap* para esses materiais difere da adotada para os semicondutores cristalinos. Idealmente pode-se definir um gap de um semicondutor amorfo como sendo a energia que separa as bordas de mobilidade em cada uma das bandas de valência e condução em $T=0$ (mobilidade dos portadores é zero). Essa definição é um tanto arbitrária devido às bordas de mobilidades não serem abruptas, ou seja, devido aos estados de cauda de banda se estender para dentro do gap (figura 2.2). Pode-se considerar como valor de gap para esse tipo de material, a energia de fóton para a qual o coeficiente de absorção vale 10^4cm^{-1} . Essa definição do gap é conhecida como gap E_{04} e apesar de não ser a única forma de definir o gap de um semicondutor amorfo, proporciona uma boa medida da diferença de energia entre as bordas de mobilidade (figura 2.3).

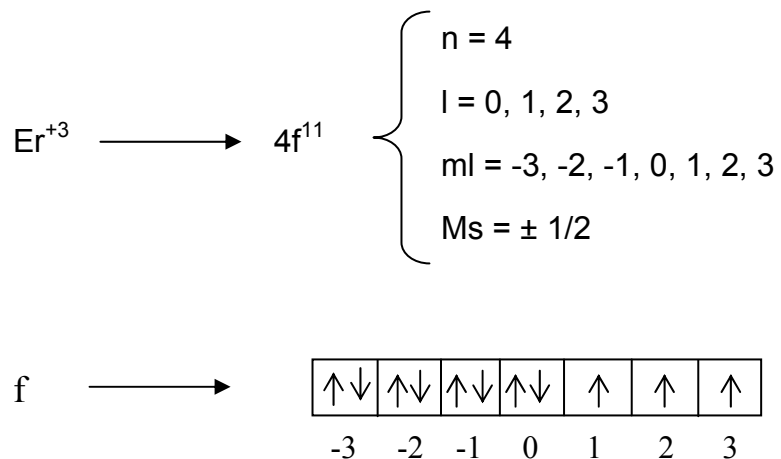
2.2 Transições atômicas nos íons de Er^{+3}

Os elementos das terras raras constituem um subgrupo da coluna 3 da tabela periódica. Os elementos desta coluna caracterizam-se por serem os primeiros que começam a preencher o orbital d, por exemplo, o Escândio (Sc) tem um elétron no orbital 3d, o Ítrio (Y) no 4d, o Lantânio (La) no 5d e o Actínio no 6d. A partir do Lantânio, primeiramente os orbitais internos 4f de menor energia devem ser preenchidos. Como a subcamada f tem sete orbitais com capacidade para dois elétrons cada um (elétrons com *spin up* e *spin down*), são necessários 14 elementos antes de serem ocupados os orbitais 5d. Estes elementos são conhecidos como terras raras ou lantanídeos.

A valência dos íons das terras raras quando em matrizes isolantes é em geral +3. Neste caso, um dos elétrons f é promovido ao orbital 5d convertendo-se em um elétron de valência. Em seu estado de oxidação +3, o íon perde 3 elétrons dos orbitais externos 5d e 6s, assumindo a configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^N 5s^2 5p^6 5d^0 6s^0$, onde N

são os elétrons do orbital f blindados pelos orbitais 5s e 5p. Apesar desses N elétrons não desempenharem um papel fundamental nas propriedades químicas, eles são fundamentais para as propriedades ópticas e magnéticas desses elementos³³.

O Er^{+3} possui 11 elétrons opticamente ativos na subcamada 4f:



O momento angular de *spin* total: $S = 1/2 + 1/2 + 1/2 \rightarrow S = 3/2$.

O momento angular orbital total: $L = 1 + 2 + 3 \rightarrow L = 6$.

Devido ao acoplamento *spin-orbita* teremos os momentos totais J dados por:

$$J = 6 + 3/2 \rightarrow J = 15/2;$$

$$J = 6 + 3/2 - 1 \rightarrow J = 13/2;$$

$$J = 6 + 3/2 - 2 \rightarrow J = 11/2;$$

$$J = 6 + 3/2 - 3 \rightarrow J = 9/2.$$

Portanto, os níveis de energia do Er^{+3} podem ser representados como mostra a figura 2.4.

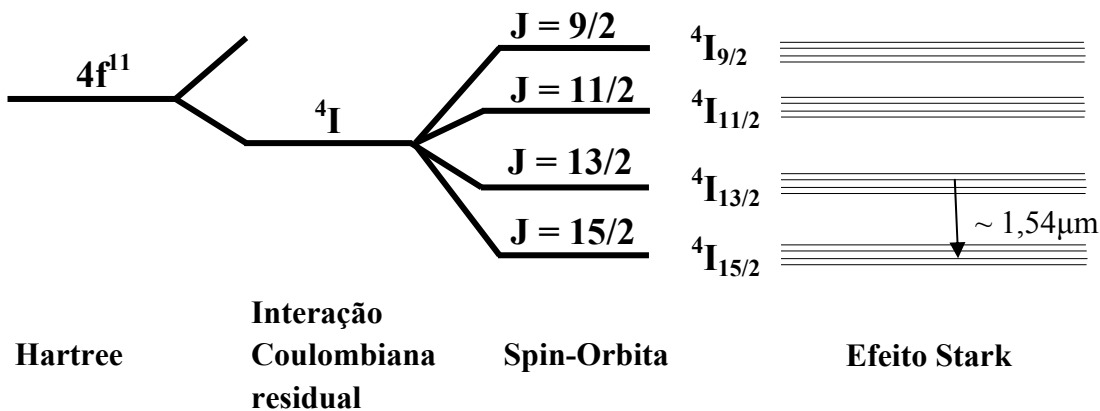


Figura 2.4 – Desenho esquemático dos níveis de energia do Er^{+3} .

Quando o Er encontra-se em uma matriz sólida há o desdobramento dos níveis de energia atômicos $^{2S+1}L_J$ em $2J+1$ níveis devido ao campo eletrostático gerado pelo sólido (figura 2.4). Esses desdobramentos gerados por esse campo fraco é conhecido como efeito *Stark*³⁴.

2.3 Dinâmica de Formação dos Nanocristais de Silício

Nanocristais são cristais na escala nanométrica (10^{-9} metro) que apesar de possuírem as mesmas propriedades estruturais dos cristais macroscópicos (ângulos e distâncias das ligações atômicas) diferem em algumas propriedades eletrônicas e ópticas devido a efeitos de confinamento quântico¹.

Uma forma de obter nanocristais de silício é através do tratamento térmico de filmes finos de sub-óxidos de silício (SiO_x)³⁵. O tratamento térmico dos filmes amorfos de SiO_x causa separação de fase formando os cristais de Si e SiO_2 amorfo.

O processo de formação dos nanocristais de silício através do tratamento térmico de filmes finos de SiO_x preparados por *sputtering* é muito sensível aos parâmetros utilizados durante a deposição dos filmes³⁶. Além da temperatura de

tratamento térmico, a concentração de oxigênio nas amostras é determinante na dinâmica de formação e variação de tamanhos dos cristais³⁷.

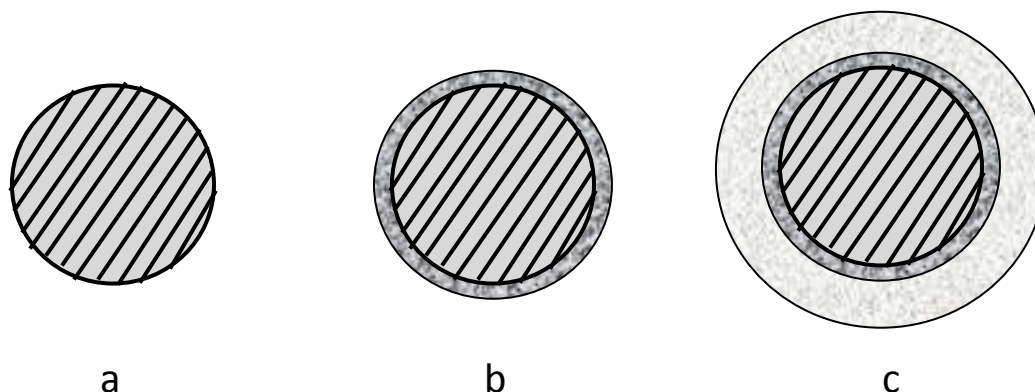


Figura 2.5 - Desenho esquemático de um nanocristal de silício. a) Visão aproximada para um círculo do núcleo formado por silício cristalino. b) Núcleo rodeado por uma camada fina de SiO_x amorfo. c) Camada mais externa de SiO_2 amorfo cercando o núcleo e a camada de SiO_x .

Segundo Kanemitsu³⁸, estruturalmente os nanocristais podem ser pensados como uma região esférica constituída por átomos de silício na forma cristalina, chamada de núcleo (core), como mostrado na figura 2.5a. Ao redor do núcleo encontra-se uma camada pouco espessa de SiO_x amorfo, com $0 < x < 2$, figura 2.5b. Uma característica importante dessa região é a presença de ligações não completadas de silício (*dangling bonds*) que pode gerar stress na superfície dos cristais. Essa estrutura está envolta por uma camada amorfa de SiO_2 como representado esquematicamente na figura 2.5c.

A dinâmica de formação dos cristais é determinada pela competição entre silício e oxigênio na formação do núcleo e ou das camadas amorfas (casca)³⁹. Quando aquecemos o filme de sub-óxido (SiO_x), fornecemos energia aos átomos e como consequência aumentamos a sua amplitude de vibração. Os átomos de silício que não estão na configuração de menor energia livre local podem atingir configurações de menor energia. A menor energia livre possível corresponde à formação de cristais de silício. Quando os átomos de Si estão ligados com mais de um oxigênio devido ao

caráter covalente da ligação a tendência é a formação de SiO_2 estável, que corresponde a um mínimo local da energia livre. Na região intermediária (figura 2.5b), encontram-se os átomos de silício que não conseguiram absorver energia suficiente para alcançar um vizinho silício para formar ou fazer parte de um cristal nem se ligarem a mais de um átomo de oxigênio.

Por outro lado, aumentando a temperatura de tratamento térmico às mudanças na vizinhança dos átomos acontecem com maior frequência, aumentando a probabilidade de os átomos atingirem mais facilmente suas configurações de menor energia. No silício isso causa o aumento do tamanho médio dos cristais.

2.4 Propriedades ópticas dos nanocristais de silício

Segundo o modelo de confinamento quântico¹, quando o tamanho dos cristais diminui a densidade de estados eletrônicos vai perdendo sua natureza contínua tornando-se discreta.

Em materiais semicondutores, quando há absorção de luz pelos elétrons de estados próximos ao limiar da banda de valência, ocorre a excitação desses elétrons para estados na banda de condução. Um elétron excitado deixa um buraco com carga elétrica oposta na banda de valência. Esse buraco é atraído através de força de Coulomb e pode ficar ligado eletricamente ao elétron que o gerou. O resultado da ligação de um elétron na banda de condução com o seu respectivo buraco próximo a banda de valência é chamado de éxciton⁴⁰.

A emissão espontânea de fótons gerada quando os portadores de carga (após serem excitados por uma fonte de luz) passam de um estado mais energético para outro de menor energia é conhecida como fotoluminescência (PL, do inglês *Photoluminescence*). Esse fenômeno é muito útil para a investigação das propriedades ópticas dos materiais, como natureza dos estados de *gap* e processos de recombinação.

A fotoluminescência (PL) de nanocristais foi atribuída inicialmente a efeitos de confinamento quântico⁴¹. Porém, muitos grupos mostraram que quando o tamanho do nanocristal diminui abaixo de 3nm, a energia do gap não aumenta além de 2,1eV^{42,43}. Esta observação não coincide com a teoria de confinamento quântico que prevê uma maior energia de gap para tamanhos abaixo de 2nm (3eV)^{44,45}. Como alternativa para essa aparente contradição, Wolkin et al.⁴⁶ propuseram que nanocristais de silício passivados com oxigênio apresentam estados de defeito gerados pelas ligação Si=O e configuração dos estados eletrônicos (gap) em função do tamanho dos nanocristais como mostra a figura 2.6.

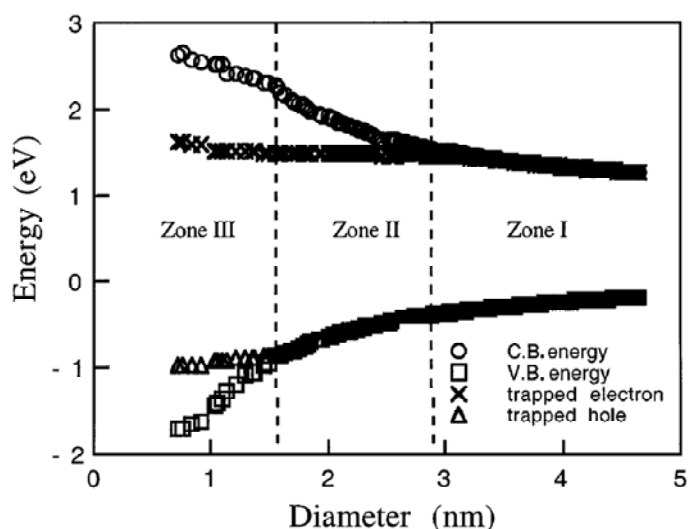


Figura 2.6 - Estados eletrônicos dos nanocristais de silício passivados com oxigênio em função do seu tamanho [46].

Os círculos e quadrados da figura 2.6 representam os estados eletrônicos da banda de condução e valência respectivamente. Os “x” e os triângulos representam os estados de defeito devido à ligação Si=O (armadilhas de aprisionamento de elétrons e buracos respectivamente). Cada zona da figura 2.6 corresponde a um mecanismo predominante de recombinação de portadores diferente. Na Zona I, a recombinação predominante é de éxcitons (gap ~1,5eV para nanocristais de 3nm). Na medida em que o tamanho do nanocristal diminui, a energia do *gap* aumenta. Na Zona II, a

recombinação envolve elétrons aprisionados em ligações Si=O e buracos livres na banda de valência (gap $\sim 2,0\text{eV}$ para nanocristais de 2nm). A energia de emissão aumenta, porém não tão rapidamente quanto esperado pelo modelo de confinamento quântico. Na Zona III a recombinação predominante envolve elétrons e buracos aprisionados em ligações Si=O. Mesmo que o tamanho dos nanocristais diminua e o *gap* aumente, a energia de emissão permanece constante (gap $\sim 2,5\text{eV}$ para nanocristais de 1nm) .

No caso dos nanocristais de silício preparados a partir do tratamento térmico de SiO_x , o confinamento quântico é possível devido à diferença de *gap* entre os materiais do núcleo (*gap* que depende do tamanho dos nanocristais de silício) e da casca (considerando somente a camada de SiO_2 , *gap* $> 8\text{ eV}$).

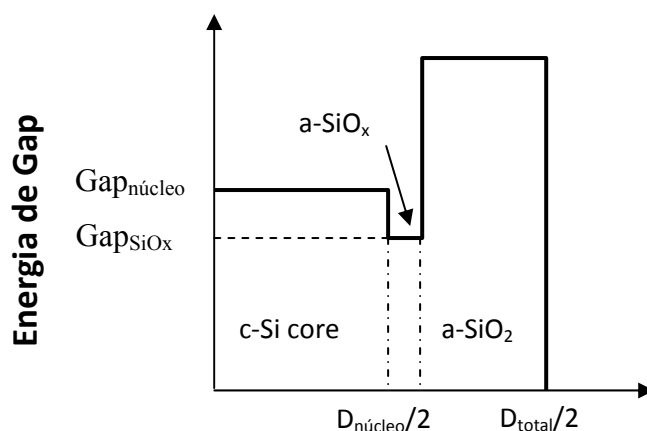


Figura 2.7 - Desenho esquemático da energia de gap das três regiões [38]. $D_{\text{núcleo}}$ representa o diâmetro do núcleo cristalino e D_{total} o diâmetro do nanocristal com uma camada de a-SiO_2 .

Kanemitsu³⁸ sugere que devido a presença de uma camada intermediária de SiO_x (gap direto dependente do valor de x) entre o núcleo e o que considera-se de casca, pode-se supor que ocorre confinamento de elétrons na interface (figura 2.7). As ligações entre silício e oxigênio nessa região seriam então responsáveis pela introdução de estados de defeito abaixo do *gap* dos nanocristais de silício, como mostrado por Wolkin⁴⁶ na figura 2.6.

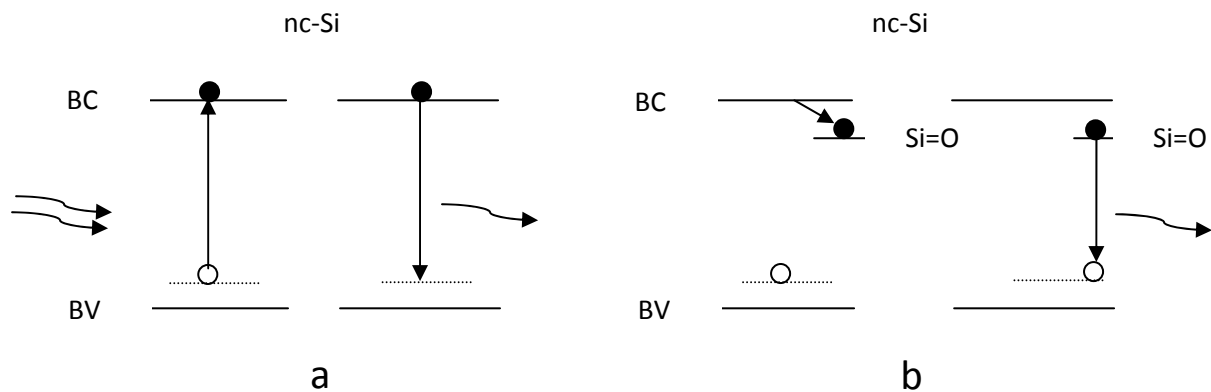


Figura 2.8 - Diagrama esquemático do mecanismo de PL dos nanocristais adaptado de [52]. a) Recombinação radiativa por éxcitons. b) Recombinação radiativa através de estados de defeito formados pela ligação Si=O.

Após absorção de energia, os portadores de carga podem se recombinar radiativamente emitindo fóton cuja energia está associada ao tamanho do cristal (figura 2.8a) ou serem capturados pelos estados de defeito no *gap* dos cristais e se recombinar com algum buraco na banda de valência dos cristais ao invés de se recombinarem diretamente (figura 2.8b). Esse processo pode resultar na emissão de fótons com energia menor que a da recombinação direta entre estados da banda de condução e valência⁴⁷.

2.5 Mecanismos de transferência de energia para os íons de érbio em silício

Nesta seção serão apresentados os possíveis modelos de excitação dos íons de érbio em silício. Primeiramente serão discutidos os modelos de excitação envolvendo matrizes amorfas de silício e em seguida os que envolvem a transferência através de nanocristais de silício.

2.5.1 Matrizes de silício amorfo

Fuhs et al.⁴⁸ propuseram que em silício amorfo dopado com Er, após a absorção de fótons a energia é transferida dos portadores para o Er^{3+} através da recombinação não-radiativa (sem emissão de fótons) na matriz via estados de defeito (*dangling*

bonds) por um processo *Auger* quase ressonante. Essa transferência de energia acontece por interação elétrica de curto alcance e somente é eficiente para os íons que estão próximos das *dangling bonds*. Segundo o modelo, devido à interação elétron-fônon, a energia de captura do elétron pelo defeito que excita o Er^{3+} não precisa ser ressonante. A energia em excesso da ordem da diferença entre os dois mínimos dos potenciais adiabáticos da figura 2.9 (Franck-Condon shift) é emitida em forma de fônons. Seus cálculos mostram que a probabilidade desse processo de *Defect-Related Auger Excitation* ou DRAE é uma ordem de grandeza maior que a recombinação radiativa nos estados de defeito.

A figura 2.9 mostra o diagrama das transições envolvidas nesse processo de transferência de energia para o Er^{3+} .

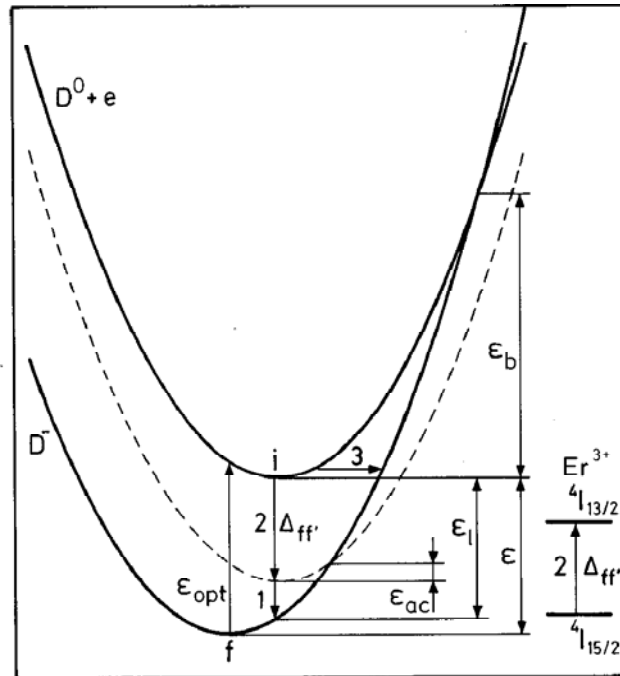


Figura 2.9 - Diagrama de configuração de coordenada do processo DRAE [48]. O diagrama representa os potenciais adiabáticos correspondentes ao estado inicial ($\text{D}^0 + e$) e final (D^-) de um sistema de um elétron e um defeito. (1) Transição radiativa (0,8-0,9eV). (2) Excitação do Er^{3+} através do processo DRAE. $\Delta_{ff'}$ é a energia de excitação da transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (0,8eV) (3) Captura (multifônons) de um elétron pelo defeito D^0 . E_{ac} a energia de ativação do processo DRAE. A linha tracejada corresponde ao potencial adiabático para um estado virtual intermediário do processo DRAE (elétron capturado que excita o Er^{3+}).

O diagrama da figura 2.9 representa os potenciais adiabáticos correspondentes ao estado inicial (i, D^0+e) e ao final (f, D^-) do sistema de um elétron e um defeito D , levando em conta a interação elétron-fônon (vibrações locais do defeito). O funcionamento do mecanismo está associado à captura de um elétron de um estado de cauda da banda de condução por um defeito (*dangling bonds*) neutro D^0 tornando o D^- ($D^0+e \rightarrow D^-$). Quando um par elétron-buraco é gerado pela absorção de luz, a recombinação é predominantemente não-radiativa. Os buracos são capturados pelos defeitos D^- transformando se em D^0 . A seguir, os elétrons dos estados de cauda da banda de condução são capturados e conseqüentemente ocorre a excitação quase ressonante dos elétrons 4f através de um processo *Auger*. Esse processo está relacionado a uma interação de Coulomb entre o elétron da cauda de banda de condução que recombina na *dangling bond* e o elétron do estado fundamental ($^4I_{15/2}$) do Er^{3+} . As energias ε_{opt} e ε_l são as energias de absorção óptica e de luminescência respectivamente. A energia ε_b é a energia de ativação da transição não-radiativa de multifônons. Devido à energia desse processo $D^0+e \rightarrow D^-$ (entre 0,8 e 0,9eV) estar próxima da energia de transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ assume-se que a excitação dos íons é quase ressonante.

A partir de estudos de absorção, luminescência e espectros de ODMR (*Optically Detected Magnetic Resonance*) em a-Si:H dopado com érbio, Kühne et al.⁴⁹ propuseram que a transferência de energia ocorre segundo o mecanismo de Föster⁵⁰, onde a energia é transferida de maneira estritamente ressonante para o Er^{3+} através de uma interação dipolo-dipolo elétrico originada pela recombinação não-radiativa dos pares elétron-buraco nas *dangling bonds*. O momento de dipolo tem origem no par elétron-buraco gerado na absorção da luz. Nesse modelo, o Er^{3+} pode ser excitado quando a energia de recombinação não-radiativa nos estados de defeito corresponde à energia da transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. Diferentemente do DRAE, devido ao mecanismo de Föster ser estritamente ressonante, há uma diminuição na eficiência da excitação (diminui o intervalo energético para a excitação) em relação ao modelo DRAE. Porém, como a transferência de energia para o Er^{3+} neste mecanismo continua sendo eficiente para distâncias até 50Å, os processos de recombinação entre estados de cauda

profundos podem tornar-se importantes na excitação dos íons. O esquema da figura 2.10 ilustra o processo de excitação e transferência para os íons de Er.

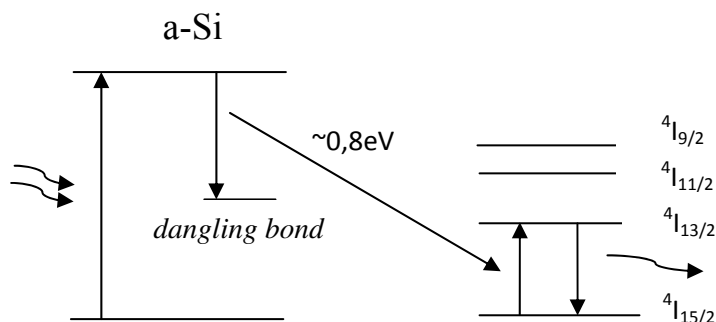


Figura 2.10 - Diagrama esquemático do modelo de transferência ressonante da matriz de a-Si-H para o Er^{3+} . A recombinação nos estados de defeito (*dangling bonds*) é ressonante com a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} [49].

2.5.2 Matrizes contendo nanocristais de silício

Como mostrado por Wolkin et al.⁴⁶, o gap é função do tamanho dos nanocristais e a PL dos nanocristais pode ter origem na recombinação de pares de elétrons-buracos ligados (éxcitons) ou recombinação de portadores nos estados de defeito devido as ligações Si=O. No caso de uma matriz contendo Er^{3+} , a energia proveniente das recombinações dos portadores nos nanocristais poderia ser utilizada para excitar os íons de érbio.

Se a transferência de energia ocorrer de maneira direta através da recombinação de pares de elétron-buraco ligados (éxcitons) formados entre a banda de valência e condução dos nanocristais haveria um tamanho de nanocristal com um gap cujos éxcitons formados teriam uma energia ressonante com a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ do érbio (1,5eV) e nesse caso a excitação seria eficiente.

Segundo Franzò et al.²³, a energia proveniente da recombinação de portadores nos estados de defeito dos nanocristais de Si em ~1,5eV seria utilizada para excitar os íons Er^{3+} do estado fundamental ${}^4I_{15/2}$ para o estado excitado ${}^4I_{9/2}$ (figura 2.11).

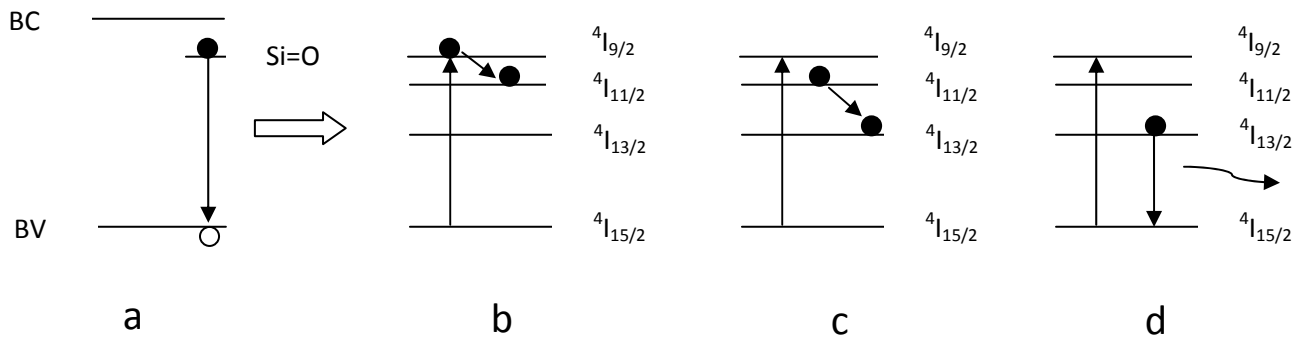


Figura 2.11 - Diagrama esquemático do mecanismo de excitação dos íons de Er através dos nanocristais de silício adaptado de [23]. a) Recombinação de portadores em estados de defeito (Si=O). b) Excitação do íon de Er do estado fundamental para o $^4I_{9/2}$ e decaimento do estado $^4I_{9/2}$ para o $^4I_{11/2}$. c) Decaimento do estado $^4I_{11/2}$ para o $^4I_{13/2}$. d) Decaimento do estado $^4I_{13/2}$ para o $^4I_{15/2}$ com a emissão em 1540 nm.

Os decaimentos mostrados nas figuras 2.11b e 2.11c são rápidos e com maior probabilidade de ser não radiativos (essas transições não foram medidas neste trabalho) enquanto o decaimento $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ da figura 2.11d possui um tempo de vida relativamente longo e é o responsável pela emissão em 1540 nm⁵¹.

Franzò observou que a luminescência dos nanocristais diminui com o aumento da PL do Er^{3+} (aumento da concentração de érbio). Isso indica que os dois processos estão em competição. Devido ao número de pares elétron-buraco que podem se recombinar ser finito, o aumento da concentração de érbio faz com que a taxa de recombinação radiativa diminua e a não-radiativa aumente⁵². Ainda segundo Franzò, um nanocristal pode ser excitado a cada 0,12ms. Como o tempo de vida do Er^{3+} é aproximadamente 5ms, um mesmo nanocristal poderia excitar ~40 íons simultaneamente, para uma concentração de Er da ordem de 10^{20}at/cm^3 . Quando a concentração de érbio aumenta, o número de íons por nanocristal aumenta e nem todos podem ser excitados pelo mesmo nanocristal²³.

2.6 Dependência da PL com a Temperatura

A dependência com a temperatura dos espectros de emissão pode ser analisada em termos da competição entre processos radiativos e não-radiativos de *hopping* (salto dos portadores através das barreiras de potencial entre estados).

Em semicondutores, quando um elétron ocupa um estado raso, esse elétron pode recombinar-se radiativamente ou não-radiativamente. Para se recombinar radiativamente as funções de onda dos estados inicial e final devem coincidir, ou seja, estarem superpostas (*overlap*). Se não houver o *overlap* das funções de onda entre os estados, o elétron só se recombinará radiativamente se sofrer um processo ativado adquirindo energia suficiente para superar a barreira de potencial (energia de ativação) entre seu estado inicial e outro estado vizinho onde a recombinação seja permitida (figura 2.12).

Se a energia dada ao elétron durante o processo ativado for grande, esse elétron pode ser capturado por algum estado profundo (defeito do material) e nesse caso, a recombinação é não-radiativa como mostrado no processo II da figura 2.12.

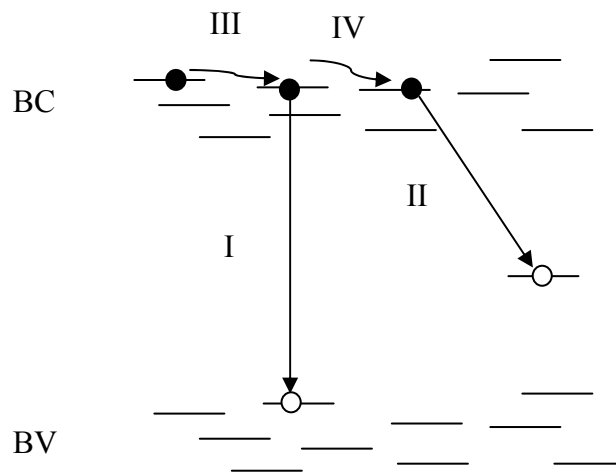


Figura 2.12 - Desenho esquemático do processo de *hopping* dos portadores de carga em um semicondutor. I e II representam uma recombinação radiativa e não-radiativa respectivamente. III e IV são os processos ativados.

O processo radiativo mostra uma dependência com a temperatura do tipo Arrhenius⁵³. A taxa de recombinação radiativa pode ser representada por:

$$R_r = \nu_r e^{\frac{T_r}{T}} \quad (IV)$$

Onde T_r é a temperatura de ativação característica para processos de recombinação radiativa e ν_r é a frequência característica. Nesse processo, a baixa temperatura a energia de ativação dos portadores é pequena e nesse caso a taxa de recombinação radiativa diminui.

A taxa de captura dos portadores por um centro de recombinação não-radiativa em um estado profundo pode ser pensada como tendo uma dependência de Berthelot⁵⁴:

$$R_{hop} = \nu_B e^{\frac{T}{T_B}} \quad (V)$$

Onde T_B é a temperatura característica de Berthelot associada ao processo de escape e ν_B é a frequência característica. Segundo esse processo, a baixa temperatura a energia dos portadores é pequena diminuindo a frequência com que os portadores são capturados por um estado profundo do material.

A intensidade da PL a uma temperatura T pode ser dada por:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \nu e^{\left(\frac{T}{T_B} + \frac{T_r}{T}\right)}} \quad (VI)$$

Onde $\nu_0 = \nu_B/\nu_r$ é a frequência reduzida. A equação VI tem um máximo de intensidade da PL em $T_m = (T_r T_B)^{1/2}$.

A equação VI indica que abaixo de certa temperatura a taxa de captura dos portadores pelos estados localizados é suplantada pela frequência de transições radiativas envolvendo estados rasos. Apesar de suplantar a taxa dos processos de escape, as transições radiativas não são muito eficientes devido ao longo tempo de

vida dos portadores quando a temperatura tende a zero. Como consequência, a probabilidade de recombinação radiativa e não-radiativa é pequena a baixa temperatura. Quando a temperatura aumenta, primeiramente a frequência dos processos radiativos aumenta, ou seja, a intensidade da PL cresce até atingir um máximo a uma determinada temperatura (T_m). Acima dessa temperatura, a taxa de captura cresce e a intensidade volta a cair. Portanto, a intensidade da PL total é governada por processos radiativos e não radiativos em competição.

2.7 Variação do gap com a Temperatura

Em silício *bulk*, a mudança do gap com a temperatura pode ser descrita em termos de uma interação elétron-fônon e da variação nos comprimentos das ligações Si-Si⁵⁵:

$$\Delta E_g(T) = \Delta E_g^{el-ph}(T) + \Delta E_g^{lat-exp}(T)$$

Onde o primeiro termo é devido à interação elétron-fônon e o segundo devido à expansão da rede cristalina.

Para uma variação pequena no parâmetro de rede, o segundo termo fica:

$$\Delta E_g^{lat-exp}(T) = \frac{3}{a} D_g \Delta a(T)$$

Onde $D_g = \partial E_g / \partial \ln \Omega$ é o potencial de deformação de volume e Δa é a mudança no parâmetro de rede com a temperatura. Por exemplo, no caso do silício cristalino a temperatura ambiente: $\Delta E_g(T) = -46\text{meV}$, com $\Delta E_g^{el-ph}(T) \approx -47\text{meV}$ e $\Delta E_g^{lat-exp}(T) \approx +1\text{meV}$.

Em semicondutores nanoestruturados, existe um termo adicional relacionado com a dependência com o tamanho da nanoestrutura devido ao efeito de confinamento quântico, $\delta E_g(R, T)$:

$$\Delta E_g(T) = \Delta E_g^{bulk}(T) + \delta E_g(R, T)$$

O termo $\delta E_g(R, T) \rightarrow 0$ quando o raio (R) tende a ∞ .

Em $T=0$, o comprimento das ligações Si-Si no interior dos nanocristais é maior do que no silício *bulk* enquanto que na superfície dos nanocristais o comprimento das ligações Si-Si é menor devido à relaxação da superfície. O aumento médio na ligação Si-Si (2,329Å para silício cristalino) entre $T=0$ e $T=300K$ é aproximadamente 0,01Å (~0,4%) nos nanocristais enquanto que para o silício *bulk* o aumento médio na ligação Si-Si é de ~0,02% ($T=300K$)⁵⁶. A figura 2.13 mostra os valores calculados da variação do gap em função da variação no comprimento das ligações Si-Si.

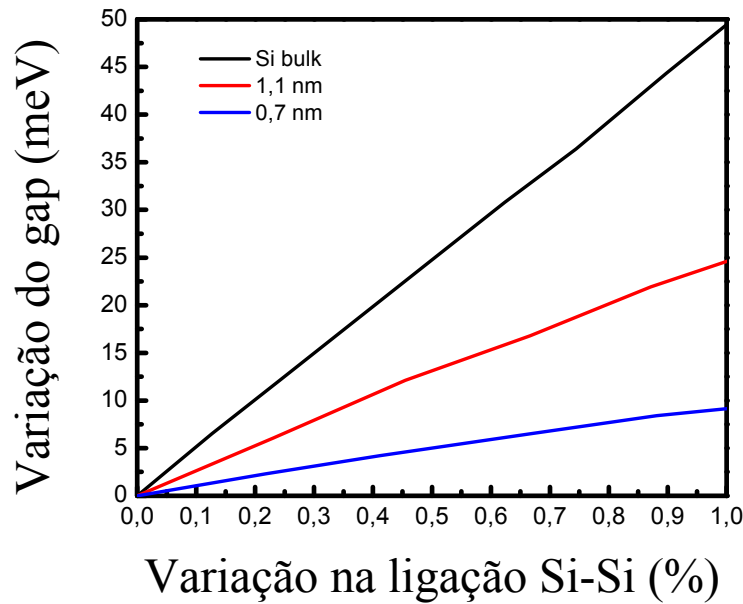


Figura 2.13 - Curvas dos cálculos da variação do gap em função da variação do comprimento das ligações Si-Si para o Si *bulk* e nanocristais com raio de 0,7nm e 1,1nm obtidos por Franceschetti [55].

CAPÍTULO 3

Preparação das Amostras

Neste capítulo são descritas as técnicas de preparação dos filmes de SiO_x , para a obtenção de nanocristais de silício, e nanofios de ZnO com e sem érbio.

3.1 RF-Sputtering

Sputtering é o processo físico pelo qual átomos são removidos de um alvo devido à transferência de momento dos íons e/ou átomos energéticos de um plasma⁵⁷. Na deposição por *RF-sputtering* é aplicada uma descarga de rádio frequência proveniente de uma fonte de voltagem alternada a altas frequências (normalmente 13,6MHz) entre os eletrodos dentro de uma câmara em vácuo. Utiliza-se um gás de fácil ionização para criar um plasma entre os eletrodos quando o potencial é ligado. O plasma é formado devido à ionização gerada pela colisão entre os átomos do gás. Devido à diferença de mobilidade entre os elétrons negativos e os íons positivos, o alvo rapidamente atinge uma tensão negativa, atraindo preferencialmente os íons positivos. Essa polarização negativa é chamada de *self-bias* ou *RF bias*. Aumentando a tensão da fonte de radio frequência, pode-se aumentar a densidade de elétrons no alvo favorecendo ainda mais a chegada dos íons, aumentando a taxa de *sputtering*. Os átomos retirados do alvo condensam-se sobre os substratos.

No processo de *sputtering*, o plasma é um meio extremamente reativo. É importante que a câmara esteja inicialmente livre de impurezas como gases e ar. Por esse motivo um bom vácuo (da ordem de pelo menos 10^{-6} mbar) é fundamental para que as amostras não contenham impurezas indesejadas.

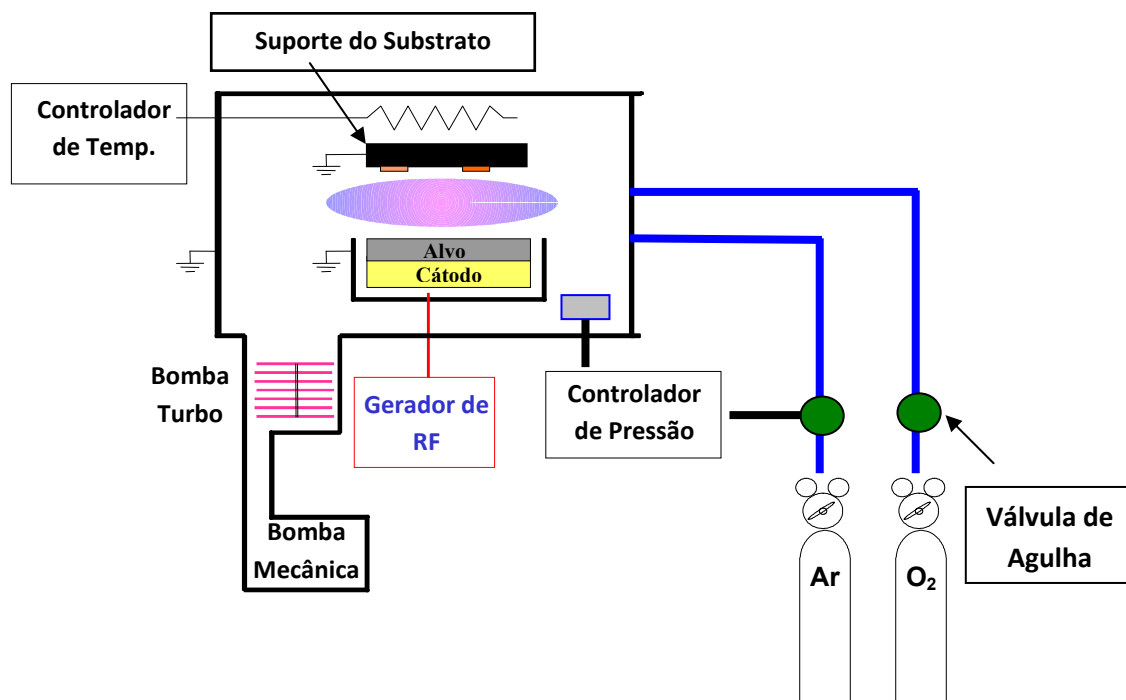


Figura 3.1 - Esquema do sistema de RF-sputtering.

O sistema de *RF-sputtering* utilizado em nosso trabalho foi um modelo comercial Leybold Z400 modificado como mostra esquematicamente a figura 3.1. Ele é composto por uma câmara de aproximadamente 20 litros e um gerador de RF com casador de impedância (para maximizar a transferência de potência entre o RF e o alvo). A câmara é ligada a um sistema de linha de gases controlados por válvulas agulha e controladores de fluxo de massa (MFC). O vácuo na câmara é alcançado utilizando um sistema composto por uma bomba mecânica e uma bomba turbomolecular de 400 litros por minuto. A pressão é monitorada por um medidor absoluto de pressão de membrana capacitiva MKS Baratron 270 B. Dentro da câmara encontram-se dois eletrodos paralelos onde são posicionados o alvo e os substratos. Os substratos podem ser aquecidos até 300°C, a temperatura controlada por um controlador automático de temperatura e medida por um termopar cromel-alumel. A câmara possui um sistema de fitas de aquecimento para ajudar na degasagem das paredes com o objetivo de melhorar o vácuo.

3.1.1 Preparação das amostras de SiO_x

A deposição dos filmes segue o seguinte procedimento: colocam-se os substratos (no nosso caso principalmente Si <111> polido e Corning Glass 7059) no porta substrato dentro da câmara, o alvo (disco de 75mm de diâmetro de Si 99,999%) no porta-alvo e então a câmara é fechada. Quando é feita dopagem por érbio, pequenos cacos de érbio metálico são colocados sobre um pequeno wafer de silício de 25mm de diâmetro sobre o alvo. A bomba mecânica é ligada, para fazer o vácuo primário. Depois de atingida uma pressão da ordem de 10^{-2} mbar liga-se a bomba turbomolecular. Após alcançada uma pressão da ordem de 10^{-6} mbar, gás argônio (99,999%) é introduzido na câmara. Quando desejamos preparar óxidos uma pressão parcial de oxigênio (99,999%) é estabelecida antes de iniciar o fluxo de argônio. A tensão de radio frequência é então aplicada formando o plasma.

Antes do início da deposição é necessário bombear as linhas dos gases para evitar a contaminação da câmara por algum resíduo de deposições anterior presentes nas linhas. Em seguida abrimos as válvulas dos cilindros e regulamos a pressão de saída dos gases utilizados. Devido ao baixo fluxo empregado, um controlador de fluxo de massa (MFC) não é sensível o suficiente para ser usado com o oxigênio. Por isso utiliza-se uma válvula de agulha manual para estabelecer um fluxo do gás que é monitorado antes da deposição a partir de sua pressão parcial, obtida por um medidor de ionização. O fluxo de argônio (gás predominante) é controlado por uma válvula de agulha motorizada para manter a pressão na câmara constante. Após o estabelecimento de fluxos estáveis dos gases, ligamos o sistema de RF e então o plasma é formado. É necessário aumentar a pressão na câmara para iniciar o plasma (diminuir o potencial de ionização da mistura gasosa), e isso é feito momentaneamente aumentando o fluxo de Ar.

Antes de cada deposição é feito um pré-*sputtering*, isto é, o plasma é formado, mas o substrato é posicionado atrás de um anteparo, de forma a impedir que os átomos retirados do alvo se depositem sobre ele. O objetivo desse procedimento é retirar a camada de óxido que invariavelmente se forma sobre a superfície do alvo.

Após o *pré-sputtering* o porta substrato é posicionado na direção do alvo iniciando a deposição. A tabela I mostra os parâmetros utilizados durante as deposições das amostras apresentadas neste trabalho. O tempo de deposição corresponde a aproximadamente 700nm de filme.

Pressão Base	Pressão Total	Tensão	RF Bias	Substrato	Pré-sputtering	Deposição
$< 2,5 \times 10^{-6}$ mbar	$< 7,8 \times 10^{-3}$ mbar	1000 V	-1000 V	250 °C	30 minutos	120 minutos

Tabela I - Parâmetros fixos durante o processo de deposição por Rf-sputtering.

3.1.2 Preparação das amostras de SiO_x dopadas com Érbio

A preparação dos filmes de SiO_x com érbio é feita de forma similar às amostras sem Er. O Érbio é introduzido a matriz através da adição de pequenos cacos de érbio metálico com aproximadamente 4mm² de área sobre o alvo de Si.

3.2 Tratamento térmico dos filmes de SiO_x

Após a preparação, os filmes de SiO_x foram submetidos a um tratamento térmico a 300, 500, 800, 1100, 1150, 1200, 1250 e 1300°C em um forno de quartzo sob fluxo de N₂ (99,99%) durante uma hora.

Os primeiros filmes de SiO_x apresentaram a superfície deteriorada após o tratamento térmico a 1250°C. Isso foi associado à presença de bolhas de gás formadas durante a deposição dos filmes. Com o tratamento térmico a 1250°C as bolhas estouraram causando ablação de material. Para solucionar esse problema as novas séries de amostras foram submetidas a um pré-tratamento térmico a 400°C durante 1h com o objetivo de promover a difusão suave dos gases para fora do filme e evitar o estouro das bolhas a altas temperaturas. Após o pré-tratamento, as amostras continuaram dentro do forno por mais 1h depois de atingida a temperatura de tratamento desejada.

3.3 Vapor-Liquid-Solid (VLS)

Deposição *Vapor-Liquid-Solid* (VLS) consiste em um método de crescimento que pode ser utilizado para produzir estruturas unidimensionais (nanofios) ⁵⁸.

No VLS, vapores de substâncias sublimadas são transportados por um fluxo de gás até um substrato onde está um catalisador na forma de gota líquida onde ocorre uma determinada reação química⁵⁹. O catalisador pode ser escolhido a partir do diagrama de fases identificando-se um metal no qual os componentes (vapores) são solúveis na fase líquida, mas não formam compostos sólidos mais estáveis do que a fase desejada do nanofio. A gota líquida funciona como um sítio preferencial para absorção dos reagentes em fase gasosa e quando supersaturado como um centro de nucleação para a cristalização (figura 3.2). Durante o crescimento, a gota de catalisador determina a direção de crescimento e o diâmetro dos nanofios⁶⁰. É comum o uso de ouro como catalisador para o crescimento dos fios⁶¹.



Figura 3.2 - Esquema do crescimento dos nanofios por Vapor-Liquid-Solid.

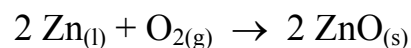
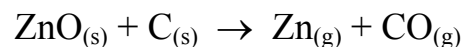


Figura 3.3 - Reações Químicas durante o processo.

O sistema utilizado na preparação dos nanofios apresentados neste trabalho é composto basicamente por um tubo de quartzo (reator) fechado por uma válvula de controle de ar (atmosfera) e um forno de cerâmica (figura 3.4). O substrato (Si <111>) e os componentes da reação são colocados em barquinhos de alumina.

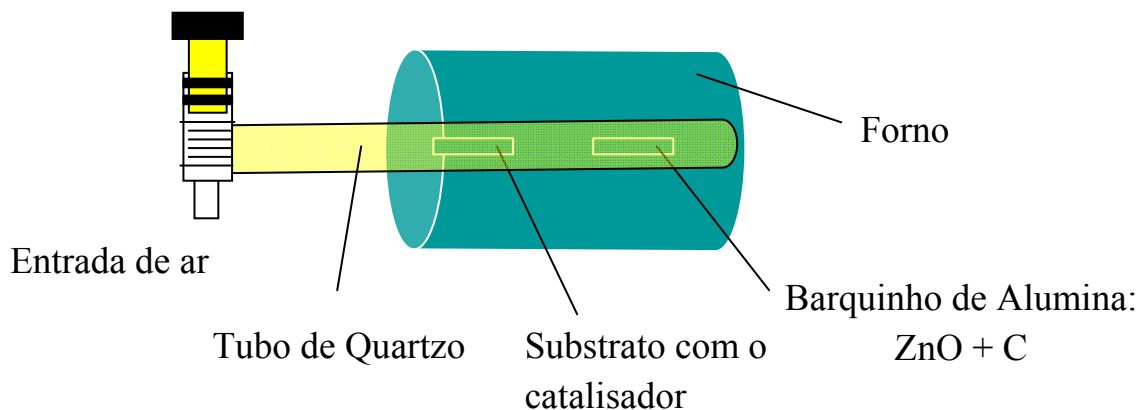


Figura 3.4 – Desenho esquemático da montagem experimental utilizada na preparação dos nanofios de ZnO.

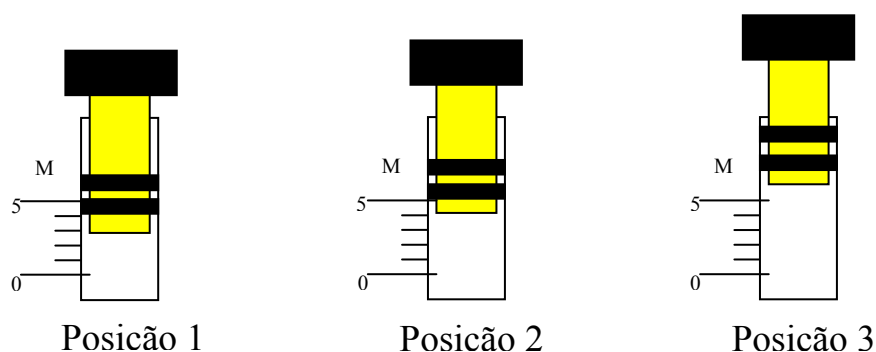


Figura 3.5 - Válvula de entrada de oxigênio no reator.

No reator da figura 3.4 são colocados dois barquinhos de alumina. Em um dos barquinhos é colocado o substrato de silício coberto por uma camada de 5nm de ouro previamente depositada por *sputtering*. No outro, uma mistura de pós de ZnO (J.T. Baker 99,0%) e grafite. O forno é pré-aquecido a 1080°C. Com a temperatura estabilizada, o reator é introduzido no forno. A reação ocorre durante 30 minutos. Diferentemente dos processos de VLS usuais, não foi utilizado um fluxo de He para transportar os vapores de zinco e sim o próprio fluxo criado pelo gradiente de temperatura formado ao longo do reator. O teor de oxigênio disponível para a reação é

controlado mudando a posição da válvula de entrada do reator (figura 3.5). As reações químicas que ocorrem durante o processo são mostradas na figura 3.3.

Os parâmetros que podem ser variados durante a reação são: temperatura do forno, massa de ZnO e grafite, tempo de reação, abertura da válvula e posição relativa dos barquinhos.

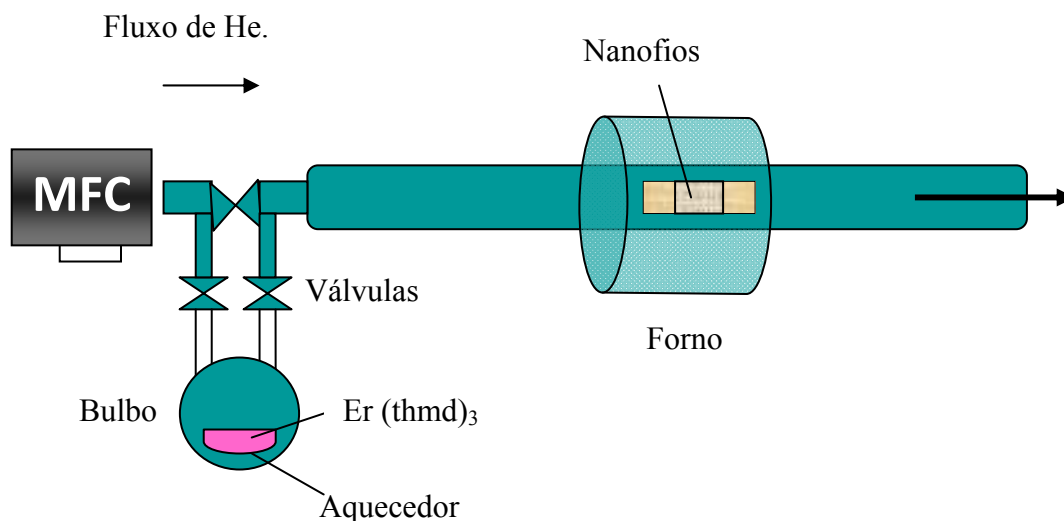


Figura 3.6 - Montagem experimental utilizada na introdução do Er aos nanofios de ZnO.

A montagem experimental mostrada na figura 3.6 foi utilizada para adicionar Er aos nanofios de ZnO.

O sistema é composto por um tubo de quartzo (reator) ligado, através de duas válvulas, a um bulbo onde é colocado o precursor do érbio. Um controlador de fluxo de massa (MFC) é utilizado para controlar o fluxo do gás que transporta os vapores. As paredes externas do reator são cobertas por uma fita térmica, mantidas a 160°C , desde o bulbo até o forno, para evitar a condensação do composto de Er. Como na preparação dos nanofios, as reações ocorrem em um forno de cerâmica.

Dentro do reator é colocado um barquinho de alumina onde se encontram os nanofios. O precursor do érbio Er(thmd)_3 é colocado dentro do bulbo, em contato com um aquecedor. Devido ao aquecimento do bulbo a aproximadamente 150°C , o

precursor evapora e sobe através das válvulas. Ao atingir o tubo central do reator ele é transportado por um fluxo de 300 sccm de He. O composto de Er é então levado até o forno que está a 500°C. Esse processo forma *clusters* de Er sobre os fios.

Após a deposição do érbio, as amostras são recozidas a 700°C para ativar (oxidar) os íons de érbio .

As primeiras tentativas de introduzir érbio nos nanofios não foram bem sucedidas. Verificamos que o érbio não se deposita sobre amostras com excesso de zinco. Dessa forma, antes da adição do érbio aos nanofios foi feito um tratamento térmico a 600°C por 2h em um tubo de quartzo totalmente aberto ao ar. Esse procedimento oxida o eventual excesso de zinco metálico.

3.4 Electrospinning

Eletrospinning é um método simples e versátil de gerar fibras ultrafinas de uma grande variedade de materiais incluindo polímeros e cerâmicas. O método de crescimento de nanofibras por *electrospinning*⁶²⁻⁶⁷ consiste basicamente na deposição de fibras, produzidas por um jato (eletrospray) de uma solução a partir de um polímero altamente viscoso e carregado eletricamente, sobre um coletor.

O dispositivo de *electrospinning* é composto por uma fonte de alta tensão (entre 1 e 30kV), um cilindro oco (agulha metálica) e um coletor (condutor aterrado).

A figura 3.7 mostra esquematicamente a montagem experimental utilizada neste trabalho. O coletor é um cilindro aterrado que gira com velocidade constante e que está ligado através de uma fonte a agulha de uma seringa de vidro. A voltagem da fonte utilizada foi de 20kV e a distância entre a agulha e o cilindro foi 16cm.

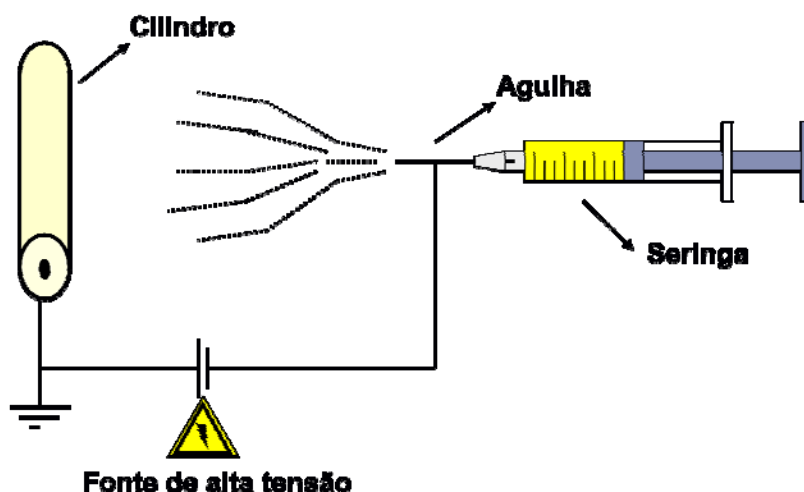


Figura 3.7 - Esquema da montagem experimental utilizado na fabricação das nanofibras por Electrospinning.

As gotas da solução dentro da seringa, quando em contato com a agulha polarizada negativamente se carregam devido à distribuição de cargas em sua superfície. Carregadas negativamente, as gotas sofrem repulsão eletrostática formando um jato que é atraído ao coletor devido à força coulombiana exercida pelo campo elétrico externo gerado pela fonte. A redução do diâmetro do jato de centenas de microns para centenas de nanômetros ocorre devido à evaporação do solvente presente na solução no caminho entre a ponta da agulha e o coletor.

O quadro da figura 3.8 mostra os componentes utilizados na preparação das soluções de *electrospinning* das amostras apresentadas neste trabalho. O acetato de zinco foi utilizado como precursor para o zinco. O ácido acético, metanol e a água DI servem para dissolver os precursores do zinco, do érbio ($\text{Er}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) e o polímero (PVP).

Preparação das Soluções

Sem Érbio:

# g Acetato de Zinco 0.2 ml Ácido Acético 1.5 ml Metanol 0.7 ml Água DI	Um tubo	# g PVP* 1.3 ml Metanol	Um tubo
	Solução A		Solução B

Com Érbio:

# g Acetato de Zinco 1.0 ml Metanol 0.7 ml Água DI	Um tubo	A	# g PVP 1.3 ml Metanol	Um tubo
# g $\text{Er}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 0.2 ml Ácido Acético 0.5 ml Metanol	Um tubo			B

* PVP = Polyvinylpyrrolidone

Figura 3.8 - Esquema da preparação das soluções utilizadas no processo de Electrospinning.

As soluções utilizadas no *electrospinning* são preparadas da seguinte forma: primeiramente são misturados os componentes da solução A (figura 3.8) em um tubo e deixado durante 1h sob ultra-som para ajudar na dissolução do precursor do zinco. Ao mesmo tempo a solução B é preparada e colocada em um misturador (equipamento que agita os tubos) para que o polímero seja também dissolvido. Em seguida, as soluções A e B são misturadas e deixadas no misturador até que se tenha uma solução homogênea. Depois a solução é colocada na seringa e feito o *electrospinning* por 2 horas. Para preparar amostras contendo érbio, primeiramente o precursor desse elemento é dissolvido e em seguida misturado à solução do zinco em um terceiro tubo (nova solução A). A seguir mistura-se a nova solução A com a solução B.

A figura 3.9 mostra o fluxograma da preparação das amostras.

Fluxograma da preparação das Amostras

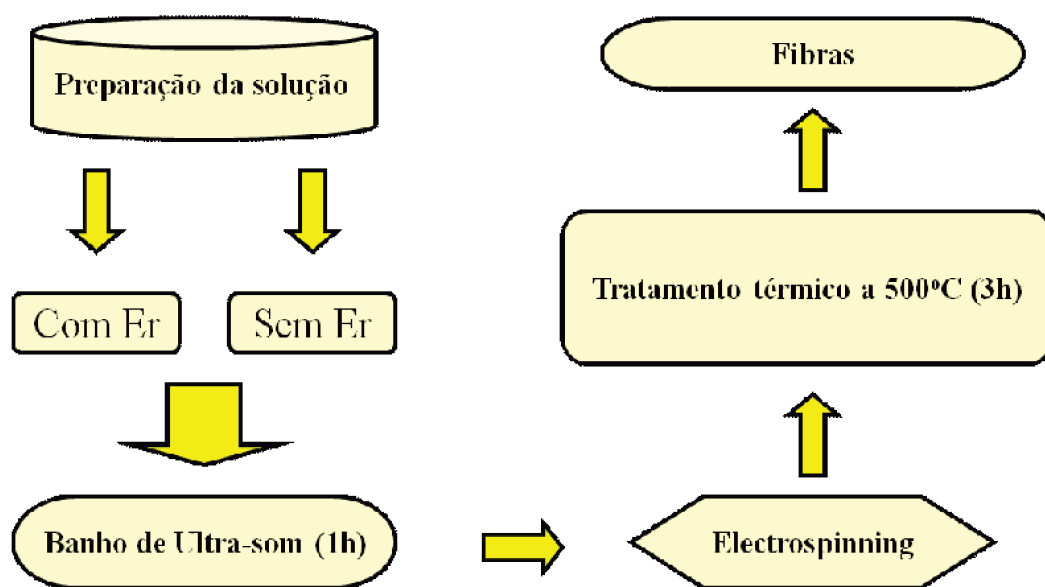


Figura 3.9 - Fluxograma das etapas de preparação das nanofibras de ZnO por Electrospinning.

As amostras de nanofios e nanofibra de óxido de zinco com érbio apresentadas neste trabalho foram preparadas nos laboratórios do Departamento de Química da Texas Christian University, Texas, sob a supervisão do Prof. Dr. Jeffery Coffey.

CAPÍTULO 4

Técnicas e Métodos de Caracterização e Análise de Nanoestruturas

Neste capítulo são discutidos de maneira simplificada os principais métodos e técnicas empregadas neste trabalho para a caracterização e análise das amostras de nanopartículas e nanofios.

4.1 Espectros de Transmitância

A determinação da espessura, índice de refração $n(\lambda)$ e coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$ de filmes finos de faces planas paralelas podem ser obtidos através da análise da posição dos máximos e mínimos nas figuras de interferência (figura 4.1) de seus espectros de transmitância no visível e infravermelho. Um método muito utilizado para a obtenção desses parâmetros é o método de Swanepoel⁶⁸ que consiste em uma série de aproximações e extrapolações com verificação de consistência a cada passo.

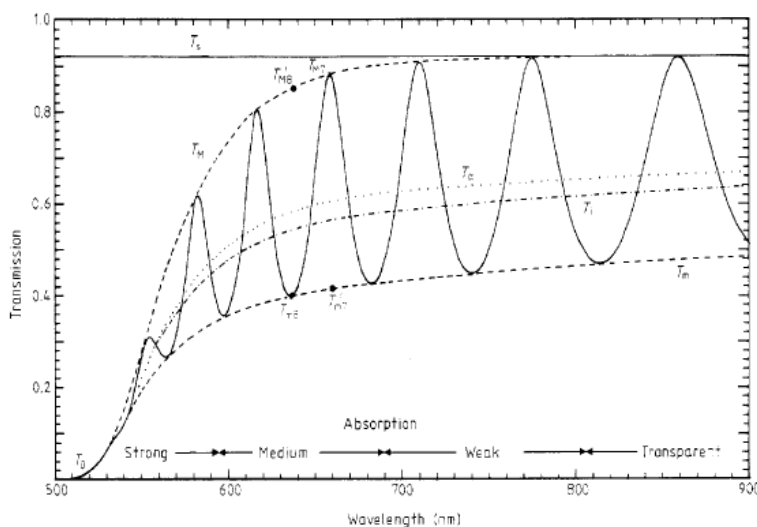


Figura 4.1 - Simulação de um espectro de transmitância para um filme de 1000nm de a-Si:H [68].

O procedimento de Swanepoel pode ser resumido da seguinte forma:

Utiliza-se uma função envelope para a obtenção dos máximos (T_M) e mínimos (T_m) de transmitância das figuras de interferência dos filmes em função do comprimento de onda (λ). Com os valores de T_M e T_m é calculado o valor do índice de refração $n(\lambda)$ através da equação VII.

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VII})$$

Onde:

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}$$

O parâmetro s é o índice de refração do substrato. No caso do vidro $s=1,51$. Com a equação VII pode-se construir uma tabela com os vários valores de n em função do comprimento de onda λ calculados.

$$2nd = m\lambda \quad (\text{VIII})$$

O primeiro valor da espessura pode ser obtido com o seguinte procedimento: se n_1 e n_2 forem os índices de refração de dois máximos ou mínimos adjacentes para λ_1 e λ_2 então, segundo a equação VIII, a espessura pode ser dada por:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{IX})$$

Dessa forma, através da equação IX pode ser calculado um conjunto de espessuras para um determinado filme. A média dos valores de espessura (d_1) é utilizada para calcular os valores dos inteiros ou meio-inteiros m em função de λ através

da equação VIII. Utilizando agora os valores de **n**, calculados através da equação VII, os valores de **m** e λ determina-se os novos valores de espessura (**d**₂).

Em seguida, utilizando os valores de **m** e **d**₂ obtidos anteriormente pode-se calcular os valores mais precisos de **n** para cada λ através da equação VIII.

Outro parâmetro que pode ser obtido por esse método é o coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$ através da equação X.

$$\exp(-\alpha d) = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^2)]^{\frac{1}{2}}}{(n - 1)^3 (n - s^2)} \quad (X)$$

Onde:

$$E_M = \frac{8n^2 s}{T_M} + (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^2)$$

Dependendo da qualidade do filme (homogeneidade), o método tem uma precisão melhor que 1%.

Os espectros de transmitância foram obtidos nos laboratórios do IFGW – UNICAMP utilizando um espectrômetro Perkin Elmer λ -9 de duplo feixe.

4.2 Retro-espalhamento Rutherford – RBS

O experimento de Rutherford⁶⁹ é baseado na colisão de núcleos atômicos e foi o primeiro a apresentar o conceito de que os átomos possuem núcleo. Esse experimento envolve a medida do número e da energia dos íons de um feixe que é retro-espalhado depois de colidir com os átomos da superfície de uma amostra.

Com a técnica de Retro-espalhamento de Rutherford (RBS) é possível determinar a massa atômica e concentração dos elementos versus profundidade a partir de uma superfície. RBS é idealmente desenvolvida para a determinação de elementos mais pesados que os constituintes do substrato.

No retro-espalhamento Rutherford^{70,71}, partículas monoenergéticas de um feixe de íons colidem com átomos de uma amostra, são retro-espalhadas e detectadas por um detector que lhes mede a energia. Na colisão, a energia é transferida da partícula incidente (feixe) para o átomo estacionário (constituintes do material estudado). A taxa de redução da energia da partícula espalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo e permite determinar a identidade do átomo alvo. Identificando o átomo alvo, sua densidade em átomos/cm² pode ser determinada a partir da probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo, medindo-se o número total de partículas retro-espalhadas A, para certo número B, de partículas incidentes. A conexão entre A e B é dada pela seção de choque de espalhamento.

Tratando a colisão das partículas do feixe com os átomos da amostra (alvo) como um espalhamento clássico entre duas massas puntiformes (M_1 e M_2), pode-se determinar a razão entre a energia da partícula espalhada e a energia inicial do feixe pela seguinte equação:

$$\frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{(1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right]^2 \quad (\text{XI})$$

O ângulo θ é chamado de ângulo de espalhamento, medido entre o feixe e o detector.

Finalmente, a distância à superfície do local onde ocorreu a colisão pode ser inferida a partir da perda de energia da partícula em seu percurso no interior da amostra. Quando um íon se move através da matéria, ele perde energia por meio de inúmeras colisões com os elétrons no material. A perda de energia é diretamente proporcional ao comprimento da trajetória percorrida pela partícula no interior da amostra. É possível estabelecer uma escala de profundidade e associar a energia da partícula detectada ao local em que ocorreu a colisão.

A perda de energia do feixe ao penetrar em um alvo de espessura x é determinada através da equação:

$$\varepsilon = -\frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad [\text{eV cm}^2] \quad (\text{XII})$$

Onde E é a energia do feixe e N é a densidade de átomos no meio.

O grande sucesso das análises de RBS com feixes de H^+ e He^+ com energia da ordem de 2 MeV, deve-se, entre outros, à possibilidade de modelar teoricamente os espectros experimentais com excelente precisão a partir de primeiros princípios apenas supondo um espalhamento clássico em campo de forças central.

Um espectro de RBS é um gráfico da intensidade (taxa de contagem) em função da energia das partículas detectadas. O espectro é na realidade um histograma onde o eixo das energias (abscissa) é dividido em 512 ou 1024 canais. Cada canal corresponde a um pequeno intervalo de energia, da ordem de 5keV/canal. Usam-se métodos interativos e programas de computador que permitem simular espectros de RBS para uma dada composição/estrutura da amostra.

Para determinarmos a concentração de silício, oxigênio, argônio e carbono, foi usado o código RUMP (*Rutherford Universal Manipulation Package*)^{72,73} que é um método computacional interativo que simula espectros RBS para uma dada composição/estrutura da amostra e permite ajustar as concentrações de cada elemento até obter uma boa concordância para a curva experimental. O programa determina, através da simulação, a porcentagem de cada elemento no filme. Também é obtida a quantidade de núcleos por cm^2 colididos pelo feixe. Portanto, esses dados fornecem a quantidade de cada elemento por cm^2 presentes no filme. Sabendo a espessura do filme pode ser calculada a densidade dos elementos por cm^3 .

As medidas de RBS foram realizadas junto ao Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) – USP São Paulo com o auxílio do Prof. Manfredo H. Tabacniks.

4.3 Fotoluminescência

Nos materiais semicondutores, o processo de fotoluminescência (PL) ocorre através da absorção de fótons provenientes de uma fonte de excitação que é responsável pela criação de um par elétron-buraco que se recombina gerando outros fótons. Os fótons absorvidos geralmente possuem uma energia maior que a energia do gap do semicondutor.

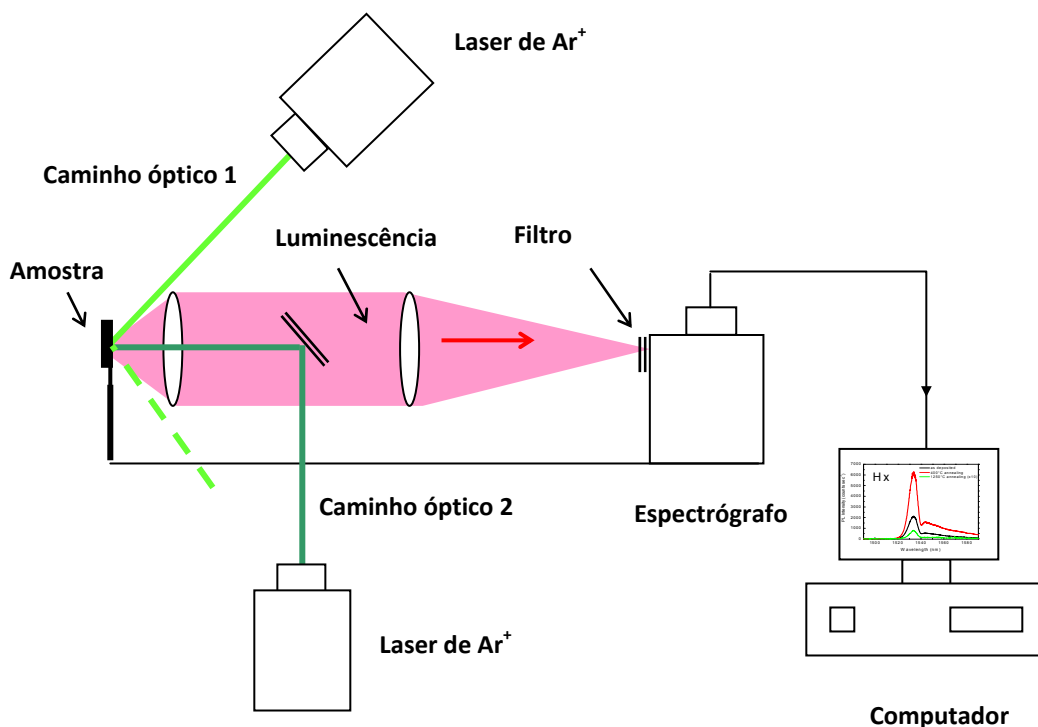


Figura 4.2 – Desenho esquemático da montagem experimental utilizada nas medidas de fotoluminescência, PL. Os caminhos 1 e 2 indicam as trajetórias do laser utilizadas nas medidas de PL dos nanocristais e do Er³⁺ respectivamente.

As medidas de fotoluminescência dos nanocristais de silício e do Er³⁺ foram realizadas utilizando o sistema padrão representado esquematicamente na figura 4.2, mudando-se apenas o conjunto espectrógrafo/detector e o caminho óptico do laser. Em ambos os sistemas, a excitação é feita por um feixe de laser refletido por espelhos

pequenos e focalizado na amostra. A luminescência é coletada por uma lente ($f=80\text{mm}$ e $\varnothing=75\text{mm}$, $\sim f/1$) e em seguida focalizada na entrada do espectrógrafo por uma lente ($f=300\text{mm}$ e $\varnothing=75\text{mm}$, $f/4$). A luz do laser espalhada é rejeitada por um filtro de cor na entrada do espectrógrafo.

A fotoluminescência dos nanocristais foi medida utilizando um espectrógrafo Spex 500M ($f/4$) com uma grade de difração de 600 linhas/mm e blaze em $1\mu\text{m}$, com um CCD de silício RS100B de 1340×100 pixels, de espessura reduzida, iluminado por trás, resfriado por nitrogênio líquido e um controlador Roper ST-133A. O caminho óptico 1 foi escolhido nessa medida para evitar a excitação do filtro pela luz espalhada pela superfície da amostra. Na medida de fotoluminescência dos íons de Er foi utilizado um espectrógrafo Acton Spectra Pro 300i ($f/4$), com uma grade de difração de 600 linhas/mm e blaze em $1.6\mu\text{m}$, com um *diode array* de InGaAs de 512 elementos resfriado termoeletricamente e um controlador Princeton Instruments ST-121. Nessa medida, o laser incide perpendicularmente a superfície da amostra através do caminho óptico 2.

As amostras foram excitadas com 50 mW de potência usando as linhas 488 e 514nm de um laser de Ar^+ CW (Lexel Laser 3500). Foi utilizado um filtro RG 550 para eliminar reflexões espúrias do laser. A abertura da fenda de entrada foi de $500\mu\text{m}$. O tempo de integração no CCD foi de 500ms.

As medidas podem ser feitas a temperatura ambiente ou a baixa temperatura, até 10K. Para as medidas a baixa temperatura utilizou-se um criostato de ciclo fechado de hélio Janis Research – CCS 400H - EB com um compressor EBARA 531-121 e controlador de temperatura Cryo Con 34.

Foram realizadas medidas de fotoluminescência nas amostras de nanofios de ZnO centrados em 500nm e 1540nm. Essas medidas foram realizadas no Departamento de Química da Texas Christian University utilizando o método de detecção em fase. Nesse tipo de medida, o laser passa por um modulador de luz (*chopper*) antes de atingir a superfície da amostra. A luminescência proveniente da amostra é transformada em sinal elétrico por um detector. Esse sinal passa por um pré-

amplificador (*lock-in*) que além de amplificar, seleciona somente o sinal modulado na mesma frequência do *chopper*. O amplificador *lock-in* utilizado foi um Stanford Research SR850 DSP. O *chopper* foi operado a 100 Hz. O monocromador é um Acton Research Corporation. O detector é um receiver de germânio Edinburgh Instruments EO-817L com FET de saída resfriado com nitrogênio líquido. A excitação foi feita utilizando a linha de 488nm de um Laser Ar⁺ Coherent, variando a potência entre 100 e 400mW. Um filtro RG 1000 foi usado para filtrar ordens superiores de difração.

As medidas de PL dos nanofios em 500nm foram feitas utilizando a linha de 370nm de um laser de He-Cd e a luminescência detectada por um espectrógrafo Ocean Optics S2000 acoplado a um microscópio óptico Nikon - Eclipse E800.

As medidas de PL das nanofibras em 1540nm foram realizadas com o mesmo sistema utilizado nas medidas de PL dos nanofios.

4.4 Espectroscopia Raman

No espalhamento Raman uma radiação, geralmente visível ou ultravioleta, interage com o sólido e é espalhada com frequência ligeiramente modificada. A frequência resultante (espalhada) da interação da radiação incidente com o sólido é determinada pela diferença entre as frequências da radiação espalhada e da incidente^{74,75}. Essa diferença corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais e é denominada como deslocamento Raman.

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas com o objetivo de determinar a distribuição de tamanhos dos nanocristais.

Quando um fóton é espalhado inelasticamente por um centro espalhador, por conservação de energia esse fóton pode ganhar ou perder energia na interação com a molécula. Se a frequência do fóton espalhado for menor que a do incidente (o fóton perdeu energia no espalhamento) essa mudança na frequência é chamada de espalhamento Stokes. Se a frequência do fóton espalhador for maior que a incidente (o

fóton absorveu energia), a mudança é chamada de espalhamento Anti-Stokes (figura 4.3).

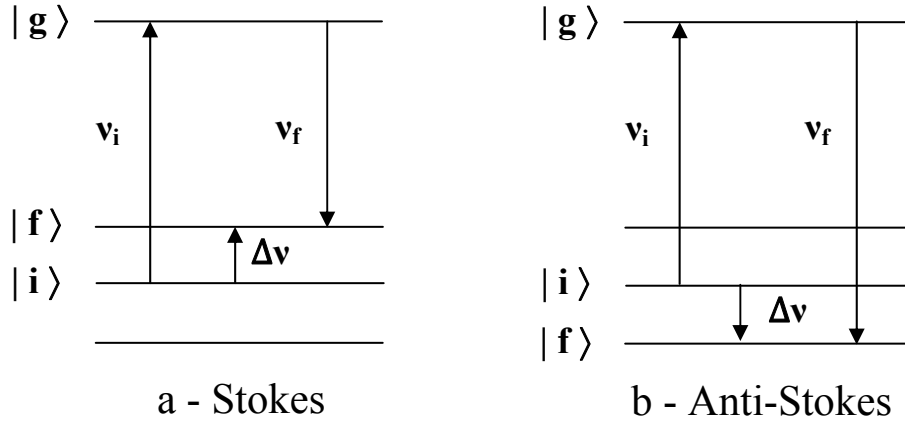


Figura 4.3 - Níveis de energia no espalhamento Raman.

Em cristais, o espalhamento Raman é devido ao aniquilamento do fóton incidente de frequência inicial ν_i e momento k_i na rede cristalina. Esse efeito resulta na excitação de uma vibração na rede (fônon) de frequência ν_R e momento k_R e na emissão de um fóton de frequência ν_f e momento k_f .

Da conservação da energia e momento, temos:

$$h\nu_f = h\nu_i \pm h\nu_R$$

$$\omega_f = \omega_i \pm \omega_R$$

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}_R$$

Os sinais + e – referem-se às regiões Anti-Stokes e Stokes respectivamente. Como se trata de um processo de acoplamento entre o campo elétrico incidente e as vibrações da rede somente alguns modos podem contribuir para o espectro Raman. Neste caso somente os modos onde $\mathbf{k}$ é próximo de zero contribuirão devido à vibração

ocorrer na 1ª zona de Brillouin ($K_R \ll \pi/a$, onde a é o parâmetro de rede). Nos cristais isto resulta em linhas espectrais estreitas e bem definidas⁷⁶.

A espectroscopia Raman é uma técnica de alta resolução que fornece rapidamente informações químicas e estruturais da maioria dos materiais, compostos orgânicos e inorgânicos permitindo assim sua identificação.

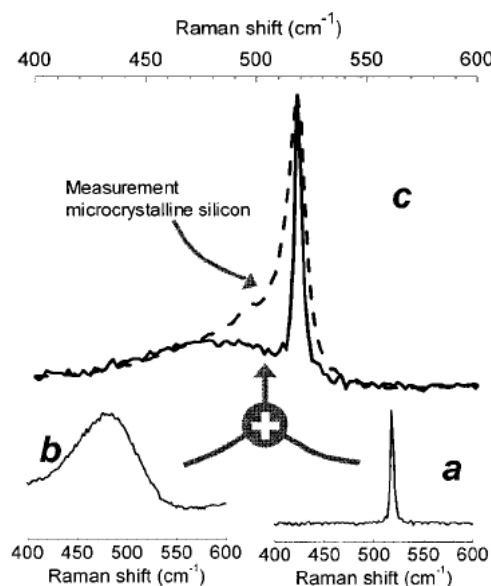


Figura 4.4 - (a) Espectro Raman de c-Si. (b) Espectro Raman de a-Si. (c) Soma dos espectros a e b (linha continua). Medida em silício microcristalino (linha tracejada) [77].

Para o caso do silício cristalino, somente fônons ópticos com energia de 64 meV (520 cm^{-1}) tem momento zero, criando o pico agudo mostrado na figura 4.4a. Para o caso do silício amorfo, devido à ausência de ordem de longo alcance a regra de seleção do momento torna-se flexível e uma variedade de modos de fônons e energias é permitida o que acarreta no alargamento das linhas espectrais. Como exemplo, podemos observar o espectro Raman para um material amorfo mostrado na figura 4.4b, onde a forma do espectro é praticamente uma banda larga centrada em 480 cm^{-1} . A figura 4.4c mostra o espectro referente à soma dos espectros de a e b após mudança de escala (linha continua) e o espectro Raman de $\mu\text{c-Si}$ (linha tracejada)⁷⁷. Pode-se

notar que não é possível obter um bom ajuste sem considerar o alargamento da linha a 520 cm^{-1} .

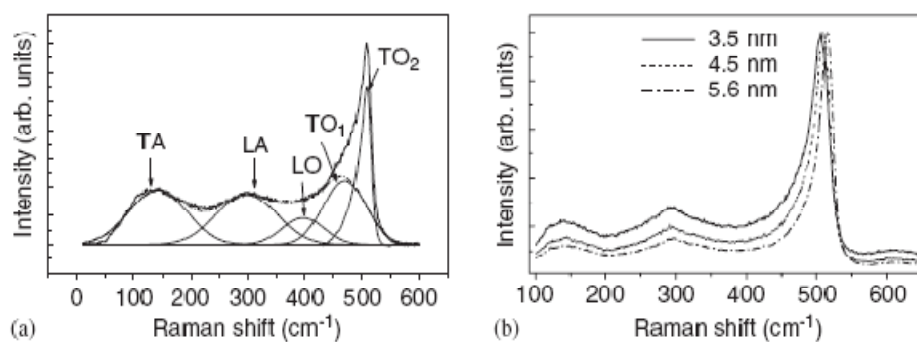


Figura 4.5 - (a) Espectro Raman típico de nc-Si. O espectro pode ser decomposto nos modos TA, LA, LO, TO₁ e TO₂. (b) Espectro Raman para nc-Si com diferentes tamanhos [78].

A figura 4.5a mostra o espectro Raman em uma amostra de nc-Si obtidos a partir de filmes finos preparados por PECVD. Podemos observar quatro regiões que correspondem ao espalhamento por quatro tipos de modos de fônons: um transversal acústico (TA) com pico em 150 cm^{-1} , um longitudinal acústico (LA) em 300 cm^{-1} , um longitudinal óptico (LO) em 380 cm^{-1} e um transversal óptico (TO) que pode ser dividido em TO₁ com pico em 480 cm^{-1} , da contribuição do silício amorfo, e TO₂ com pico em 510 cm^{-1} , da contribuição do silício cristalino. Na figura 4.5b observa-se o deslocamento e a forma do pico Raman quando o tamanho dos nanocristais muda. Quanto menor o nanocristal maior é o *Raman Shift (redshift)* e mais largos são os espectros⁷⁸.

Além do deslocamento no pico Raman devido ao efeito de confinamento de fônons há a possibilidade de deslocamentos devido à tensão (stress) na superfície dos nanocristais. Esse stress pode estar associado à interface com a matriz. A tensão na superfície dos nanocristais pode mudar a energia de espalhamento dos fônons resultando no deslocamento das linhas dos espectros Raman⁷⁹. O valor do stress aumenta quando a largura de linha ou o *redshift* aumentam, ou seja, quanto menor o

nanocristal maior será a influência da tensão em sua superfície⁸⁰. Se o stress for do tipo compressivo, significa que as distâncias entre os átomos estão menores do que deveriam e nesse caso a energia dos fônons torna-se maior (*blueshift*). Ao contrário, para um stress expansivo a distância aumenta diminuindo a energia dos fônons (*redshift*).

De acordo com o modelo de confinamento de fônons^{81,82}, quando o tamanho de um cristal diminui há a relaxação da regra de conservação do momento $\mathbf{q}$ e surge uma faixa de vetores possíveis ($\Delta\mathbf{q}=1/d$), onde d é o tamanho característico (diâmetro do nanocristal). Para os nanocristais pode-se considerar a função de onda do fônon como estando parcialmente confinada no volume do cristal.

O espalhamento Raman de primeira ordem $I(\omega)$ pode ser dado por:

$$I(\omega) = \int_0^1 \frac{e^{\frac{-q^2 L^2}{4a^2}}}{[(\omega - \omega(q))^2 + (\frac{\Gamma_0}{2})^2]} d^3 q \quad (\text{XIII})$$

Onde q é o vetor de onda do fônon dado em unidades de $2\pi/a$, a é o parâmetro de rede do silício (5,430 Å), Γ_0 é a largura de linha do fônon do silício *bulk* ($\sim 4 \text{ cm}^{-1}$) e L é o comprimento de correlação relacionado com o tamanho do nanocristal de Si. A relação de dispersão $\omega(q)$ do fônon é:

$$\omega^2(q) = A + B \cos\left(\frac{\pi q}{2}\right) \quad (\text{XIV})$$

Onde os parâmetros $A=1,714 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ e $B=1,000 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ são valores obtidos experimentalmente⁸³. O tamanho dos grãos pode ser estimado através do parâmetro de ajuste L .

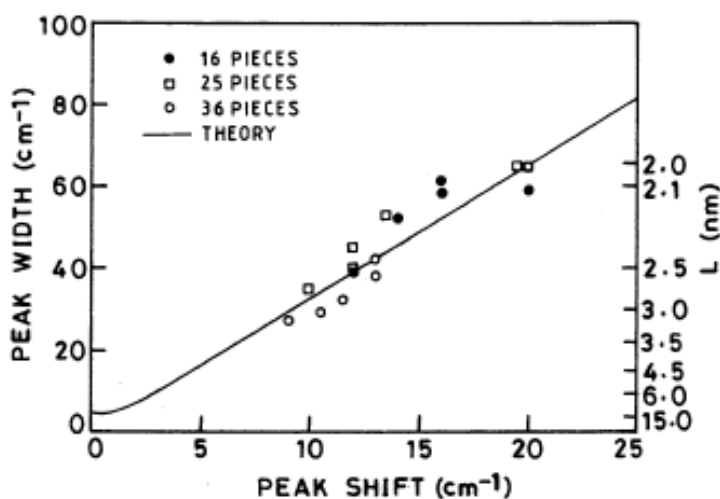


Figura 4.6 – Largura versus deslocamento do pico Raman de primeira ordem para nanocristais com diferentes composição de Si/SiO₂ e diferentes temperaturas de tratamento térmico. A linha sólida é a curva teórica calculada usando o modelo de confinamento de fônons. O eixo L representa o tamanho dos nanocristais [84].

A figura 4.6 mostra o resultado experimental e o cálculo teórico do tamanho de nanocristais de silício em função da largura do espectro de Raman obtidos por Mishra e Jain⁸⁴ com o modelo de confinamento de fônons sem considerar efeitos de stress (equação XIII).

Segundo Yang et al.⁸⁰, a variação no comprimento das ligações Si-Si devido ao stress nos nanocristais pode ser calculada utilizando a seguinte relação:

$$\frac{\Delta E}{\omega_0} = -3\gamma \frac{a_{nc}-a}{a} \quad (XV)$$

Onde ΔE é a diferença na posição do pico do espectro experimental e o obtido pela equação XV, $\omega_0=520\text{cm}^{-1}$, a_{nc} é o parâmetro de rede dos nanocristais e $a= 5,43\text{\AA}$ e $\gamma=1$ é a constante de Grüneisen.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no Centro de Componentes Semicondutores – CCS da Unicamp, com o auxílio da técnica Mara Adriana utilizando o equipamento NANOFINDER 30 – Modelo Solar T2 – NT MDT

acoplado a um microscópio confocal OLYMPUS IX71 e um laser de Ar^+ com um comprimento de onda de 488nm.

Como foi utilizado um substrato de silício não era possível obter informação dos nanocristais de Si, pois o sinal do substrato era muito intenso. A utilização de um microscópio confocal foi importante para minimizar o sinal proveniente do substrato. Através de uma abertura (*pinhole*) no plano conjugado (onde a imagem é formada) pode-se limitar o sinal que chega ao detector proveniente da amostra, rejeitando a luz fora de foco⁸⁵.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM

A Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Electron Microscopy* - SEM) é uma ferramenta muito importante para a análise estrutural. Essa técnica consiste em varrer a superfície de uma amostra com um feixe de elétrons e detectar os elétrons espalhados após a interação com o material. Com a SEM é possível obter informações da topologia e composição química dos materiais. Neste trabalho, a técnica de SEM foi utilizada para estudar a morfologia dos nanofios de ZnO.

Na SEM, elétrons provenientes de um cátodo termiônico (canhão constituído por um filamento de Tungstênio ou por um cristal de LaB_6 de onde os elétrons são ejetados por aquecimento) ou *field-emission* (canhão constituído por uma ponta muito fina de Tungstênio de onde os elétrons são arrancados por uma tensão de $\sim 10^7$ V/cm para formar o feixe) são acelerados por um potencial de 1-50 kV entre o cátodo e o ânodo. A seção de choque do feixe do canhão é da ordem de 10-50 μm para o termiônico e 10-100nm para o *field-emission*⁸⁶. O feixe é controlado por um sistema de lentes elétricas que diminuem o tamanho do feixe para 1-10nm.

Espalhamentos elásticos e inelásticos são os processos de interação atômica elementares entre o feixe e a matéria estudada. O sinal final usado para formar a imagem não é geralmente o resultado de um único processo de espalhamento.

Os modos básicos de formação de imagem no microscópio eletrônico de varredura são⁸⁶: Elétrons Secundários (SE), Elétrons *Backscattered* (BSE) e Elétrons Transmitidos.

Elétrons Secundários (SE): O modo SE é o mais importante, pois os elétrons secundários, de baixa energia, podem ser coletados por uma grade posicionada ao lado da amostra. Esses elétrons são os responsáveis pelas informações topográficas da amostra. Os elétrons secundários são provenientes de uma camada muito fina da amostra, cerca de poucos nanômetros. Isso permite uma resolução da ordem de 5-20 nm.

Backscattered Elétrons (BSE): No modo BSE os elétrons provenientes da amostra não são afetados pelo campo eletrostático dos coletores devido à sua trajetória. Neste caso, os detectores são posicionados em ângulo sólido para coletarem os elétrons. Cintiladores e detectores semicondutores são utilizados. Os elétrons retro-espalhados são resultado da desaceleração dos elétrons primários devido à múltipla perda de energia causada pelos espalhamentos a grandes ângulos.

Elétrons transmitidos: Se a amostra é transparente aos elétrons incidentes, os elétrons transmitidos podem ser facilmente detectados por um cintilador ou detector semicondutor posicionado abaixo do porta-amostra.

As medidas de SEM foram realizadas no Laboratório de Química da Texas Christian University – Texas – USA utilizando o microscópio de varredura JEOL – JSM 6100, detectando elétrons secundários.

4.6 Análise de Raio-X – Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX)

EDX é uma técnica utilizada em conjunto com SEM para determinar a composição química de materiais.

Na EDX⁸⁷, um feixe de elétrons atinge a superfície de uma amostra condutora. A energia do feixe é tipicamente da ordem de 10-20keV. A interação desse feixe com a amostra pode arrancar elétrons das camadas mais energéticas (elétrons de caroço). A

ocupação desses estados (buracos) causa a emissão de raios-x. Como esse processo de emissão é muito particular é possível identificar o elemento emissor do raio-x e conseqüentemente determinar a composição química de um composto.

Devido à baixa intensidade dos raios-x (devido à reabsorção pelo meio em que eles foram gerados) a concentração dos elementos não pode ser determinada de forma precisa sem algum tipo de correção. Esse problema acaba limitando a técnica que passa a ter a função principal de determinar apenas a composição dos materiais. Outra conseqüência é o longo tempo de aquisição necessário para formar uma imagem. Os elementos com um número atômico muito baixo são difíceis de ser detectados por EDX.

As medidas de EDX foram realizadas no Laboratório de Química da Texas Christian University – Texas – USA utilizando o microscópio de varredura JEOL – JSM 6100. Foi utilizado um detector de SiLi resfriado com nitrogênio líquido e protegido por uma janela de berílio que filtra o sinal de elementos de número atômico menor que 11 (Na).

4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM

A maior vantagem da microscopia eletrônica de transmissão é a possibilidade de obter informações no espaço real (modo imagem) e no espaço recíproco (modo difração) quase simultaneamente.

Um microscópio eletrônico pode ser comparado com um projetor de slides que fornece uma imagem 2D de uma amostra real⁸⁸. Para isso é necessário a utilização de um feixe de elétrons de alta energia (>100 kV) produzido por um canhão de elétrons. Esse feixe atravessa a amostra interagindo de maneira elástica, inelástica e por absorção. Devido a essas interações, o feixe pode ser transmitido diretamente ou espalhado pela amostra. A recombinação do feixe transmitido por uma lente objetiva após atravessar a amostra gera o que chamamos de imagem.

Existem dois modos básicos de imagem em TEM, o *bright-field* e o *dark-field*. No modo *bright-field*, uma abertura que permite somente a passagem do feixe direto é colocada no plano focal da lente objetiva. Neste caso a imagem é formada pela interação fraca do feixe com a amostra. Neste modo é possível distinguir áreas da amostra pela diferença de contraste devido a átomos pesados, regiões cristalinas e espessas. No modo *dark-field*, o feixe direto é bloqueado enquanto a abertura da objetiva permite a passagem de um ou mais feixes difratados. Devido à grande interação do feixe difratado com a amostra, é possível visualizar defeitos e tamanhos de partículas.

A microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) é uma ferramenta muito utilizada na análise de nanoestruturas. Sua principal função é fornecer informações da estrutura e defeitos dos materiais com resolução subnanométrica.

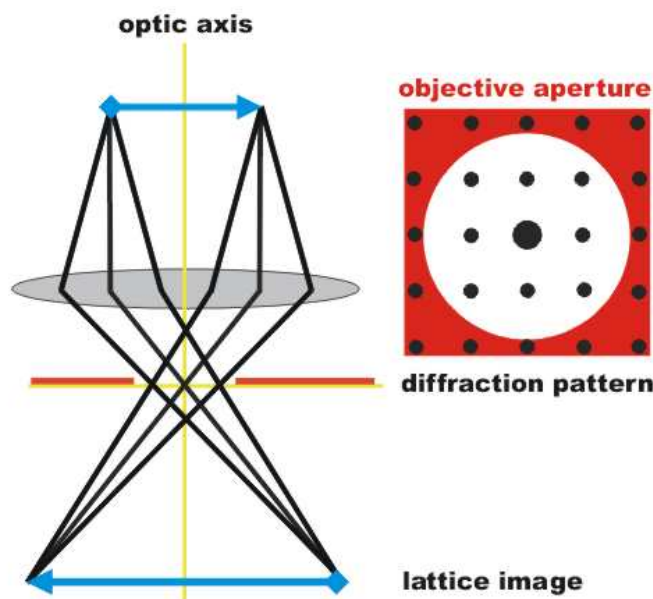


Figura 4.7 – Desenho esquemático da configuração dos feixes difratados na formação de uma imagem de HRTEM. A abertura na lente objetiva deve ser tal que o maior número de feixes possíveis seja selecionado para a construção da imagem [89].

Ao contrário dos modos de imagem de TEM, na microscopia de alta resolução uma abertura grande é utilizada para selecionar o maior número de feixes possível (figura 4.7)⁸⁹. A imagem é formada pela interferência dos feixes difratados com o direto. Na imagem de alta resolução, devido à mudança de fase sofrida pelos elétrons espalhados ao passar pela amostra podemos obter informações sobre a estrutura atômica da partícula. Essa mudança de fase tem ligação direta principalmente com o tipo de átomo espalhador e ângulo de espalhamento, de maneira que para átomos diferentes teremos padrões diferentes de interação. Nesse tipo de medida é fundamental que a amostra esteja orientada em relação ao feixe para que seja possível identificar o seu arranjo atômico.

Neste trabalho, a utilização de microscopia eletrônica na caracterização dos materiais nanoestruturados foi muito importante para a determinação de tamanhos (TEM) e na análise mais detalhada da sua estrutura (HRTEM).

4.8 Preparação de amostras para HRTEM

4.8.1 Nanocristais de Silício

Para as medidas de microscopia eletrônica é necessário uma preparação especial das amostras analisadas. A preparação é feita basicamente utilizando polimentos mecânicos (lixas) e iônicos (feixe de íons). O objetivo desses polimentos é deixar as amostras finas o suficiente para que haja transmissão de elétrons com as informações estruturais desejadas.

No modo de preparação na geometria *cross section* é observada a borda do material através do posicionamento da amostra com um corte seccional perpendicular ao feixe de elétrons do microscópio. Essa técnica de preparação de amostras é muito útil quando se deseja observar interfaces de materiais resistentes como nanocristais em matrizes sólidas. Outra técnica de preparação que foi utilizada é a precipitação das nanoestruturas em grades de cobre quando imersas em solução (colóides). Ela foi

utilizada para amostras que podem ser retiradas facilmente do substrato, como é o caso dos nanofios de ZnO.

Para otimizar o tempo de preparação utilizando a geometria *cross section* são preparadas duas amostras por vez. Primeiramente cola-se as amostras com as faces dos filmes voltadas uma para a outra. A seguir, colocam-se as amostras no interior de um tubo de cobre que é preenchido com cola (figura 4.8). O tubo é utilizado como suporte mecânico para as amostras. Então são cortados discos das amostras com aproximadamente 500 μ m e em seguida lixados utilizando um suporte (*Grinder*) que permite regular a espessura a ser lixada para diminuir ainda mais suas dimensões, figura 4.9. Em seguida é feito o *dimpling* da amostra (a amostra é “cavada” no formato de cunha), figura 4.10a.

Finalmente para deixar a amostra quase transparente usa-se um polimento iônico (figura 4.10b). Polimento iônico consiste em um ataque por um feixe de íons (Ar) na região onde a amostra foi cavada pelo *dimpling* para afinar ainda mais sem o risco de choques mecânicos. Foi utilizado no polimento iônico o *Precision Ion Polishing System* (PIPS) com ângulos de ataque de +10° a -10° e canhões ajustáveis independentemente. Essa última etapa é realizada até a formação de um furo no centro da amostra. Somente nas bordas desse furo é possível a realização das medidas, pois é o local mais fino da amostra (~20nm).

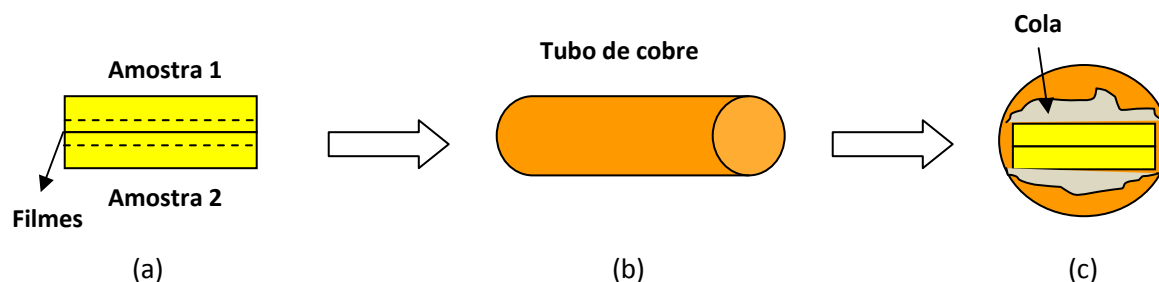


Figura 4.8 - Preparação das amostras para HRTEM. (a) Amostras coladas. (b) Tubo de cobre onde são introduzidas as amostras. (c) Amostra pronta para ser cortada.

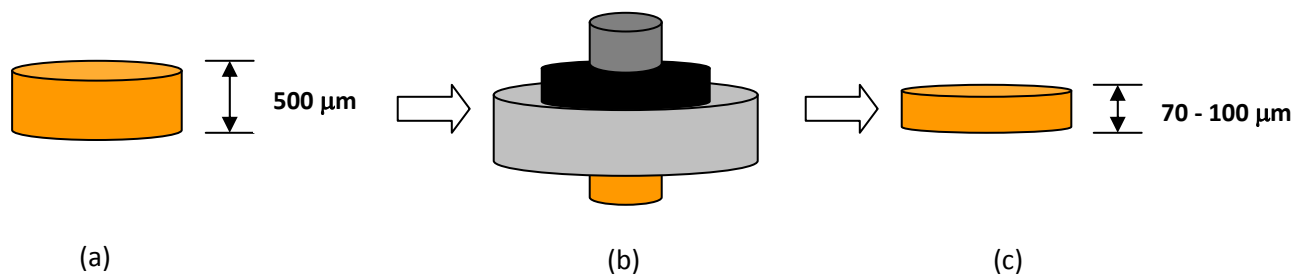


Figura 4.9 - Preparação das amostras para HRTEM. (a) Amostra cortada depois de ser colocada no tubo. (b) Grinder com a amostra para ser lixada. (c) Amostra depois de lixada.

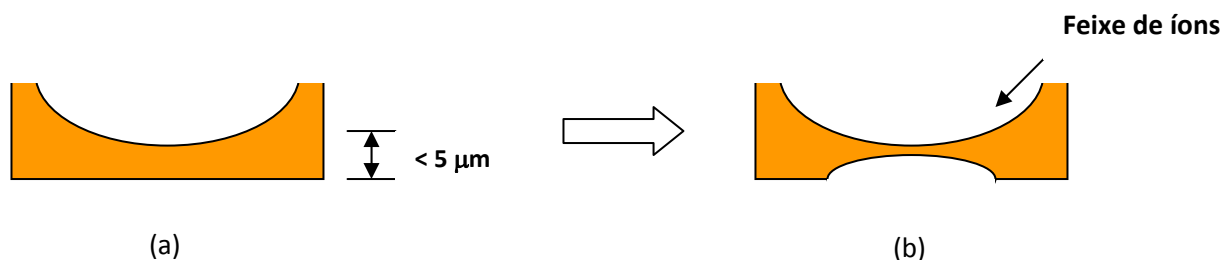


Figura 4.10 - Preparação das amostras para HRTEM. (a) Dimpling da amostra. (b) Amostra após o ataque iônico.

4.8.2 Nanofios de ZnO

A preparação das amostras de nanofios de ZnO com Er é muito mais simples que a técnica utilizada para os nanocristais de silício obtidos. Os nanofios obtidos por VLS são removidos dos substratos e colocados sobre uma grade de cobre que já funciona como suporte mecânico para a visualização no microscópio.

A preparação dessas amostras é realizada da seguinte forma: com uma espátula, é recolhido um pouco dos nanofios do substrato e a seguir colocados em solução contendo 2 a 4ml de etanol. A solução contendo os nanofios é submetida a ultra-som por aproximadamente 30min para separá-los. Utilizando uma grade de cobre sobre um filtro de papel, são pingadas 5 a 8 gotas da solução sobre a grade, sempre esperando que uma gota seque para poder pingar a próxima. Com esse procedimento,

os nanofios se fixam na grade e a amostra está pronta para ser colocada no interior do microscópio e analisada.

As medidas de HRTEM das amostras de nanocristais de Silício e nanofios de ZnO foram feitas em colaboração com o Dr. Daniel Biggemann no LME (Laboratório de Microscopia Eletrônica) do LNLS utilizando o equipamento JEM-3010, UPR, 300kV e no Institute of Microcharacterisation, University Erlangen-Nuremberg, Alemanha, com o equipamento Philips CM 300 UT de alta resolução com uma CCD com resolução de 1024x1024, operado a 300kV.

4.9 Extended X-ray Absorption Fine Structure - EXAFS

Medidas de EXAFS consistem basicamente em analisar as oscilações de uma região do espectro de absorção de um elemento devido a interferência dos fotoelétrons provenientes desse elemento ao interagir com um feixe de raio-x com seus átomos vizinhos. Com elas é possível obter informação sobre a estrutura do material como distâncias, tipo e número de vizinhos do átomo absorvedor⁹⁰. Quando um átomo absorve raio-x, os elétrons desse átomo podem ser ejetados de suas camadas eletrônicas (efeito fotoelétrico). Se o átomo absorvedor do raio-x não possui nenhum vizinho suficientemente próximo, seu espectro de absorção terá um aumento abrupto na borda de absorção e uma queda suave acima da borda⁹¹ (figura 4.11a). Quando um elétron é ejetado de um átomo isolado, o estado final do fotoelétron pode ser representado por uma onda esférica expandindo. Porém, quando o átomo absorvedor não está isolado, o fotoelétron pode ser espalhado por um átomo vizinho.

Neste caso, o espectro de absorção é alterado devido à interferência da onda espalhada pelo átomo vizinho com a emitida pelo absorvedor. As oscilações $\chi(k)$ observadas no espectro de absorção da figura 4.11b são resultado da interferência (construtiva e destrutiva) entre a onda emitida e a onda retro-espalhada.

Interferências entre as componentes dessas ondas afetam a probabilidade $P(E)$ do átomo alvo absorver o raio-x incidente. Essa probabilidade é proporcional ao

quadrado dos elementos da matriz de transição que conecta os estados finais e iniciais do elétron⁹².

No espectro de EXAFS ocorre o chamado espalhamento simples devido à interação de apenas dois átomos, um absorvedor e o espalhador. Nesta região, o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis.

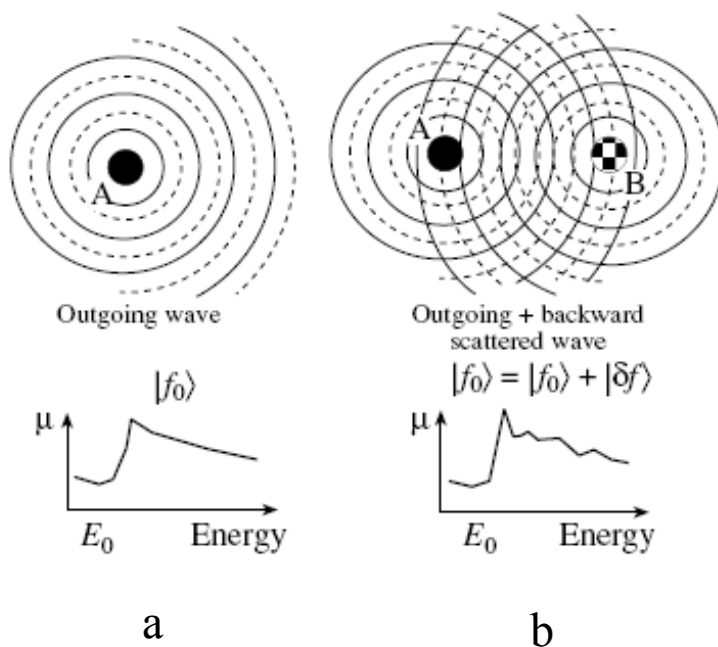


Figura 4.11 - Figura esquemática do processo EXAFS. a) Átomo isolado. b) Fenômeno de interferência entre as ondas dos dois átomos [92].

A figura 4.11 mostra que a função de onda de um fotoelétron ejetado de um átomo absorvedor A é descrita por uma onda esférica se propagando de dentro para fora do átomo. Esta onda pode ser retro-espalhada por um átomo vizinho B e sofrer interferência com ela mesma no caminho de volta ao átomo. Devido à interferência construtiva entre a onda espalhada e a proveniente do átomo absorvedor, temos o aumento da amplitude do estado final da função de onda. Por outro lado, temos a

diminuição da amplitude devido à absorção de um raio-x de diferente energia que resulta em uma interferência destrutiva entre as duas ondas.

Como consequência da absorção dos raios-x, a função de onda resultante terá sua amplitude aumentada ou diminuída muitas vezes, resultando em oscilações dependentes da energia na probabilidade de absorção dos átomos.

As oscilações $\chi(k)$ carregam informações a respeito da ordem local ao redor do átomo absorvedor, como o número de coordenação e distância aos vizinhos nas camadas mais próximas.

Por se tratar de um processo que envolve apenas dois átomos, EXAFS não fornece informações de ângulos entre as ligações e como consequência não é possível saber sobre a estrutura do composto. Para saber sobre a simetria local em torno do átomo absorvedor, o espectro XANES é o mais indicado nessa análise.

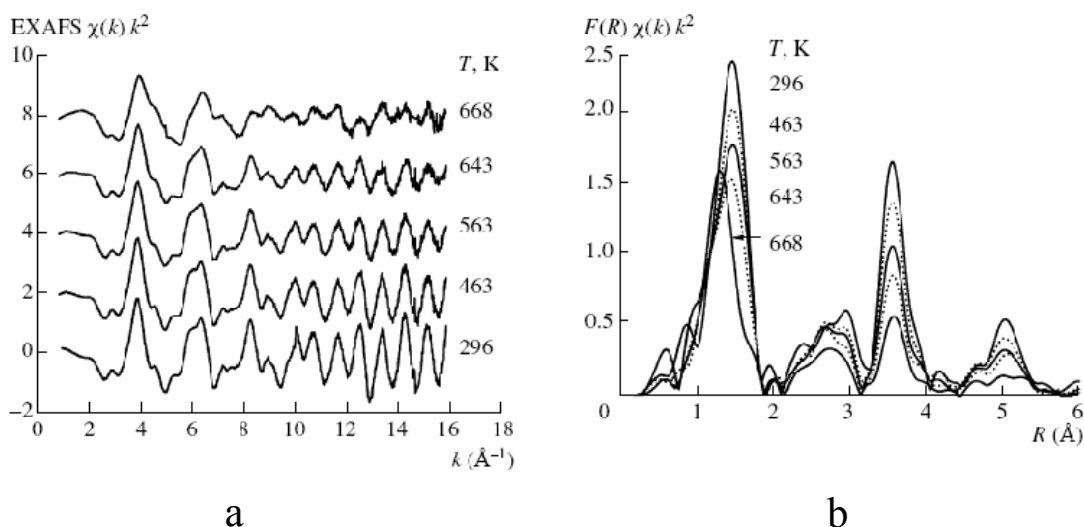


Figura 4.12 – Exemplo de espectro de EXAFS. a) $\chi(k)$ isolado do espectro completo de EXAFS. b) Após a transformada de Fourier [92].

O tratamento dos dados de EXAFS não é simples e requer alguns passos e aproximações. Os dados são primeiramente normalizados em termos de $d\mu(E)$. Onde d

é a espessura da amostra e $\mu(E)$ o coeficiente de absorção de raio-x. As oscilações de EXAFS em termos de $\chi(k)$ são obtidas eliminando o sinal da linha de base $\mu_0 d(k)$ acima da borda. O próximo passo é isolar o sinal de EXAFS (figura 4.12a) e através de uma transformada de Fourier (figura 4.12b), $\chi(k)$ é transformado para o espaço real em uma pseudo-função de distribuição radial (PRDF)⁹¹.

A comparação da função de PRDF obtida experimentalmente com estruturas conhecidas fornece informações qualitativas das esferas de coordenação. Algumas informações quantitativas podem ser obtidas isolando-se um pico na função PRDF e calculando a transformada de Fourier inversa do pico. Com esse tipo de análise pode-se identificar quem são os átomos vizinhos, com quantos átomos o absorvedor está ligado, o comprimento de suas ligações atômicas e o fator de Debye Waller que representa a largura da distribuição de centros espalhadores está relacionado com a desordem estrutural radial. Quanto maior esse fator mais desordenada é a estrutura.

Os resultados de EXAFS apresentados neste trabalho foram obtidos medindo-se o sinal na borda L_{III} do Er. O feixe monocromático de raios-X utilizado na medida é obtido usando um monocromador duplo de Si $\langle 111 \rangle$. A absorção de raios-X é detectada através do monitoramento da fluorescência do Er utilizando um detector de Ge de 15 elementos. Foi feita a medida de EXAFS de uma referencia de Er_2O_3 para comparar com o sinal da amostra e verificar se o Er estava na forma de Er_2O_3 ou ligado a algum outro elemento diferente do oxigênio. Como a referencia está na forma de pó, sua absorção é medida por transmissão.

As medidas de EXAFS foram realizadas utilizando as Linhas D04B - XAS1 e D08B - XAFS2 do LNLS – Laboratório Nacional de Luz Sincrotron – Campinas. Os dados foram tratados com o software WinXAS.

CAPÍTULO 5

Resultados e Discussão

5.1 Nanocristais de Silício

Na primeira etapa desse trabalho foi feita uma calibração da composição das amostras em função de parâmetros de deposição no sistema de RF-sputtering. Essa calibração consistiu na determinação do teor de oxigênio no filme em função da pressão parcial de O_2 durante a deposição. O objetivo desse estudo preliminar foi obter de forma reprodutível amostras com concentrações de silício entre 34 e 45 at. %, potenciais formadores dos nanocristais⁹³.

5.1.1 Composição e parâmetros ópticos das amostras

Para esse estudo inicial foi preparada uma primeira série de amostras de filmes finos SiO_x variando somente a pressão parcial de oxigênio entre $0,5 \times 10^{-5}$ e $8,0 \times 10^{-5}$ mbar e mantendo todos os demais parâmetros constantes.

A composição dos filmes foi determinada por RBS utilizando um feixe de partículas α de 2,2 MeV. A figura 5.1 mostra um exemplo de um espectro de RBS da amostra preparada sobre substratos de UDAC (Ultra Dense Amorphous Carbon), com $0,5 \times 10^{-5}$ mbar de pressão parcial de oxigênio. Os parâmetros ópticos foram determinados por medidas de transmitância. A figura 5.2 mostra o espectro de transmitância da amostra 04h24 preparada com $5,5 \times 10^{-5}$ mbar de pressão parcial de oxigênio.

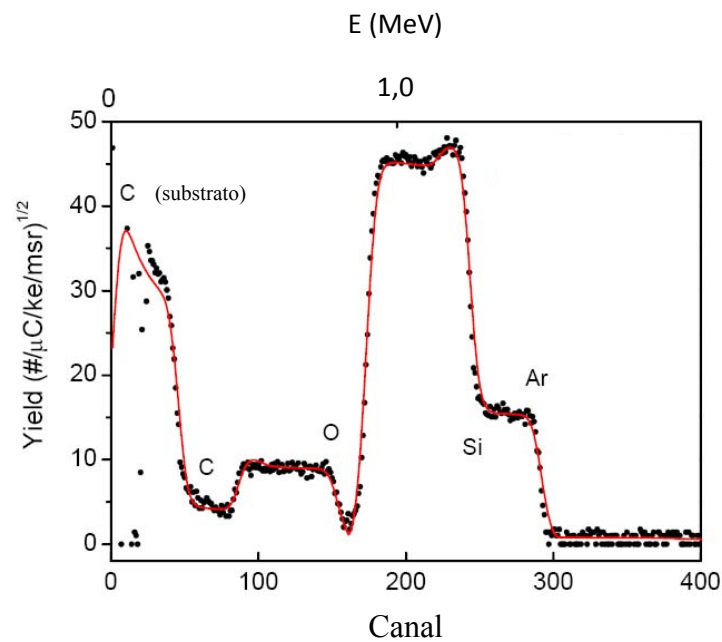


Figura 5.1 - Espectro de RBS (pontos) e simulação (linha vermelha) para uma amostra preparada com $0,5 \times 10^{-5}$ mbar de pressão parcial de oxigênio. Essa amostra contém 81 at. % de Si. As bordas dos elementos selecionados estão indicadas.

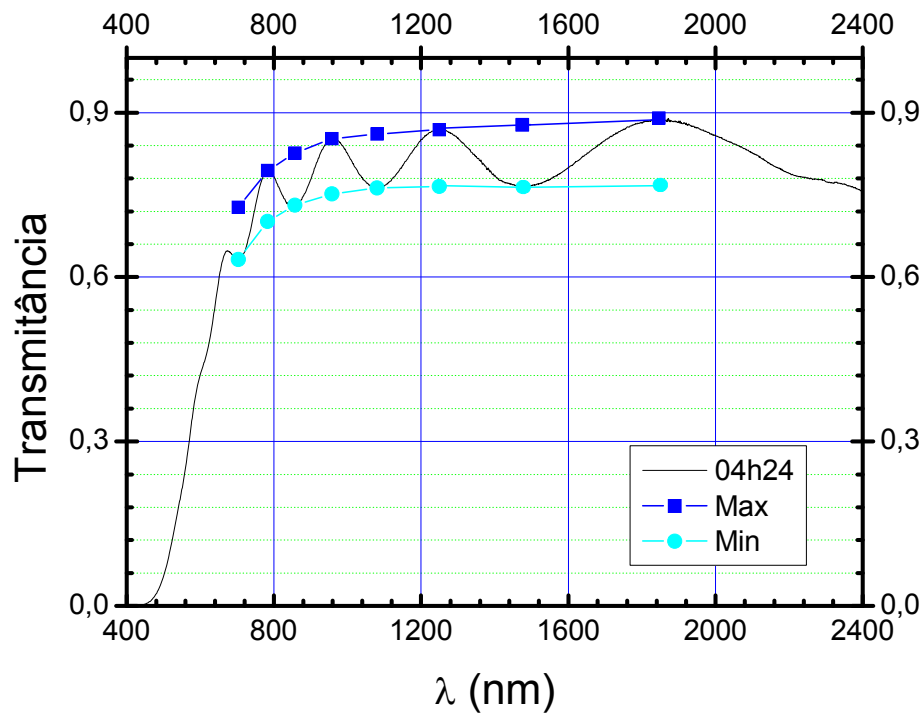


Figura 5.2 - Espectro de transmitância para uma amostra com $5,5 \times 10^{-5}$ mbar de pressão parcial de oxigênio e 52 at. % de Si. As envoltórias dos máximos e mínimos de interferência também são mostradas (ver seção 4.1).

Amostra ⁱ	Pressão O ₂ (mbar)	Esp (SW) ± 10[nm]	Esp (RBS) ± 20[nm]	Gap Óptico ± 0,1[eV]	n	[Si] ± 1 at. %	[O] ± 1 at. %	[Ar] ± 0,5 at. %	[C] ± 1 at. %
04h10	8,0x10 ⁻⁵	---	760	2,5	1,6	30	62	0	8
04h11	7,0x10 ⁻⁵	---	880	2,5	1,7	32	60	0	8
04h12	6,0x10 ⁻⁵	---	1220	2,3	1,8	34	59	1,0	6
04h26	5,8x10 ⁻⁵	1100	1000	2,3	1,8	34	58	0	8
04h24	5,5x10 ⁻⁵	1000	980	2,2	1,9	52	41	2,0	5
04h13	5,0x10 ⁻⁵	930	1110	2,2	1,9	41	54	1,0	4
04h16	4,0x10 ⁻⁵	880	980	2,0	2,4	56	38	2,0	4
04h17	3,0x10 ⁻⁵	860	920	1,9	2,7	62	31	3,0	4
04h18	2,0x10 ⁻⁵	820	870	1,7	3,1	70	21	4,0	5
04h19	1,0x10 ⁻⁵	850	800	1,5	3,5	79	11	6,0	4
04h20	0,5x10 ⁻⁵	710	700	1,4	3,8	81	4	6,0	9

Tabela I - Parâmetros ópticos e composição em função da pressão parcial de oxigênio durante a deposição. Esp (SW) e Esp (RBS) são as espessuras obtidas pelos métodos de Swanepoel e RBS respectivamente. Gap Óptico corresponde ao E₀₄ (ver texto), n é o índice de refração. [Si], [O], [Ar] e [C] são as concentrações dos elementos presentes nos filmes obtidas por RBS.

A tabela I mostra a relação entre pressão parcial de oxigênio e alguns parâmetros ópticos e estruturais das amostras.

O método de Swanepoel é mais preciso para obter a espessura dos filmes, pois a interferência é muito sensível a diferença de fase entre a onda incidente e a refletida. Essa fase depende somente da espessura e nesse caso, só ocorre interferência nos filmes. Em RBS a espessura é obtida a partir do número de átomos determinados do filme e assumindo uma densidade média que em geral não é muito precisa, resultando em um valor menos preciso.

ⁱ As amostras são identificadas com o seguinte critério: em primeiro lugar o ano em que elas foram preparadas. As letras são referentes ao mês, por exemplo, *a* para janeiro. Os dois últimos dígitos mostram o dia em que elas foram preparadas.

Para as amostras 04h10, 04h11 e 04h12 mostradas na tabela I não foi possível calcular os parâmetros através do método de Swanepoel. Quando a pressão parcial de oxigênio é grande, de $6,0 \times 10^{-5}$ a $8,0 \times 10^{-5}$ mbar há formação de SiO_x com os valores de x próximos de 2. Nessas amostras o coeficiente de absorção é pequeno (filme quase transparente) e o índice de refração muito baixo, próximo ao do substrato (*Corning glass 7059*, composto de SiO_2 com aditivos). Neste caso, a amplitude de oscilação da interferência nos espectros de transmitância torna-se muito pequena, dificultando a determinação dos seus máximos e mínimos. Os valores dos *gap* óptico e índice de refração das amostras 04h10, 04h11 e 04h12 foram estimados a partir da extrapolação dos pontos do gráfico da figura 5.3.

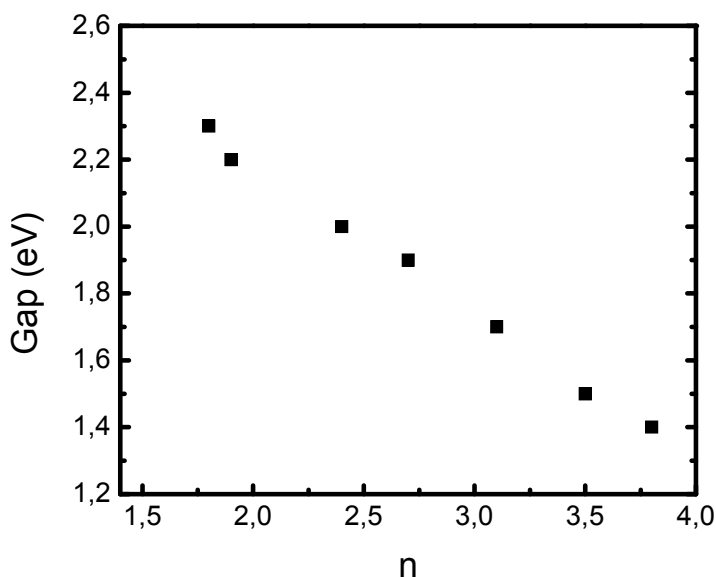


Figura 5.3 – Gap óptico em função do índice de refração obtidos pelo método de Swanepoel para os filmes das amostras da tabela I.

Todas as amostras analisadas por RBS revelaram a presença de carbono. Isso ocorre porque a câmara de sputtering estava contaminada devido a deposições anteriores (o sistema é compartilhado com colegas que estudam carbono amorfo). Para minimizar essa contaminação, antes das deposições seguintes foi feita uma deposição de SiO_x usando uma pressão parcial de oxigênio de $5,5 \times 10^{-5}$ mbar durante 30 minutos.

Esse procedimento cobre as paredes da câmara com o intuito de encapsular os resíduos de deposições anteriores.

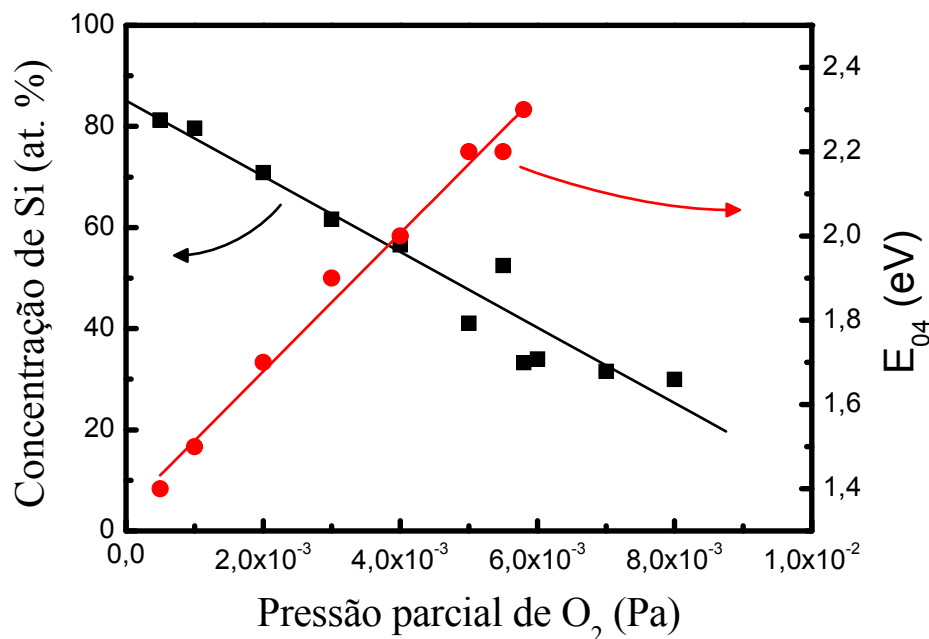


Figura 5.4 - Concentração de silício e gap E₀₄ em função da pressão parcial de oxigênio.

A figura 5.4 foi usada como curva de calibração para a concentração de Si e gap óptico em função da pressão parcial de O₂ nas deposições.

5.1.2 Formação dos Nanocristais

Após a calibração, foi feito um tratamento térmico nas amostras com concentração de Si entre 34 e 45 at. % utilizando um forno horizontal a 1250°C durante 1 hora em uma atmosfera de nitrogênio ultrapuro a 2L por minuto. Com o recozimento do sub-óxido de silício observamos a formação de nanocristais de silício em meio à matriz amorfa. A escolha desses parâmetros iniciais de tratamento térmico foi baseada nos estudos do grupo de F. lacona et al.³⁵.

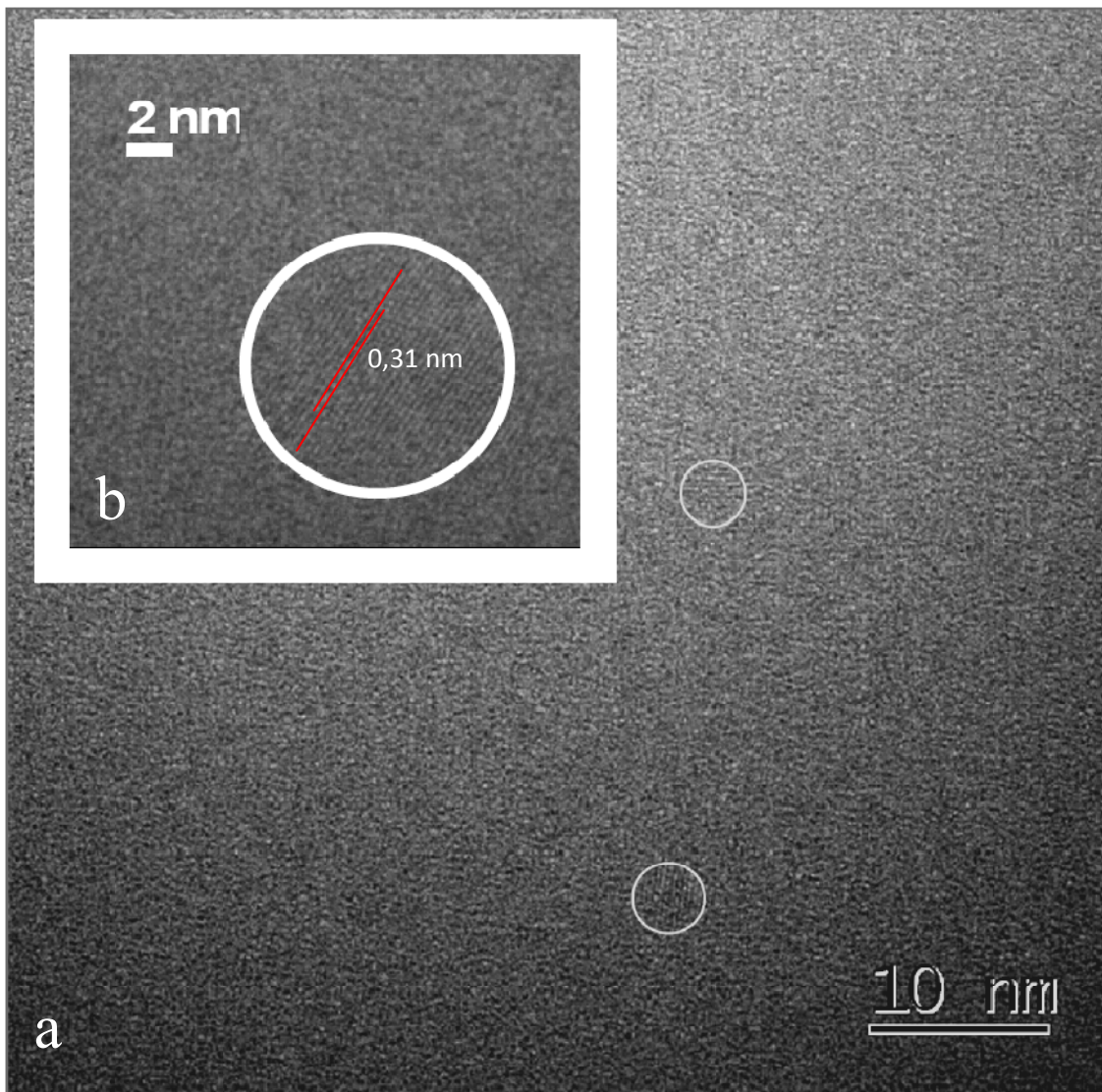


Figura 5.5 - a) Imagem de HRTEM dos nanocristais de silício da amostra 04h26. b) Destaque de um nanocristal de Si e sua separação entre os planos atômicos obtido através da imagem de HRTEM da amostra 04h13. Essas amostras foram preparadas com $5,8 \times 10^{-5}$ e $5,0 \times 10^{-5}$ mbar respectivamente. A temperatura de tratamento térmico foi a mesma para as duas (1250°C).

A figura 5.5a mostra uma imagem de HRTEM de uma amostra de SiO_x tratada a 1250°C . A imagem revela a presença de nanocristais de Si com aproximadamente 4nm de diâmetro. Na amostra 04h13 foram encontrados nanocristais maiores (8 a 10nm),

como podemos observar no destaque. O tamanho dos nanocristais é maior nas amostras com maior concentração de Si (submetidas ao mesmo tratamento térmico).

O nanocristal mostrado no destaque apresenta uma separação entre os planos de $0,31 \pm 0,01 \text{ nm}$ determinada usando o software Gatan Digital Micrograph⁹⁴. Essa separação corresponde à direção [111] no silício.

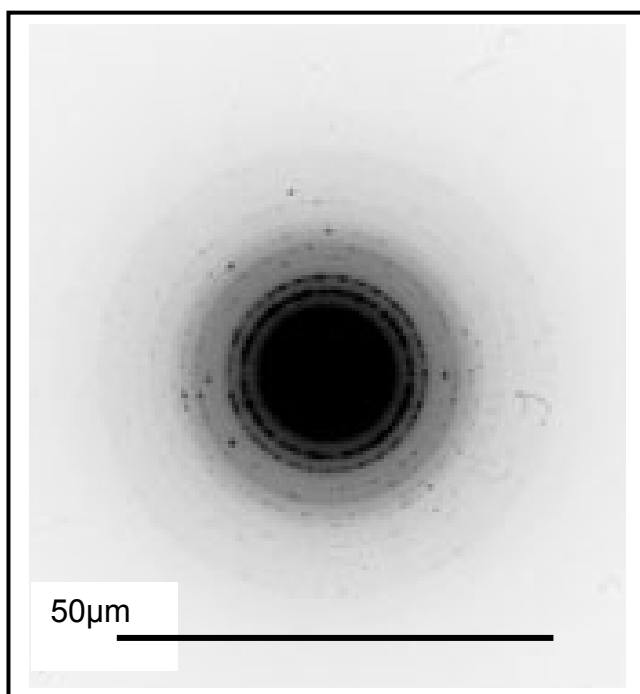


Figura 5.6 - Padrão de difração para os nanocristais da figura 5.5a. Os círculos indicam a presença de orientações diferentes para o mesmo material

Através da figura de difração da imagem 5.5a podemos verificar a presença de anéis ao redor do spot principal (figura 5.6), o que significa que os nanocristais estão orientados em várias direções. Medindo o raio dos anéis e considerando que o Si tem estrutura cúbica do diamante com parâmetro de rede de $0,357 \text{ nm}$ ⁴⁰, podemos determinar os índices de Miller correspondentes (apêndice A.1) à imagem da amostra 04h26 (figura 5.5a) listados na tabela II.

Anel	Raio (mm)	d (nm)	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
1	12,5 ± 0,5	0,19 ± 0,01	0	2	2
2	14,5 ± 0,5	0,16 ± 0,01	1	1	3
3	19,0 ± 0,5	0,12 ± 0,01	1	3	3
4	21,5 ± 0,5	0,11 ± 0,01	2	2	4

Tabela II - Cálculos das separações interplanares representadas pelos anéis da figura de difração (figura 5.6) referente aos nanocristais de Si da figura 5.5a. Os anéis foram numerados do centro para fora.

5.1.3 Nanocristais de Silício com Érbio

Após a obtenção dos primeiros nanocristais, foi preparada uma nova série de amostras de filmes finos de SiO_x com e sem érbio. A pressão parcial de oxigênio foi variada entre $4,0 \times 10^{-5}$ e $6,0 \times 10^{-5}$ mbar, intervalo onde há formação de nanocristais após tratamento térmico. Os filmes com érbio foram preparados utilizando 1/2, 1, 2 e 3 cacos do material metálico (pedaços de 4mm²) posicionados sobre o alvo de Si.

Os demais parâmetros como tempo de deposição temperatura do substrato e pressão base foram mantidos em 120 minutos, 250°C e $2,5 \times 10^{-6}$ mbar respectivamente.

Nessa nova série, cada amostra foi cortada em oito pedaços e cada pedaço submetido a uma temperatura de tratamento térmico diferente (300, 500, 800, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300°C).

Os parâmetros das amostras preparadas na segunda etapa do trabalho estão mostrados na tabela III.

Amostra	Pressão parcial de O₂ (mbar)	Cacos de Er	Amostra	Pressão parcial de O₂ (mbar)	Cacos de Er
06i18	$4,0 \times 10^{-5}$	1/2	06h31	$4,0 \times 10^{-5}$	2
06i19	$4,5 \times 10^{-5}$	1/2	06i01	$4,5 \times 10^{-5}$	2
06i20	$5,0 \times 10^{-5}$	1/2	06i04	$5,0 \times 10^{-5}$	2
06i21	$5,5 \times 10^{-5}$	1/2	06i05	$5,5 \times 10^{-5}$	2
06i22	$6,0 \times 10^{-5}$	1/2	06i06	$6,0 \times 10^{-5}$	2
06h24	$4,0 \times 10^{-5}$	1	06i11	$4,0 \times 10^{-5}$	3
06h25	$4,5 \times 10^{-5}$	1	06i12	$4,5 \times 10^{-5}$	3
06h28	$5,0 \times 10^{-5}$	1	06i13	$5,0 \times 10^{-5}$	3
06h29	$5,5 \times 10^{-5}$	1	06i14	$5,5 \times 10^{-5}$	3
06h30	$6,0 \times 10^{-5}$	1	06i15	$6,0 \times 10^{-5}$	3
07d12	$5,0 \times 10^{-5}$	0	07d18	$5,5 \times 10^{-5}$	0
07d13	$5,5 \times 10^{-5}$	0	07d19	$5,5 \times 10^{-5}$	1/2
07d17	$6,0 \times 10^{-5}$	0			

Tabela III - Nova série de amostras de SiO_x variando a pressão parcial de oxigênio entre $4,0$ e $6,0 \times 10^{-5}$ mbar e com diferentes concentrações de Er.

5.1.4 HRTEM dos Nanocristais de Silício

Foram obtidas imagens de HRTEM para obter informações sobre as condições de cristalização e determinar o tamanho dos nanocristais.

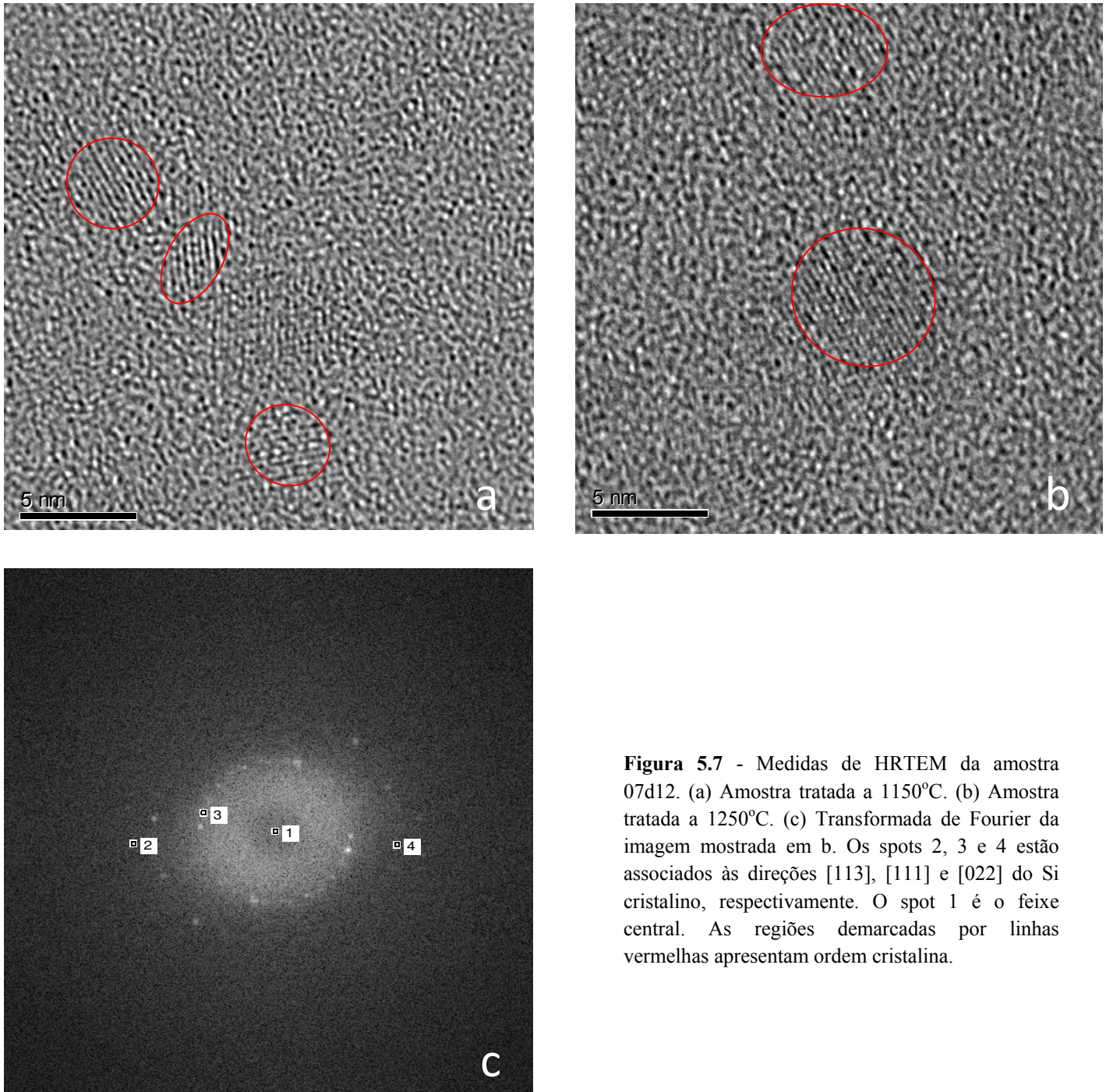


Figura 5.7 - Medidas de HRTEM da amostra 07d12. (a) Amostra tratada a 1150°C. (b) Amostra tratada a 1250°C. (c) Transformada de Fourier da imagem mostrada em b. Os spots 2, 3 e 4 estão associados às direções [113], [111] e [022] do Si cristalino, respectivamente. O spot 1 é o feixe central. As regiões demarcadas por linhas vermelhas apresentam ordem cristalina.

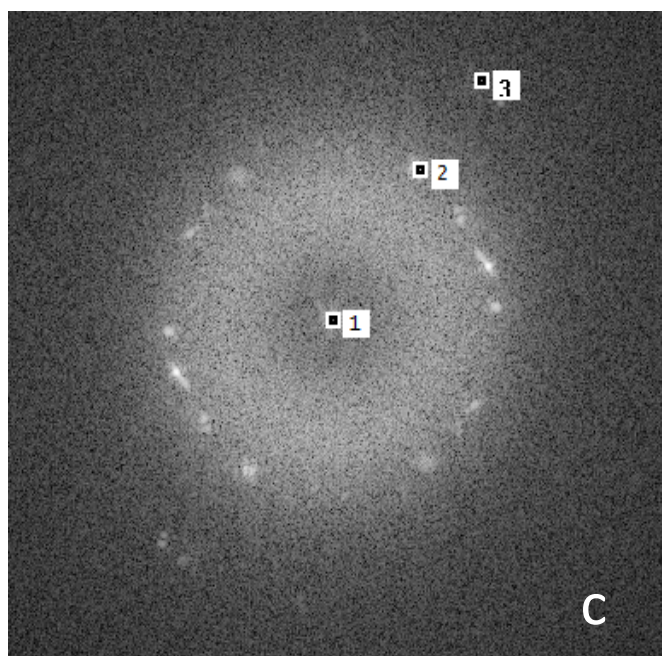
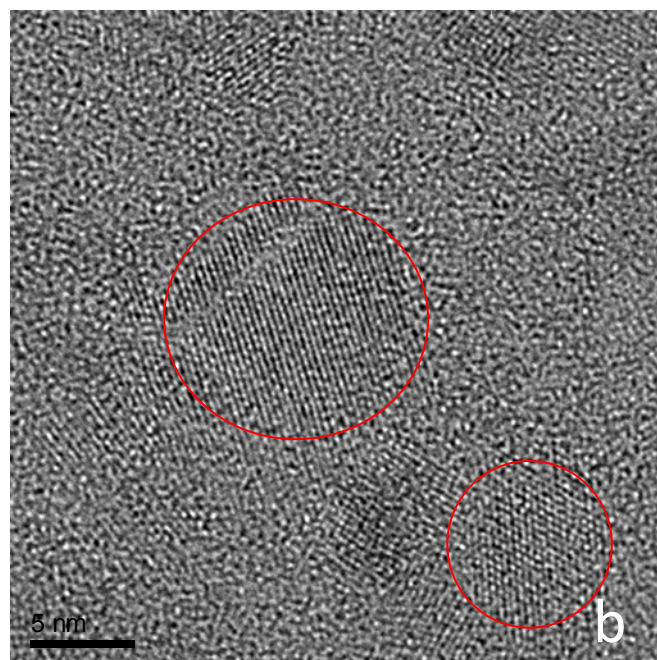
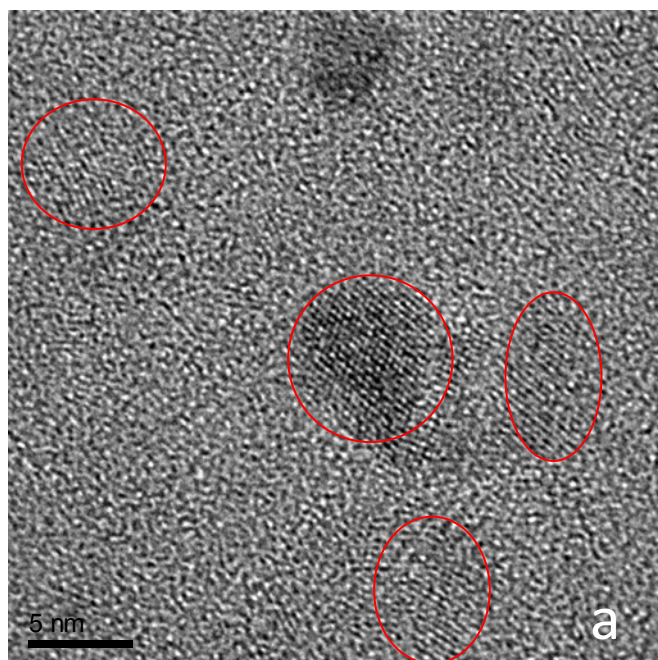


Figura 5.8 - Medidas de HRTEM da amostra 06i21. (a) Amostra tratada a 1150°C. (b) Amostra tratada a 1250°C. (c) Transformada de Fourier da imagem mostrada em b. Os spots 2 e 3 estão associados às direções [111] e [022] do Si cristalino, respectivamente. O spot 1 é o feixe central. As regiões demarcadas por linhas vermelhas apresentam ordem cristalina.

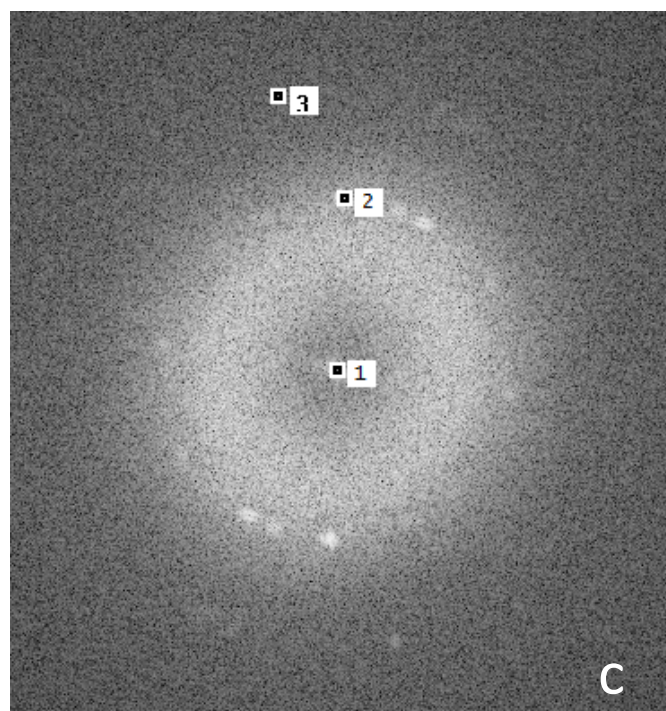
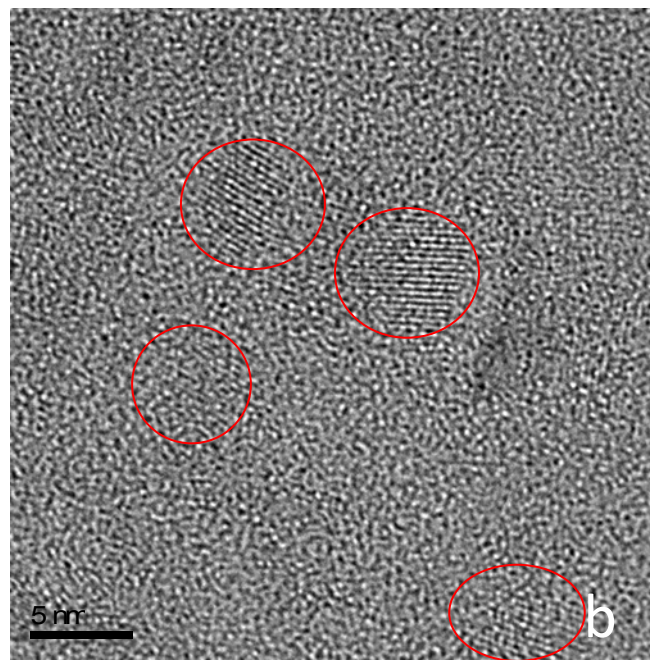
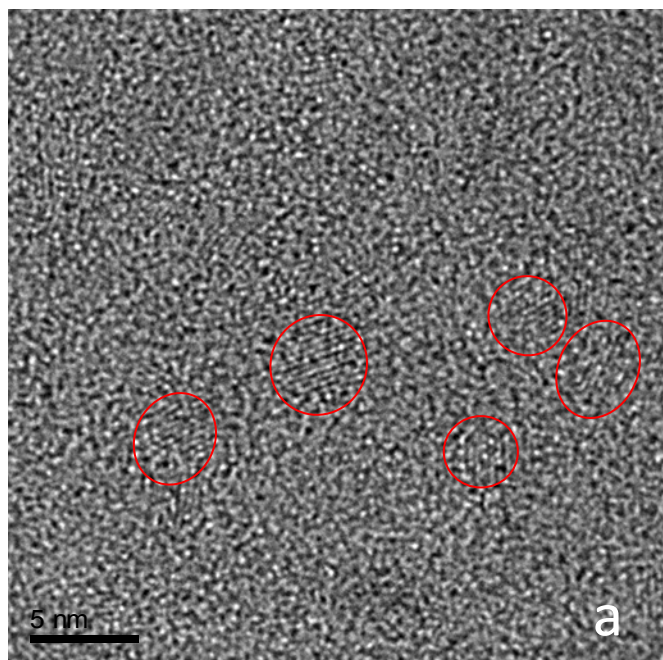


Figura 5.9 - Medidas de HRTEM da amostra 06h29. (a) Amostra tratada a 1150°C. (b) Amostra tratada a 1250°C. (c) Transformada de Fourier da imagem mostrada em b. Os spots 2 e 3 estão associados às direções [111] e [022] do Si cristalino, respectivamente. O spot 1 é o feixe central. As regiões demarcadas por linhas vermelhas apresentam ordem cristalina.

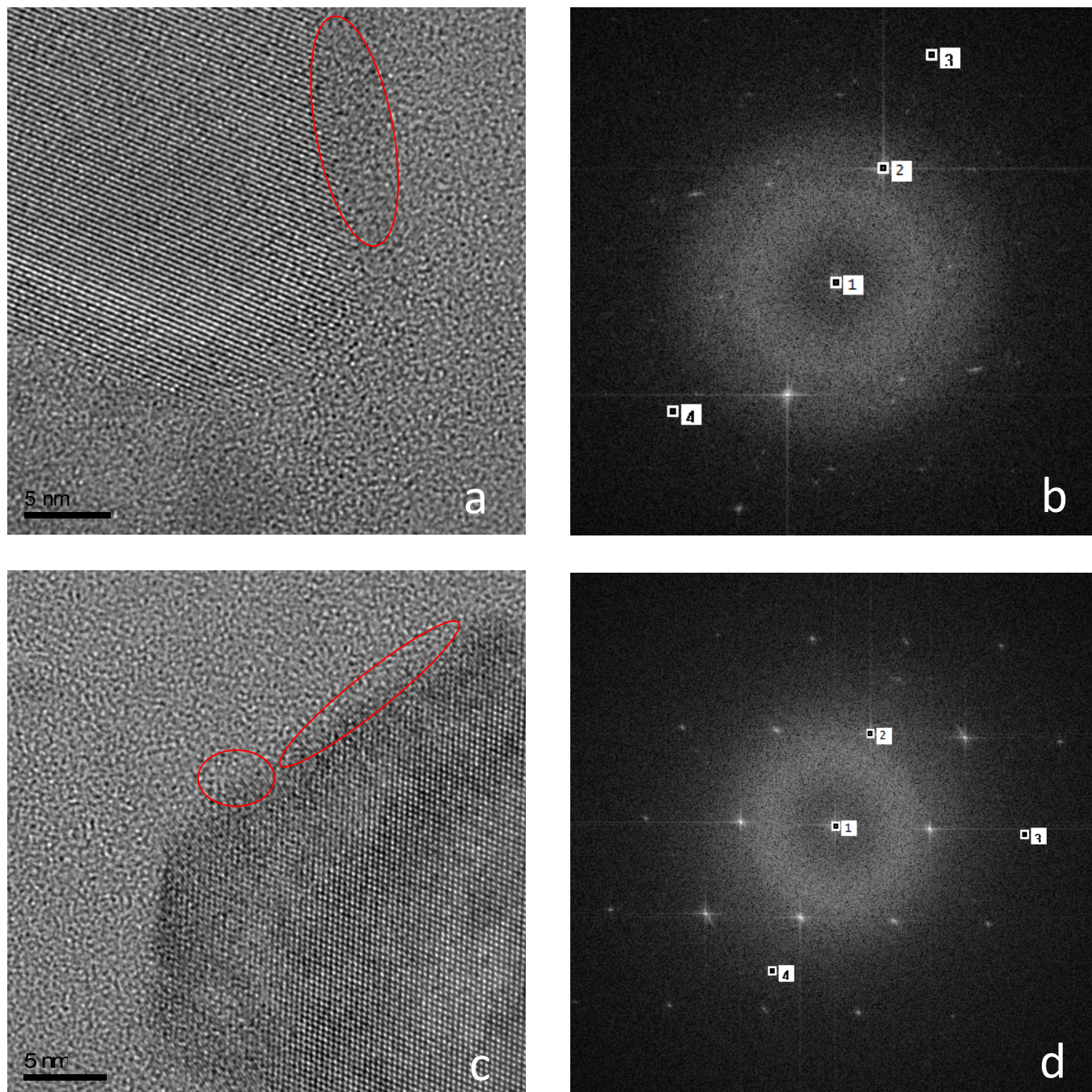


Figura 5.10 - Medidas de HRTEM da amostra 06i14 submetida a um tratamento térmico a 1250°C. (a) Visão geral de uma parte da amostra. A barra representa 5nm. (b) Transformada de Fourier da imagem mostrada em a. Os spots 2, 3 e 4 estão associados às direções [111], [113] e [022] do Si cristalino, respectivamente. (c) Visão geral de outra parte da amostra, mesma escala. (d) Transformada de Fourier da imagem mostrada em c. Os spots 2, 3 e 4 estão associados às direções [111], [113] e [022] do Si cristalino, respectivamente. O spot 1 é o feixe central. As regiões demarcadas por linhas vermelhas apresentam cristais menores com orientação diferente da do cristal maior da figura.

As imagens de HRTEM mostram diferentes distâncias entre planos atômicos correspondentes a diferentes orientações de nanocristais de silício. As transformadas de Fourier das imagens⁸⁷ foram utilizadas para comprovar que as orientações dos nanocristais das amostras correspondiam às reflexões permitidas no silício.

As imagens de microscopia das figuras 5.7 a 5.9 mostram que para uma mesma concentração de Er o tamanho dos nanocristais de Si aumenta em função da temperatura de tratamento térmico. Para recozimento a 1150°C, os nanocristais têm da ordem de 2 a 4nm. Para recozimento a 1250°C o tamanho médio é de 4 a 6nm. O tamanho dos nanocristais aumenta com a concentração de érbio em amostras preparadas com a mesma pressão parcial de oxigênio e recozidas à mesma temperatura. A amostra 06i14 ($4,29 \times 10^{18}$ at/cm³ de Er) apresenta cristais com tamanho >10nm, bem maior do que a média encontrada nas outras amostras (figura 5.10). A amostra 06h29 ($2,45 \times 10^{18}$ at/cm³ de Er) apresenta os menores nanocristais (~3nm para amostras recozidas a 1150°C).

As imagens de HRTEM das amostras 06i21, 06h29 e 06i14, preparadas a pressão parcial de oxigênio de $5,5 \times 10^{-5}$ mbar e com 1/2, 1 e 3 cacos de érbio respectivamente, e da amostra 07d12 preparada com $5,0 \times 10^{-5}$ mbar sem érbio, indicam que a presença de érbio induz uma maior densidade de cristais após tratamento térmico idêntico. Levando em consideração a dinâmica de formação dos nanocristais, devido ao íon de érbio apresentar peso atômico e tamanho maior que o silício, o érbio pode produzir uma perturbação local na rede. Neste caso, os íons funcionam como centros de nucleação para a formação de nanocristais⁹⁵. Verifica-se que na amostra com $4,29 \times 10^{18}$ at/cm³ (06i14) há a formação de nanocristais grandes muito próximos, formando aglomerados de nanocristais como mostra a imagem de HRTEM da figura 5.10a. As linhas em vermelho das figuras 5.10a e b mostram nanocristais muito próximos com diferentes orientações.

Através das imagens de HRTEM pode-se estimar a densidade de nanocristais nos filmes. Para estimar a densidade primeiramente foi contado o número de nanocristais em cada imagem de HRTEM ($\sim 1,0 \times 10^{-11}$ cm²) obtendo o número de nanocristais por cm². Para determinar a densidade por cm³ divide-se o resultado

anterior pela espessura da amostra (~20nm) preparada para a medida de HRTEM (seção 4.8.1). As duas fontes principais de erro na estimativa do número de nanocristais nos filmes são: a inhomogeneidade dos filmes ($\pm 20\%$ de diferença no número de nanocristais entre as imagens de HRTEM) e o erro na contagem do número de nanocristais por imagem de HRTEM ($\pm 10\%$). Neste caso, o erro total na estimativa da densidade de nanocristais é de $\pm 30\%$. O resultado está mostrado na figura 5.30.

5.1.5 Espectroscopia Raman dos nanocristais de silício

Medidas de Espectroscopia Raman preliminares mostraram que por se tratar de amostras de nanocristais de silício preparadas sobre substratos do mesmo elemento, o sinal do substrato interfere muito na obtenção das informações relativas aos nanocristais presentes nos filmes. Na tentativa de eliminar o sinal do substrato, foram preparadas amostras com o dobro da espessura (entre 1400 e 2000nm) e utilizado um microscópio confocal. Apesar de diminuir consideravelmente o sinal vindo do substrato, não foi possível eliminá-lo completamente como fica claro na curva amarela que representa a amostra 07d19 sem tratamento térmico (as prep.) da figura 5.12. Nesse espectro é possível visualizar o pico de 520cm^{-1} (TO_2)⁷⁸ do silício cristalino onde deveria haver apenas uma banda centrada em aproximadamente 480cm^{-1} (TO_1)⁷⁸, referente ao material amorfo.

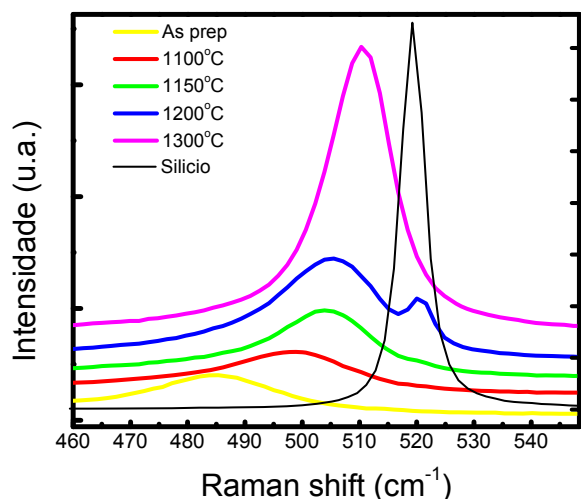


Figura 5.11 - Espectros Raman de primeira ordem de nc-Si sem érbio da amostra 07d18.

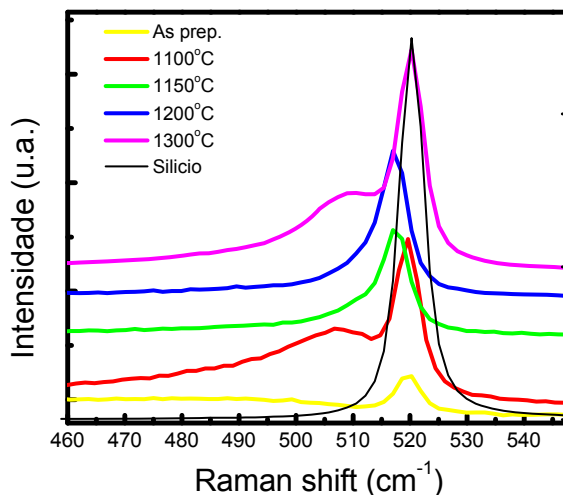


Figura 5.12 - Espectros Raman de primeira ordem de nc-Si(Er) com érbio da amostra 07d19.

A figura 5.11 mostra os espectros Raman da amostra 07d18 preparada com uma concentração parcial de oxigênio de 5.5×10^{-5} mbar e sem Er em função da temperatura de tratamento térmico. O espectro da amostra sem tratamento térmico consiste em uma banda larga centrada em torno de 480 cm^{-1} , característica de silício amorfo^{96,97}. Na medida em que aumenta a temperatura de tratamento térmico a banda desloca-se para energias maiores e torna-se cada vez mais estreita. Isso indica a formação de nanocristais pequenos que vão aumentando de tamanho com a temperatura de tratamento térmico^{98,99,100}. Na curva que representa a amostra 07d19 sem tratamento térmico, preparada com 5.5×10^{-5} mbar de oxigênio e com Er (figura 5.12), apesar da interferência do substrato, também há sinal proveniente do silício amorfo. Na amostra com érbio os picos são mais estreitos e mais parecidos com o silício *bulk* indicando que para as mesmas condições de preparação e de tratamento térmico os nanocristais são maiores quando há érbio nas amostras.

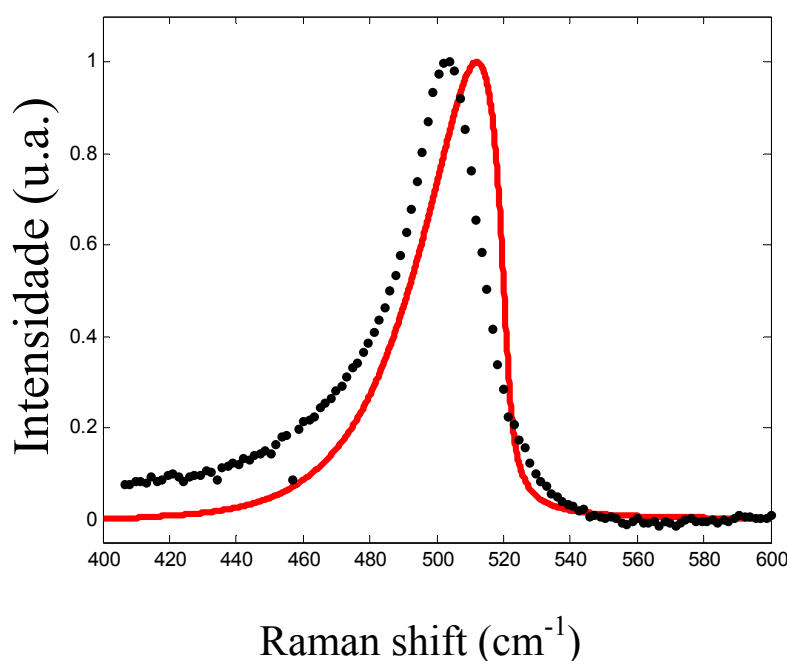


Figura 5.13 – Pontos experimentais da medida de espectroscopia Raman da amostra 07d18 tratada a 1100°C e a curva teórica que possui a largura a meia altura (FWHM) mais próxima da curva experimental.

A figura 5.13 mostra o espectro Raman da amostra 07d18 e a curva teórica obtida através do modelo de confinamento de fônons dado pela equação XIII da seção 4.4. A curva teórica foi obtida com a mesma largura a meia altura (FWHM) da experimental. A largura e a posição do pico dos espectros da figura 5.13 correspondem a um tamanho médio de nanocristais da ordem de 3,1nm. O pico do espectro da amostra 07d18 está em uma energia menor que o esperado pela teoria de confinamento de fônons. Esse comportamento indica que os cristais estão sob tensão^{80,101} (stress) expansiva. Essa tensão pode estar associada às condições de deposição e pela presença de uma estrutura de duas fases nos filmes (nanocristais e SiO₂ amorfo) causando tensão elástica na área entre o material amorfo desordenado e os grãos cristalinos.

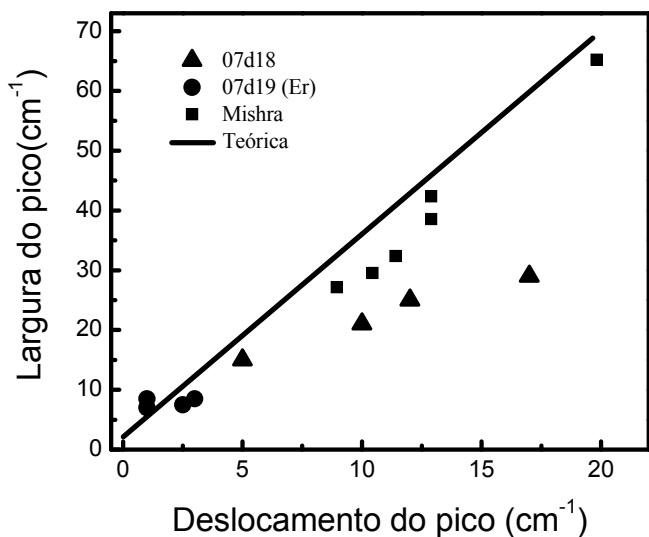


Figura 5.14 – Largura do pico Raman em função do deslocamento do pico em relação ao Si *bulk* obtida através da equação XIII da seção 4.4 e pontos experimentais das amostras 07d18 e 07d19.

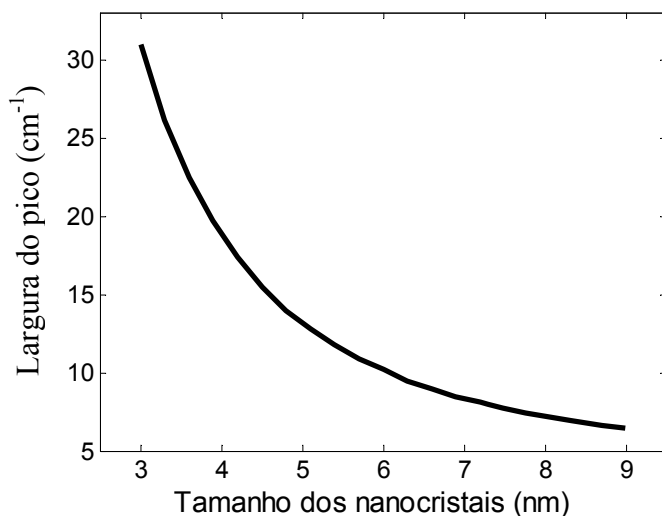


Figura 5.15 – Largura do pico Raman em função do tamanho dos nanocristais obtida através da equação XIII da seção 4.4.

A figura 5.14 mostra a largura do pico Raman em função do seu deslocamento em relação ao pico do Si *bulk* obtida através do modelo de confinamento de fônons dado pela equação XIII da seção 4.4 e os valores experimentais obtidos para as

amostras 07d18 (sem Er) e 07d19 (com Er) tratadas a 1100, 1150, 1200 e 1300° e para as amostras obtidas por Mishra e Jain⁸⁴ através do tratamento térmico de amostras obtidas por co-sputtering de Si e SiO₂. Entre as amostras 07d18 e 07d19, a amostra com érbio apresenta larguras de pico menores que a amostra sem érbio. A figura 5.15 mostra a largura do pico Raman em função do tamanho dos nanocristais e permite estimar o tamanho dos nanocristais.

Na figura 5.14, pode-se observar que os pontos experimentais das amostras de Mishra e Jain e da amostra com érbio estão mais próximos da teoria de confinamento de fônons que os pontos experimentais da amostra sem érbio, indicando que nas amostras de Mishra e Jain e na amostra com érbio os cristais estão submetidos a um stress baixo. Os pontos da amostra sem érbio mostram que há maior stress quanto menores os nanocristais. Quanto menor o nanocristal, maior é a razão superfície/volume e dessa forma a energia da superfície afeta de maneira significativa as propriedades do material¹⁰². Como a energia dos fônons é menor que a prevista pela teoria de confinamento de fônons (figura 5.13), a tensão induz o aumento na distância das ligações Si-Si. Essa tensão pode ser associada à interface Si/SiO₂ dos nanocristais^{103,104} onde SiO₂ amorfo possui um parâmetro de rede entre 5,431Å (silício) e 5.6Å determinado empiricamente¹⁰⁵. Para uma mesma temperatura de tratamento térmico, as amostras com Er apresentam stress menor comparado com as amostras sem Er.

A tabela IV mostra a largura dos picos Raman experimental e o valor do tamanho dos nanocristais obtidos das curvas teóricas utilizando a equação XIII da seção 4.4.

Amostra	Largura do pico (cm⁻¹)	Tamanho dos nanocristais (nm)
07d18	1100°C	29 ± 1
	1150°C	3,1 ± 0,2
	1200°C	3,3 ± 0,2
	1300°C	3,8 ± 0,2
07d19 (Er)	1100°C	15 ± 1
	1150°C	4,7 ± 0,2
	1200°C	6,5 ± 0,2
	1300°C	6,5 ± 0,2
07d19 (Er)	1100°C	9 ± 1
	1150°C	9 ± 1
	1200°C	8 ± 1
	1300°C	7,0 ± 0,2
07d19 (Er)	1100°C	7 ± 1
	1150°C	8,0 ± 0,2
	1200°C	
	1300°C	

Tabela IV – Relação entre a largura dos picos e tamanho dos nanocristais dos espectros de Raman das amostras 07d18 sem Er e 07d19 preparada com 1/2 caco de Er.

A variação no comprimento das ligações de Si nos nanocristais devido ao stress pode ser calculada através da equação XV da seção 4.4. O parâmetro ΔE é a diferença entre a posição do pico dos pontos experimentais e a prevista pelo modelo de confinamento de fônons representado na equação XIII da seção 4.4 (figura 5.14). Os valores são mostrados na tabela V.

Amostra	ΔE (cm⁻¹)	Variação na ligação Si-Si (%)
1100°C	9,0 ± 0,5	0,58 ± 0,03
1150°C	5,3 ± 0,5	0,34 ± 0,03
1200°C	4,5 ± 0,5	0,29 ± 0,03

Tabela V – Diferença entre a posição do pico Raman medido experimentalmente e a previsão da teoria de confinamento de fônons (figura 5.14) para a amostra 07d18 e cálculo da variação do comprimento das ligações de Si-Si dos seus nanocristais.

5.1.6 Fotoluminescência dos Nanocristais de Silício

Foram feitas medidas de fotoluminescência a temperatura ambiente e a baixa temperatura (até 10 K) dos nanocristais de silício utilizando o sistema de fotoluminescência para nanocristais descrito em detalhes na seção 4.3.

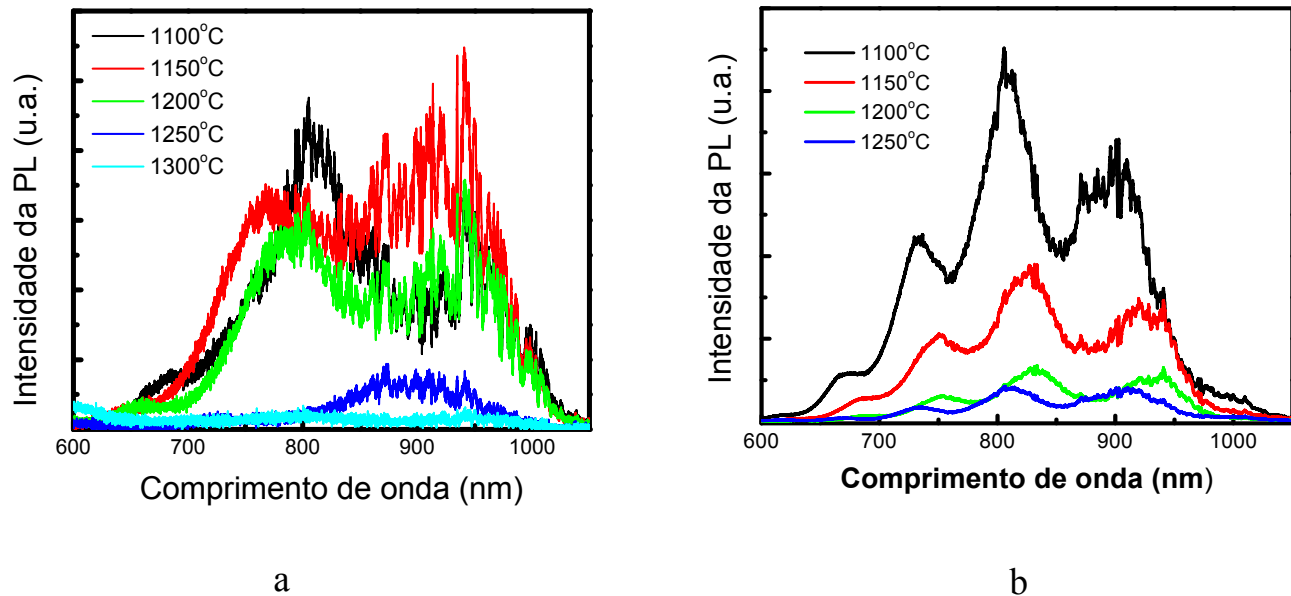


Figura 5.16 - Medidas de fotoluminescência em 800nm para as amostras de nanocristais de silício com érbio. Os espectros mostram o efeito da interferência nos filmes. a) e b) referem-se a filmes preparados com os mesmos parâmetros e com 900nm e 1800nm de espessura respectivamente. As oscilações de alta frequência são devido a defeitos na grade de difração empregada.

Medidas de PL dos nanocristais de silício revelaram uma estrutura com dois picos como mostrada na figura 5.16a. A mesma medida em uma amostra com aproximadamente o dobro da espessura (07d19), apresenta uma estrutura de 4 picos, figura 5.16b. Isso indica que as estruturas observadas não se devem a uma distribuição bi-modal de tamanhos de nanocristais como suspeitamos inicialmente, mas de um efeito geométrico de interferência no filme¹⁰⁶. O sinal ruidoso presente nas curvas é devido a problemas na grade de difração do espectrógrafo e pode ser facilmente corrigido por filtragem de Fourier. A curva de interferência pode ser eliminada

assumindo que na ausência de interferência os espectros têm a forma de uma gaussiana¹⁰⁷.

As curvas apresentadas a seguir são resultado do ajuste de uma gaussiana aos espectros originais. Os espectros são largos devido à distribuição de tamanho dos nanocristais.

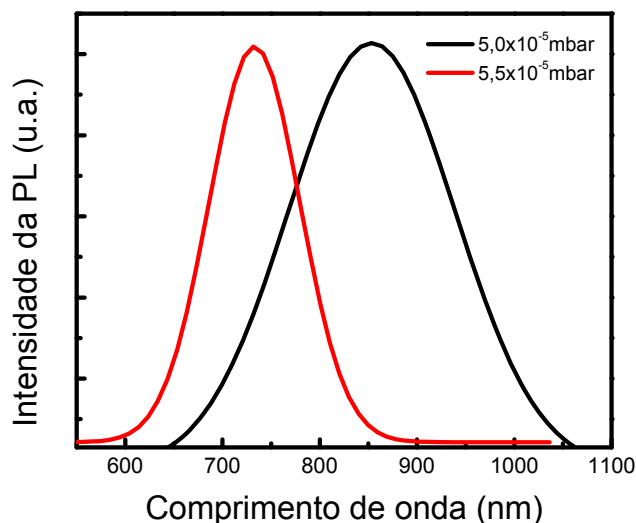


Figura 5.17 - Espectros de PL (temperatura ambiente) normalizado das amostras sem érbio da tabela I, tratadas a 1150°C, com diferentes pressões parciais de oxigênio durante a deposição.

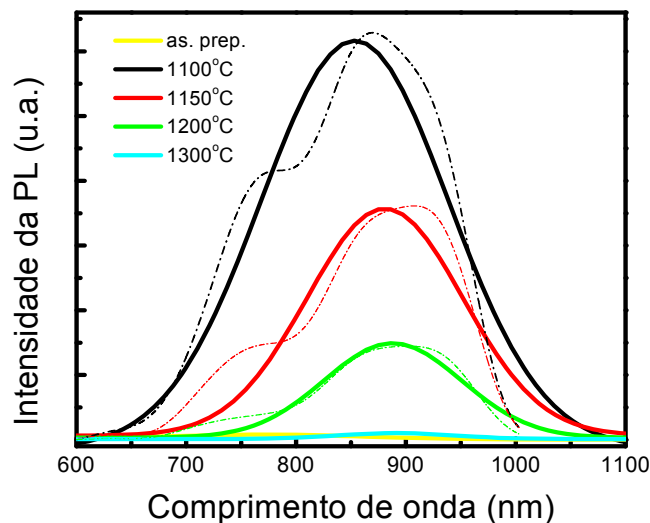


Figura 5.18 - Espectros de PL (temperatura ambiente) dos nanocristais presentes no filme da amostra 07d12 sem érbio em função da temperatura de tratamento térmico. As curvas sólidas mostram o ajuste gaussiano às curvas experimentais representadas pelas linhas pontilhadas.

Na figura 5.17 observamos que aumentando a concentração de oxigênio nas amostras, há um deslocamento da banda de PL dos nanocristais para energias maiores, indicando a formação de nanocristais menores.

A figura 5.18 mostra o espectro de PL de nanocristais de silício de um filme de SiO_x , preparado com $5,0 \times 10^{-5}$ mbar de pressão parcial de oxigênio (amostra 07d12) em função da temperatura de tratamento térmico. As bandas de luminescência se deslocam para comprimentos de onda maiores com a temperatura de recozimento devido ao aumento no tamanho médio dos nanocristais.

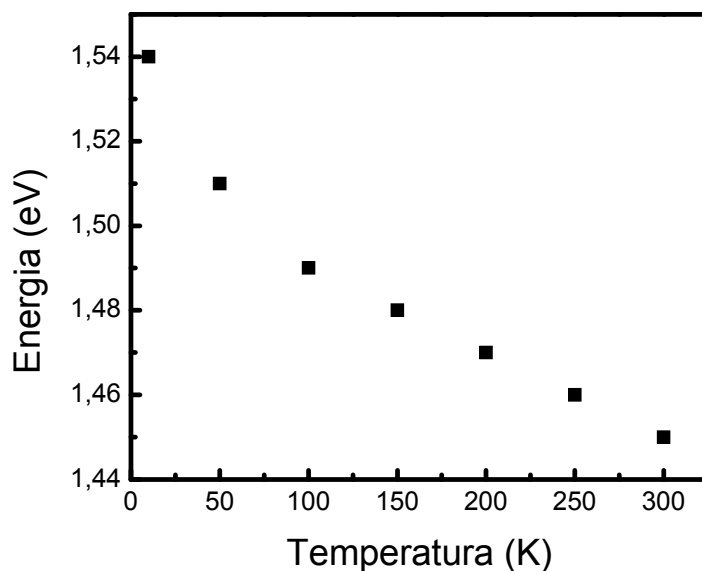


Figura 5.19 - Posição do pico da PL em função da temperatura de medida para a amostra 07d12 sem érbio tratada a 1100°C.

A curva da figura 5.19 mostra a dependência da energia do pico de PL em função da temperatura. Esse comportamento é devido à interação elétron-fônon e variação nos comprimentos das ligações Si-Si com a temperatura.

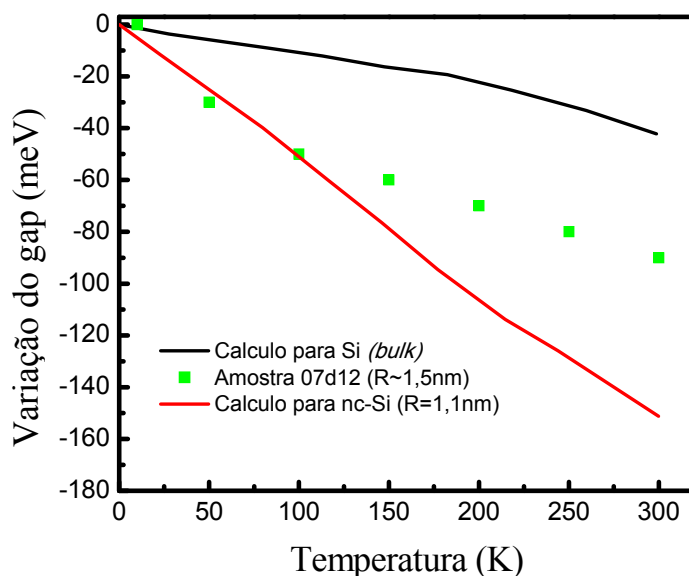


Figura 5.20 - Variação do gap em função da temperatura. A curva preta e vermelha refere-se a simulações de LDA (local-density approximation) para Si bulk e nanocristais de Si ($R=1,1\text{nm}$) passivados com hidrogênio, obtidas por Franceschetti [55]. Os pontos verdes é o resultado experimental para a amostra 07d12 preparada com uma pressão parcial de oxigênio de $5,0 \times 10^{-5}$ mbar sem érbio.

A figura 5.20 mostra as curvas teóricas e os pontos experimentais da redução do gap em função da temperatura para Si *bulk* e nanocristais de Si. Para o Si *bulk* a variação é menor que para os nanocristais.

Comparando a variação na ligação Si-Si obtidas através das medidas de espectroscopia Raman (tabela V) com as curvas da figura 2.13 mostrada na seção 2.7 pode-se estimar a variação do gap devido ao stress.

Amostra	Tamanho (nm)	Variação na ligação Si-Si (%)	Variação do gap (meV)
1100°C	3,1 ± 0,2	0,58 ± 0,03	25 ± 2
1150°C	3,3 ± 0,2	0,34 ± 0,03	15 ± 2
1200°C	3,8 ± 0,2	0,29 ± 0,03	10 ± 2

Tabela VI – Tamanho dos nanocristais da amostra 07d18, sua variação do comprimento das ligações de Si-Si e a variação do gap estimado.

A tabela VI mostra a variação do gap em função da variação no comprimento das ligações Si-Si para nanocristais de diferentes tamanhos. Pode-se observar que a redução é maior quanto maior a variação em Si-Si e conseqüentemente menor o tamanho dos nanocristais.

As amostras mostradas na tabela VII possuem os espectros de PL centrados em 792nm (~1,56eV), 810nm (~1,53eV) e 825nm (~1,50eV) para as temperaturas de tratamento térmico de 1100°C, 1150°C e 1200°C respectivamente.

Amostra	Tamanho (nm)	Centro da banda de PL (eV)	Cálculo do gap por Wolkin et al. (eV)
1100°C	3,1 ± 0,2	1,56	1,70 ± 0,05
1150°C	3,3 ± 0,2	1,53	1,60 ± 0,05
1200°C	3,8 ± 0,2	1,50	1,50 ± 0,05

Tabela VII – Tamanho dos nanocristais da amostra 07d18, centro da banda de PL obtido experimentalmente e valores aproximados do gap de nanocristais de silício em função do seu tamanho obtido por Wolkin et al. [46].

A tabela VII mostra os valores do centro da banda de PL obtido experimentalmente para a amostra 07d18 e os valores do gap em função do tamanho dos nanocristais calculados por Wolkin et al.⁴⁶ (figura 2.6). A terceira e quarta colunas mostram que a energia do pico de PL dos nanocristais é menor que o gap calculado e diminui com o tamanho dos cristais, como previsto pela teoria de confinamento quântico¹. Como a energia do pico está bem próxima do gap, o mecanismo de recombinação de portadores responsável pela PL dos nanocristais pode estar associado à recombinação de éxcitons com energia de ligação fraca ou devido à recombinação de portadores armadilhados em estados de cauda. Esses estados de cauda podem estar associados à desordem na rede dos nanocristais causada pelo stress. Devido às ligações tensionadas formam-se estados localizados rasos no gap, com distribuição aproximadamente exponencial como nos materiais amorfos. Como tanto as recombinações de éxcitons quanto a recombinação entre portadores em estados de cauda localizados podem ser radiativas, os resultados aqui discutidos são válidos não importando os detalhes do processo de recombinação.

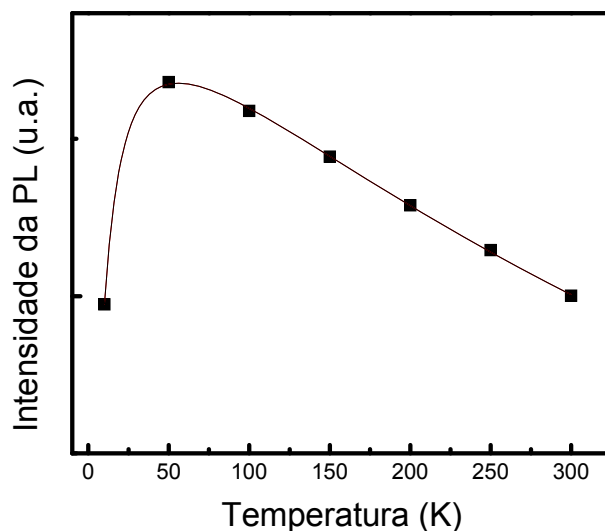


Figura 5.21 - Intensidade da fotoluminescência em função da temperatura. A linha cheia representa o ajuste da equação VI da seção 2.6.

Os pontos na figura 5.21 são a intensidade da PL dos nanocristais de Si em função da temperatura de medida da amostra 07d12 preparada com uma pressão parcial de oxigênio de $5,0 \times 10^{-5}$ mbar sem érbio. Aumentando a temperatura de medida

primeiramente a intensidade da PL aumenta até um máximo (entre 50 e 100 K) diminuindo logo em seguida. Esse tipo de comportamento está associado à competição entre processos de recombinação radiativos e não-radiativos em função da temperatura⁸⁴. A linha contínua é obtida ajustando a equação VI da seção 2.6.

Ajustando a equação VI da seção 2.6 obtivemos as temperaturas de ativação associadas aos processos radiativos (T_r) e não radiativos (T_B), a temperatura onde a PL é máxima (T_m) e a razão entre as frequências características dos processos não-radiativo e radiativo (ν_0). A tabela VIII mostra os valores obtidos para as amostras 07d12 (preparada com $5,0 \times 10^{-5}$ mbar de oxigênio, sem érbio), 07d18 (preparada com $5,5 \times 10^{-5}$ mbar de oxigênio, sem érbio) e 06h29 (preparada com $5,0 \times 10^{-5}$ mbar de oxigênio e com 1 caco de érbio) todas tratadas a 1100°C .

Amostra	T_m (K)	T_B (K)	T_r (K)	ν_0
07d12	56	347 ± 60	9 ± 2	5 ± 8
07d18	37	200 ± 10	7 ± 1	1 ± 1
06h29	71	730 ± 100	7 ± 2	623 ± 4

Tabela VIII – Valores da temperatura correspondente ao máximo de intensidade T_m , temperatura de Berthelot T_B , temperatura radiativa T_r e a frequência reduzida ν_0 . Os erros foram obtidos do ajuste das curvas.

Em nanocristais contendo érbio, é de se esperar que os íons Er^{3+} se comportem como centros de recombinação não-radiativa. Uma característica fundamental presente nessas amostras é que a frequência que as recombinações não-radiativas (ν_B) ocorrem é maior que a que ocorre em amostras sem érbio. Neste caso, ν_0 é maior em amostras com Er. Os resultados mostram que a temperatura de ativação radiativa (T_r) não muda dentro da precisão do ajuste. A temperatura de Berthelot⁵⁴, associada a processos não-radiativos (T_B) é maior para a amostra com érbio. A frequência reduzida (ν_0) tem um valor muito alto para a amostra com érbio, indicando que a taxa de recombinação não-radiativa é muito maior nessa amostra. A maior probabilidade dos portadores se recombinarem não-radiativamente está provavelmente associada à presença dos íons de Er^{3+} . O processo de transferência de energia da rede para os íons Er^{3+} é um

processo não-radiativo para os nanocristais e, portanto altera a dependência da intensidade de fotoluminescência com a temperatura.

5.1.7 Fotoluminescência dos íons de Érbio

A fotoluminescência característica do Er^{3+} a $1,54\mu\text{m}$ foi medida em amostras preparadas com $5,5 \times 10^{-5}$ mbar de oxigênio variando a área de érbio metálico sobre o alvo (tabela IX).

Amostra	Erbio na preparação (cacos de 4mm^2)	Concentração de Er 10^{18} at/cm^3
06i21	$\frac{1}{2}$	$1,05 \pm 0,05$
06h29	1	$2,45 \pm 0,05$
06i05	2	$3,63 \pm 0,05$
06i14	3	$4,29 \pm 0,05$

Tabela IX - Amostras preparadas com a mesma pressão parcial de oxigênio ($5,5 \times 10^{-5}$ mbar), 1/2, 1, 2 e 3 cacos de érbio metálico. Dados obtidos por RBS.

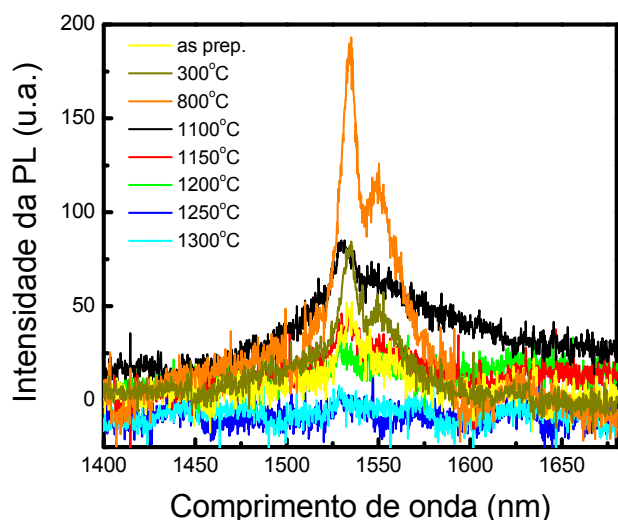


Figura 5.22 - Espectros de PL (temperatura ambiente) na região do infravermelho da amostra 06i21 (1/2 caco de Er metálico) em função da temperatura de tratamento térmico.

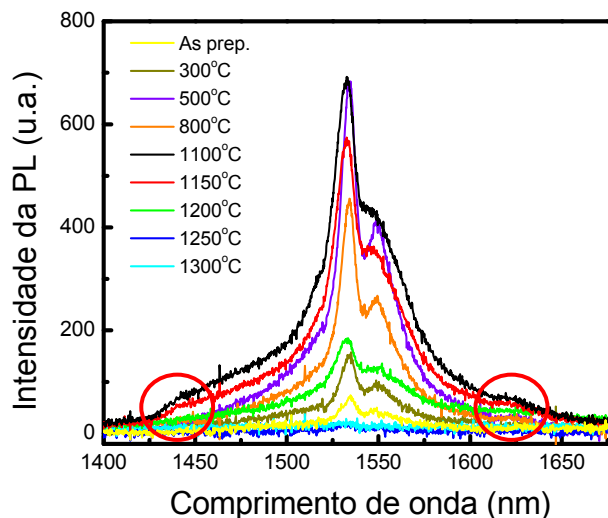


Figura 5.23 - Espectros de PL (temperatura ambiente) na região do infravermelho da amostra 06h29 (1 caco de Er metálico) em função da temperatura de tratamento térmico. As regiões destacadas mostram os picos extras que aparecem nas amostras com nanocristais.

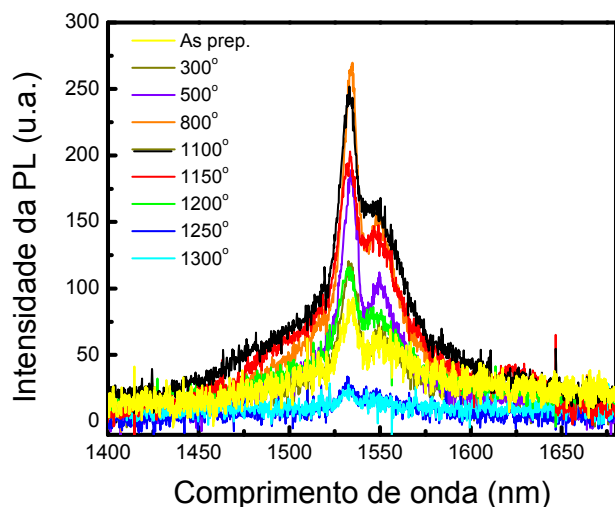


Figura 5.24 - Espectros de PL (temperatura ambiente) na região do infravermelho da amostra 06i05 (2 cacos de Er metálico) em função da temperatura de tratamento térmico.

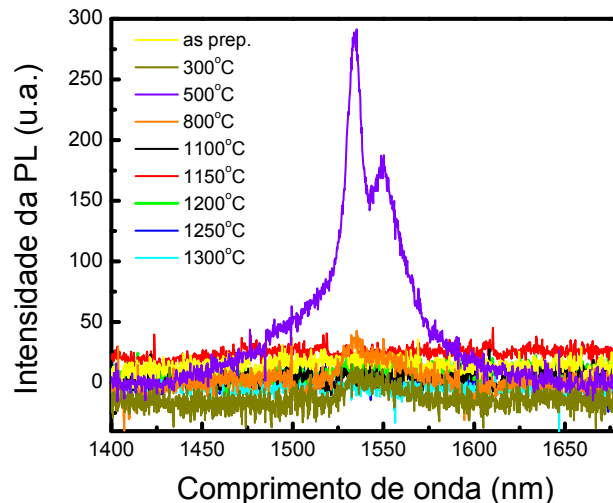


Figura 5.25 - Espectros de PL (temperatura ambiente) na região do infravermelho da amostra 06i14 (3 cacos de Er metálico) em função da temperatura de tratamento térmico.

As figuras 5.22 a 5.25 mostram os espectros de PL a temperatura ambiente em função da temperatura de tratamento térmico para quatro amostras preparadas variando a área de érbio metálico durante a deposição entre 1/2 e 3 cacos (cada caco tem $\sim 4\text{mm}^2$ de área). As amostras recozidas a temperaturas $\leq 800^\circ\text{C}$ são amorfas. Acima de 800°C começa a haver a formação de nanocristais.

Para uma dada temperatura de recozimento, a intensidade da PL apresenta o máximo para concentração de érbio de $2,45 \times 10^{18} \text{at/cm}^3$ (1 caco) e depois diminui. Isso mostra que a PL está otimizada para essa concentração de Er nas condições de preparação usadas. Com exceção dessa amostra, a PL do Er^{3+} é sempre maior para as amostras amorfas do que quando há nanocristais de Si.

Todos os espectros apresentam um pico Stark³⁴ mais definido para recozimentos até 800°C . Isso está provavelmente relacionado com a variação dos sítios ocupados pelo Er^{3+} . Até 800°C não há a formação de nanocristais, sendo a vizinhança dos íons Er^{3+} menos homogênea. Portanto, em uma matriz amorfa os íons de Er podem assumir diferentes simetrias aumentando as possibilidades de transição

interna do íon. Neste caso, como os espectros de PL em 1540nm são formados pela superposição de diferentes picos, o resultado é uma soma de todos os picos possíveis, sem a definição de picos isolados. Com a formação de nanocristais a vizinhança do Er^{3+} é mais homogênea, as transições começam tornar-se menos permitidas e número de simetrias possíveis diminui.

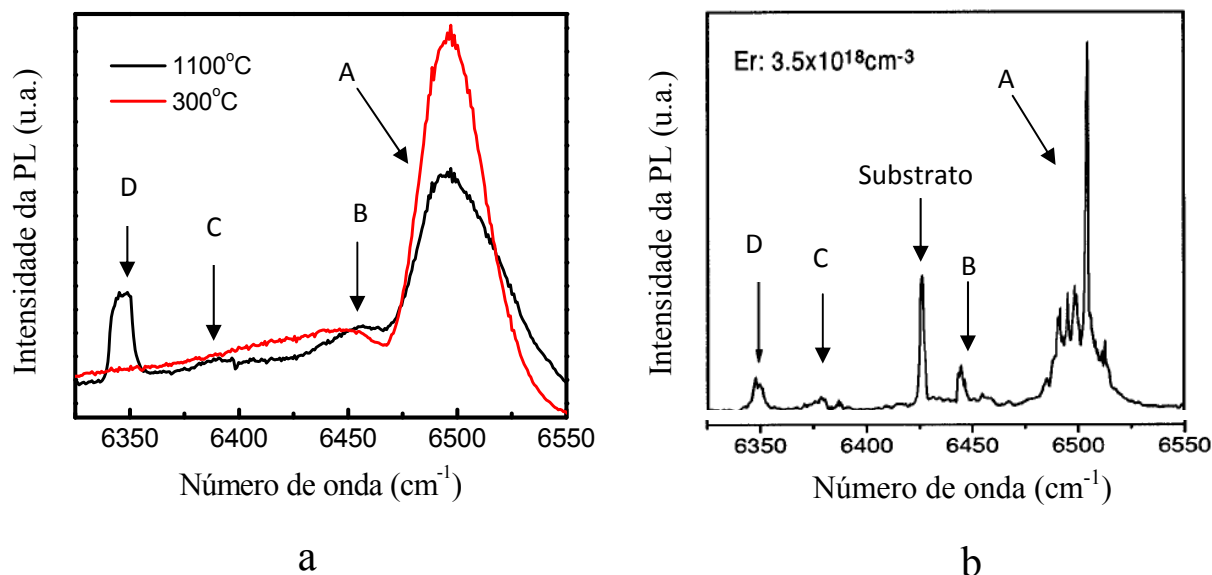


Figura 5.26 - a) Espectros de PL medidos a 10K da 06h29 preparada com uma pressão parcial de oxigênio de $5,5 \times 10^{-5}$ mbar e $2,45 \times 10^{-18}$ at/cm³ de Er e tratada a 300 e 1100°C. b) Espectro de PL a 4,2K de silício CZ implantado com érbio apresentado por Przybylinska et al. para as transições da simetria cúbica no Er^{3+} [108].

A figura 5.26a mostra os espectros de PL da amostra 06h29 tratada a 300 e 1100°C. O espectro referente a amostra contendo nanocristais (tratada a 1100°C) apresenta picos melhor resolvidos que na amostra amorfa (tratada a 300°C). A comparação do espectro de PL dos íons de Er^{3+} da figura 5.26a com os resultados obtidos por Przybylinska et al.¹⁰⁸ mostra que os espectros em matrizes contendo nanocristais apresentam picos posicionados em A~6500cm⁻¹, B~6450cm⁻¹, C~6380cm⁻¹ e D~6350cm⁻¹, correspondentes às transições da simetria cúbica do Er^{3+} . De qualquer forma, a ausência da estrutura mais fina indica claramente que os íons Er^{3+} ocupam sítios mais desordenados do que nos cristais de silício Czochralski.

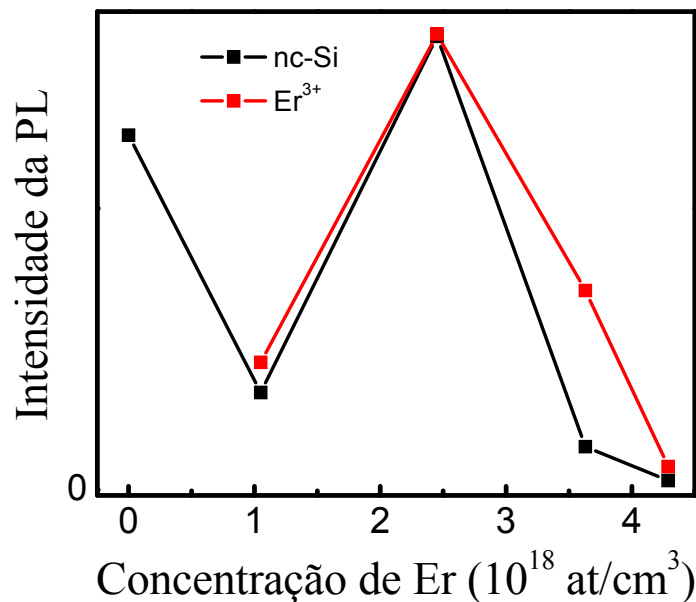


Figura 5.27 - Intensidade da PL do nc-Si e do Er^{3+} (temperatura ambiente) em função da concentração de érbio para as amostras da tabela VI tratadas a 1100°C .

A figura 5.27 mostra a intensidade de PL dos nanocristais e do Er^{3+} em função da concentração de érbio nos filmes em amostras tratadas a 1100°C medidos a temperatura ambiente. A intensidade da PL dos nanocristais diminui com a concentração de érbio da amostra sem érbio para a que contem $1,05 \times 10^{18} \text{Er}/\text{cm}^3$. Esse resultado corresponde ao aumento na taxa de recombinação não-radiativa mostrado na tabela VIII.

As imagens de HRTEM das figuras 5.7 a 5.10 mostraram que a presença de érbio nas amostras favorece a formação de nanocristais e de aglomerados de nanocristais quando a concentração do íon é grande (maior que $3,63 \times 10^{18} \text{at.}/\text{cm}^3$). Considerando o modelo de transferência de energia dos nanocristais para os íons de érbio (seção 2.5.2), se a excitação dos íons Er^{3+} envolver recombinação de portadores nos nanocristais é de se esperar que o aumento da concentração de érbio aumente a intensidade da PL do Er^{3+} . Por outro lado, a formação de aglomerados de nanocristais (nanocristais muito próximos) acaba com o efeito de confinamento quântico e conseqüentemente com a sua luminescência.

Inicialmente quando a concentração de Er aumenta a intensidade da PL dos nanocristais diminui devido principalmente à transferência da energia da recombinação dos portadores de carga nos nanocristais para o Er^{3+} . Na amostra com $2,45 \times 10^{18} \text{Er/cm}^3$ a densidade de nanocristais é grande (da ordem de 10^{18}nc/cm^3) e dessa forma há mais pares excitados para transferirem energia para os íons sem diminuir a intensidade da PL dos nanocristais. Como não há diminuição da intensidade da PL dos nanocristais esse comportamento sugere que um nanocristal pode excitar mais de um íon de Er, como proposto por Franzò et al.⁵². A partir de $3,63 \times 10^{18} \text{Er/cm}^3$, a intensidade da PL dos nanocristais volta a cair porem agora devido à formação de aglomerados de nanocristais (nanocristais $>10\text{nm}$) que acaba com os efeitos de confinamento quântico. A PL do Er^{3+} diminui também, pois haverá menos pares excitados e conseqüentemente menos energia para ser transferida para os íons.

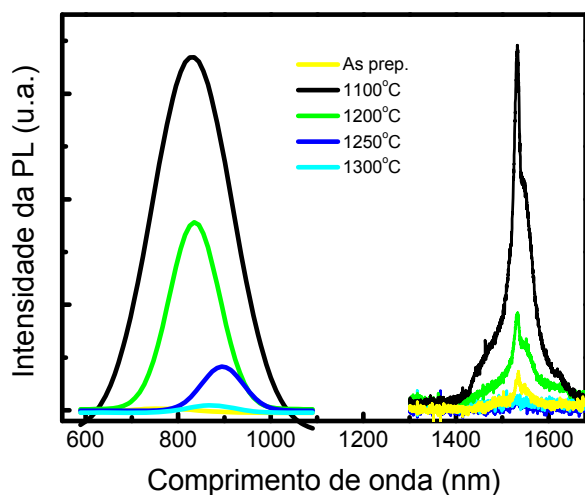


Figura 5.28 - Espectros de PL a temperatura ambiente em 800nm e infravermelho em função da temperatura de tratamento térmico para a amostra 06h29 da tabela II. Os espectros dos nc-Si e de Er estão em escalas diferentes.

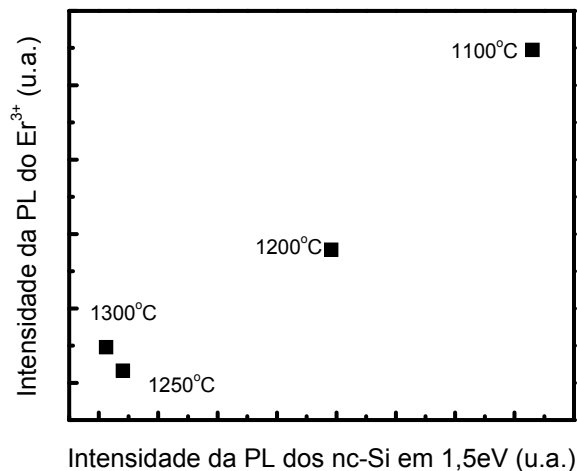


Figura 5.29 - Curva da intensidade da PL dos íons de érbio em função da intensidade da PL dos nanocristais medidas em 1,5eV obtida dos espectros da figura 5.28.

A figura 5.28 mostra os espectros de PL dos nanocristais e dos íons de érbio da amostra 06h29 a temperatura ambiente para várias temperaturas de tratamento térmico. Os espectros dos nc-Si e do Er^{3+} estão em escalas diferentes. Dado que a

nucleação dos nc-Si ocorre a partir de aproximadamente 1000°C, assume-se que o único efeito do recozimento é aumentar o tamanho (e não a concentração) dos nanocristais. A PL do Er^{3+} é mais intensa quando os nanocristais emitem em torno de 800nm. Esse comportamento sugere que a excitação pode ser ressonante em 800nm ($\sim 1.5\text{eV}$) como proposto por Franzò²³. A existência de PL do Er^{3+} proveniente da amostra sem tratamento térmico (curva amarela) e, portanto sem nanocristais sugere que ocorre também transferência de energia da matriz amorfa para os íons Er^{3+} . A PL do Er^{3+} no filmes tratados até 800°C (filmes amorfos) pode ser atribuída a transferência de energia da matriz amorfa devido a recombinação de portadores em estados de defeito (*dangling bonds*) através dos mecanismos de transferência de energia de DRAE ou Föster descritos na seção 2.5.1.

A figura 5.29 mostra que quanto maior é a intensidade da PL dos nanocristais em 1,5eV maior é a intensidade da PL do Er^{3+} . Neste caso, como discutido na seção 2.5.2, a recombinação de portadores nos nanocristais em 1,5eV está sendo transferida para os íons de Er e excitando de forma ressonante a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (1,5eV), provavelmente através da interação dipolo-dipolo elétrico.

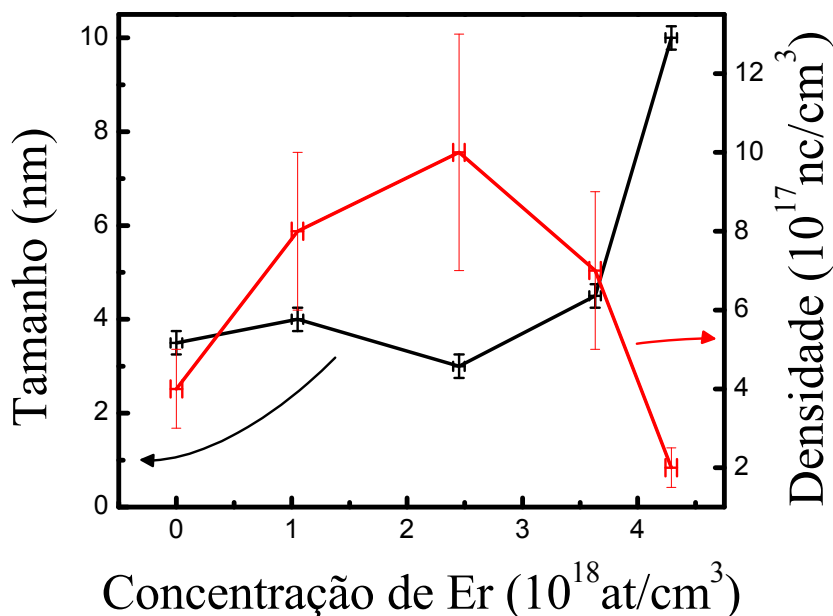


Figura 5.30 – Curvas do tamanho e densidade estimada de nanocristais em função da concentração de érbio em amostras tratadas a 1150°C.

A figura 5.30 mostra a variação no tamanho e na densidade dos nanocristais estimada a partir das imagens de HRTEM das figuras 5.7 a 5.10, em função da concentração de érbio nas amostras.

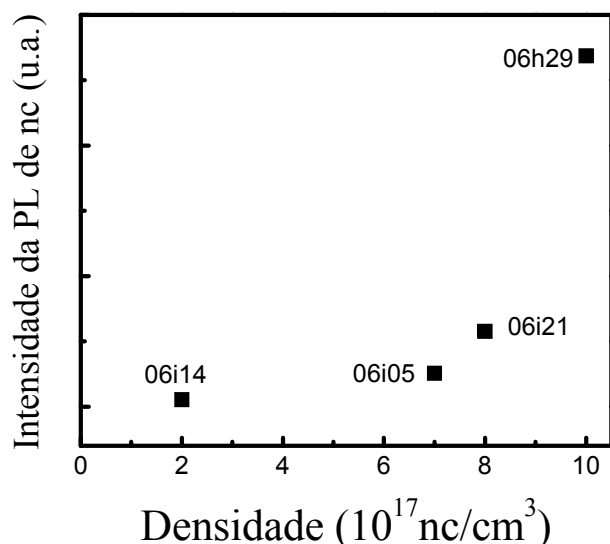


Figura 5.31 – Curva da intensidade da PL dos nanocristais em função da sua densidade.

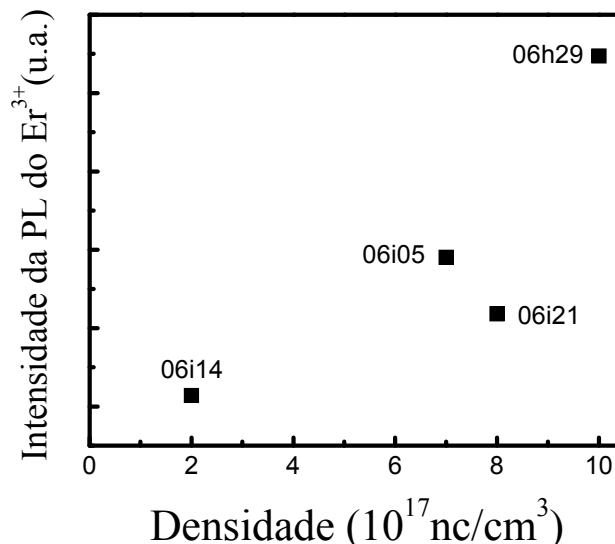


Figura 5.32 – Curva da intensidade da PL do Er^{3+} em função da densidade de nanocristais.

Considerando o mecanismo de emissão dos nanocristais apresentado na seção 2.4, há um tamanho médio de nanocristais que emite em $\sim 1,5\text{eV}$. Esse tamanho segundo Wolkin et al.⁴⁶ é $\sim 3\text{nm}$.

As figuras 5.31 e 5.32 mostram a intensidade da PL dos nanocristais e dos íons de érbio em função da densidade de cristais nos filmes. Pode-se observar que as amostras com maior densidade de nanocristais possuem maior intensidade de PL em 800nm e em 1540nm. O fato da variação na intensidade da PL em 1540nm ser função do tamanho e densidade dos nanocristais indica que a PL do Er^{3+} é principalmente devido à transferência de energia da recombinação de portadores nos nanocristais.

A figura 5.32 mostra que apesar das amostras 06i05 com $(7\pm 2)\times 10^{17}\text{nc/cm}^3$ e a amostra 06i21 $(8\pm 2)\times 10^{17}\text{nc/cm}^3$ apresentarem uma densidade de nanocristais equivalente dentro do erro experimental, a intensidade da PL do Er^{3+} é maior na amostra 06i05 que na amostra 06i21. Esse comportamento é devido à diferença de concentração de érbio nas duas amostras, a amostra 06i05 com $(3,63\pm 0,05)\times 10^{18}\text{Er/cm}^3$ por ter mais Er^{3+} possui uma intensidade de PL em 1540nm maior que a amostra 06i21 com $(1,05\pm 0,05)\times 10^{18}\text{Er/cm}^3$.

Portanto, como a amostra 06h29 possui a maior densidade de nanocristais com tamanhos de $\sim 3\text{nm}$, ela tem uma maior intensidade de PL em 800nm e em 1540nm como mostram as figuras 5.31 e 5.32.

Como o tamanho médio dos nanocristais reportados por Franzò et al. é $\sim 1,6\text{nm}$, a transferência de energia dos nanocristais para o Er^{3+} excitando a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (1,5eV), é supostamente devido a presença dos estados de defeito gerados pela ligação $\text{Si}=\text{O}^{23}$ e não diretamente devido a recombinação de portadores nos nanocristais. Nas amostras de Franzò et al. há uma densidade de nanocristais da ordem de 10^{19}nc/cm^3 e 10^{20}Er/cm^3 e supondo que cada nanocristal consiga excitar até 40 íons de Er, era de se esperar que os nanocristais excitassem todos os íons Er^{3+} presentes na amostra sem diminuir de forma significativa a intensidade da PL dos nanocristais.

Nas amostras apresentadas neste trabalho, temos uma densidade de nanocristais da ordem de 10^{17}nc/cm^3 e 10^{18}Er/cm^3 . As medidas de PL dos nanocristais não diminui bruscamente com a concentração de érbio como nas amostras de Franzò et al.. Esse resultado indica que a transferência de energia para os íons Er^{3+} devido à recombinação de portadores nos nanocristais é mais eficiente que a transferência de energia envolvendo portadores aprisionados nos estados de defeito gerados pelas ligações $\text{Si}=\text{O}$.

5.2 Nanofios de ZnO Preparados por VLS

A tabela X mostra uma série de amostras de nanofios de ZnO preparada com o método e parâmetros de crescimento apresentados na seção 3.4. As posições 1, 2 e 3 referem-se abertura em ordem crescente da válvula de entrada de oxigênio no reator. As massas de ZnO e grafite foram mantidas constantes em 100 e 15mg respectivamente em todos os crescimentos. O tempo de reação foi de 1 hora. A duração do tratamento térmico foi entre 5 e 60 minutos.

Amostra	Oxigênio	Er(tmhd) ₃
05C24	Posição 3	Não
05C28A	Posição 3	Não
05C28B	Posição 3	20mg
05C28C	Posição 2	40mg
05C29A	Posição 2	40mg
05C29B	Posição 2	Não
05C29C	Posição 2	20mg
05C31A	Posição 1	20mg
05C31B	Posição 1	30mg

Tabela X - Amostras preparadas com os parâmetros otimizados.

5.2.1 SEM e HRTEM dos Nanofios de ZnO

A imagem SEM da figura 5.33a mostra os nanofios de ZnO da amostra 05C29C da tabela X antes da adição de érbio. A figura 5.33b mostra um nanofio e seu diâmetro aproximado. A figura 5.34 mostra os mesmos nanofios após a adição de érbio. O

espectro de EDX dessa amostra mostra a presença do íon nos fios. A adição de érbio não altera a morfologia.

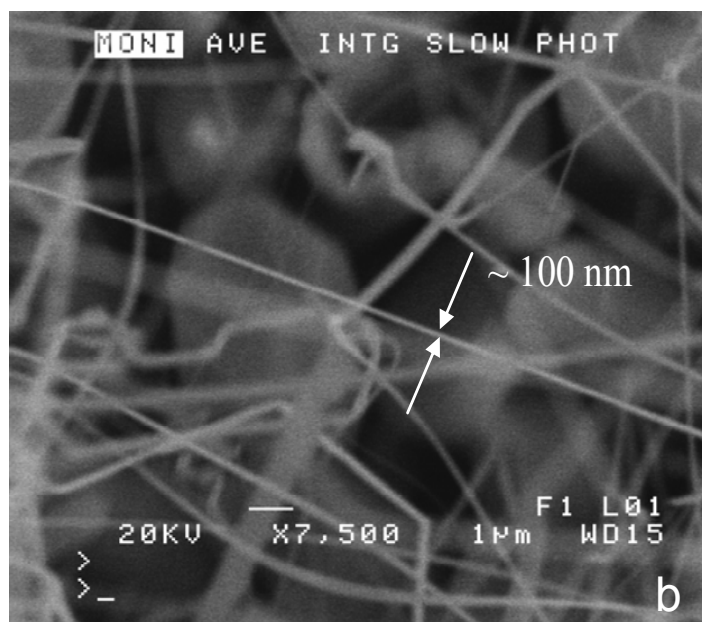


Figura 5.33 - a) Imagem de SEM dos nanofios de ZnO antes da adição do érbio. b) Com aumento maior.

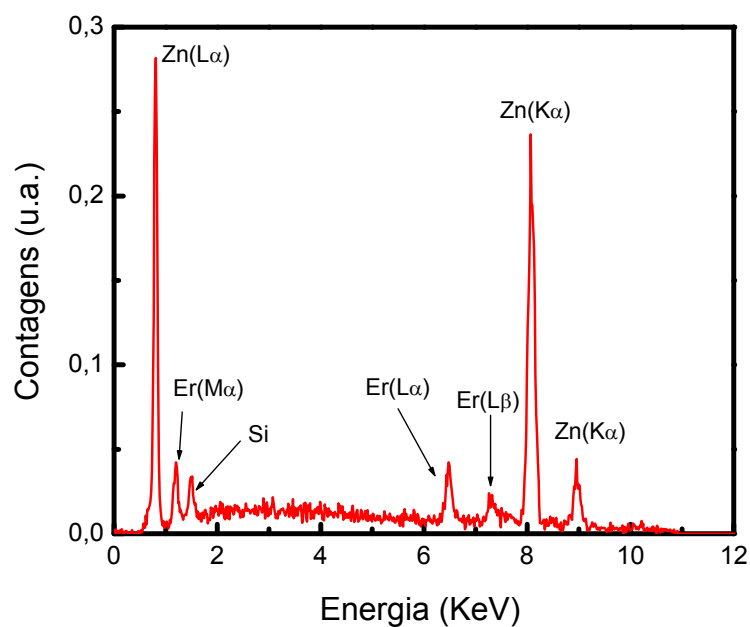
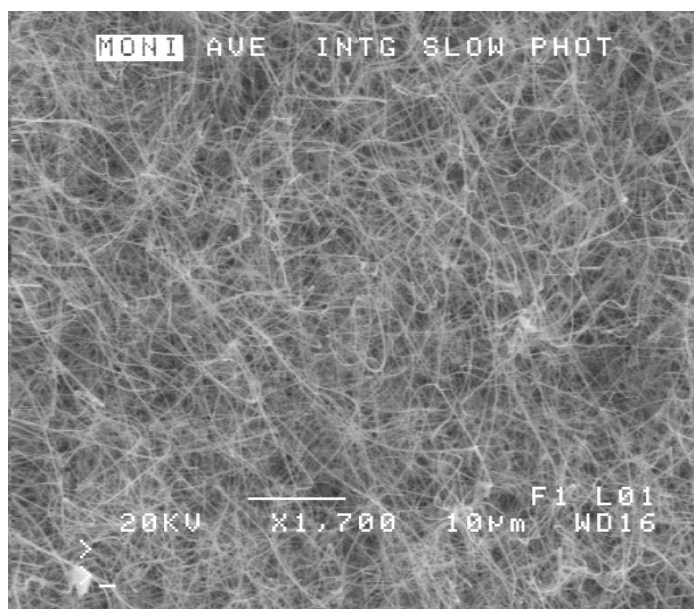


Figura 5.34 - Imagem de SEM dos nanofios de ZnO após adição do érbio e seu respectivo espectro de EDX que mostra a presença do íon nos fios.

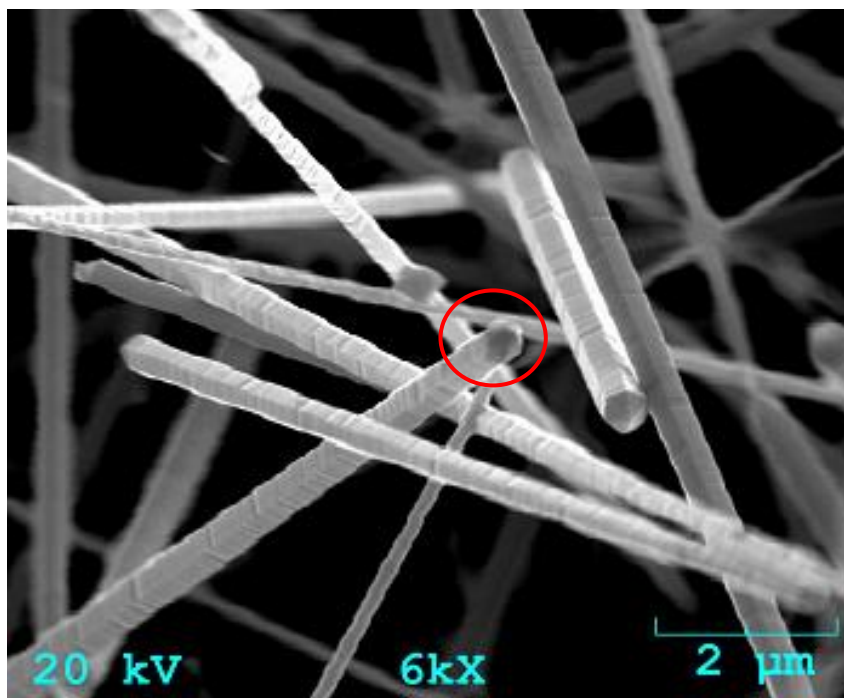


Figura 5.35 - Imagem de SEM dos nanofios de ZnO. Em destaque uma ponta de um nanofio onde aparece uma região de concentração do catalisador utilizado no crescimento dos fios.

A imagem de SEM da figura 5.35 mostra alguns nanofios de ZnO onde pode-se observar a forma e direção de crescimento dos fios. As estruturas hexagonais indicam que os fios crescem na direção [001] do ZnO. As pontas dos nanofios emitem menos elétrons secundários (aparecem mais escuras) que o resto, indicando que ali há um material com Z médio maior. Esse material é certamente o ouro utilizado como catalisador no crescimento dos fios.

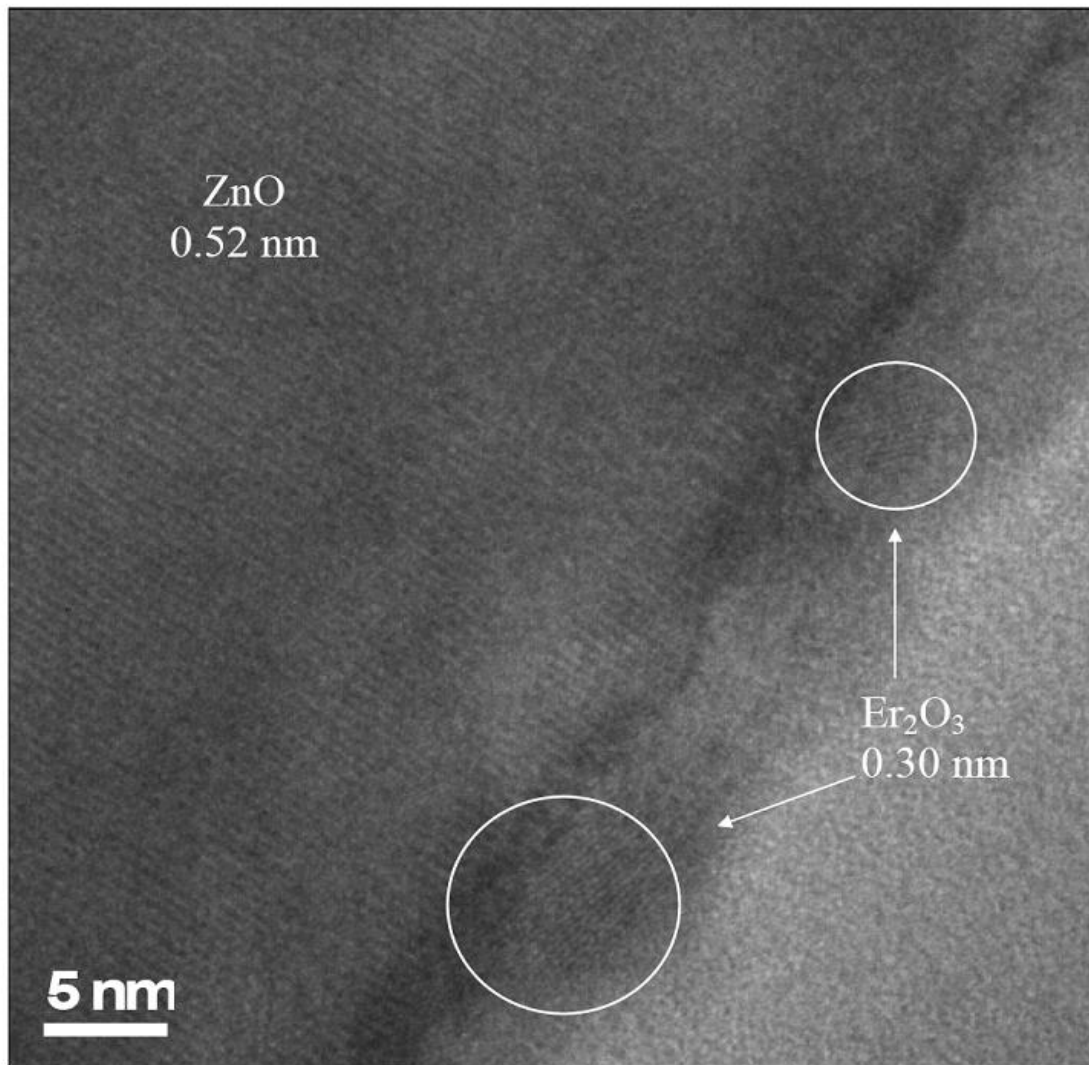


Figura 5.36 - Imagem de HRTEM de um nanofio de ZnO da amostra 05C31A. Os círculos brancos destacam os clusters de Er_2O_3 .

A figura 5.36 mostra a imagem HRTEM de um nanofio de ZnO da amostra 05C31A (tratada a 700°C durante 30 minutos) com os planos atômicos (001) perpendiculares à superfície e paralelos à direção de crescimento. As distância entre os planos é $0,52 \pm 0,01\text{nm}$ que corresponde a separação entre os planos atômicos na direção [001] no ZnO. Na superfície dos nanofios ocorrem nanocristais (marcados por círculos) com separação interplanar de $0,30 \pm 0,01\text{ nm}$. Essa é a separação entre os planos (222) do Er_2O_3 .

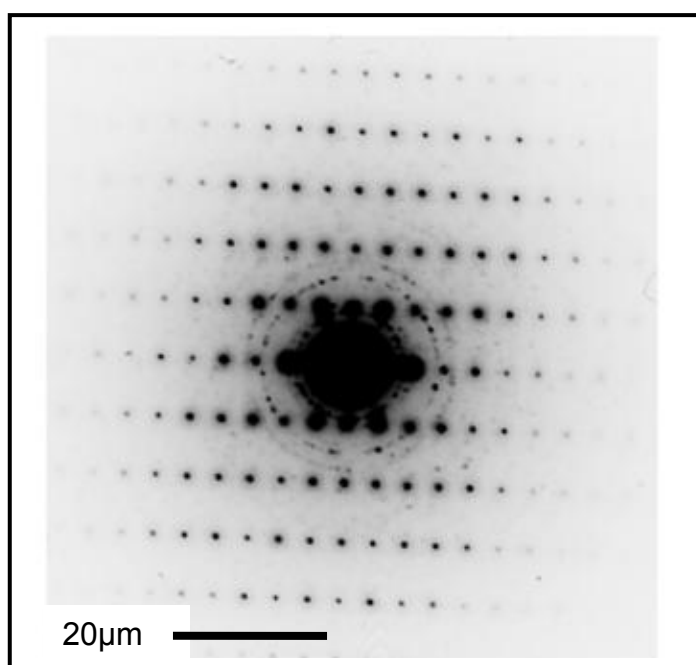


Figura 5.37 - Padrão de difração para os nanofios de ZnO com Er de uma região da amostra 05C31A mostrada na figura 5.31.

A figura 5.37 mostra a figura de difração da região mostrada na figura 5.36. A figura de difração apresenta reflexões referentes a uma estrutura monocristalina (ZnO) e anéis associados a nanoestruturas orientadas em várias direções. Medindo os raios dos anéis podemos calcular as separações correspondentes e seus índices de Miller associados. Fazendo os cálculos para o óxido de érbio - Er_2O_3 (estrutura cúbica com parâmetro de rede 1,05nm) foram obtidos os resultados da tabela XI (apêndice A1).

Anel	Raio (mm)	d (nm)	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
1	7,5 ± 0,5	0,31 ± 0,01	2	2	2
2	8,5 ± 0,5	0,28 ± 0,01	1	2	3
3	12,5 ± 0,5	0,18 ± 0,01	0	4	4
4	14,0 ± 0,5	0,17 ± 0,01	1	1	6

Tabela XI - Cálculo das separações interplanares medidas nos anéis de difração e atribuídas a nanocristais de Er₂O₃. Os anéis foram numerados de dentro para fora.

Os cálculos das separações interplanares do Er₂O₃ indicam que os nanocristais presentes na superfície dos nanofios são de Er₂O₃.

As informações obtidas por HRTEM mostram que as amostras consistem em nanofios cobertos com nanocristais de Er₂O₃ formando uma estrutura do tipo *core/shell*, porem não deixam claro se há a dopagem dos fios, ou seja, se houve a substituição do zinco pelo érbio em algum ponto do fio.

5.2.2 Fotoluminescência dos nanofios de ZnO com Érbio

Quando excitados pela linha 370nm do laser de He-Cd, os nanofios de ZnO apresentam um espectro largo de emissão centrado em ~500nm, como mostrado para a amostra 05C28A na figura 5.38. Essa emissão é bem conhecida nos nanofios de ZnO¹⁰⁹ e atribuída à recombinação radiativa de elétrons armadilhados nos estados de defeito (vacâncias de oxigênio) com os buracos gerados pela excitação do material.

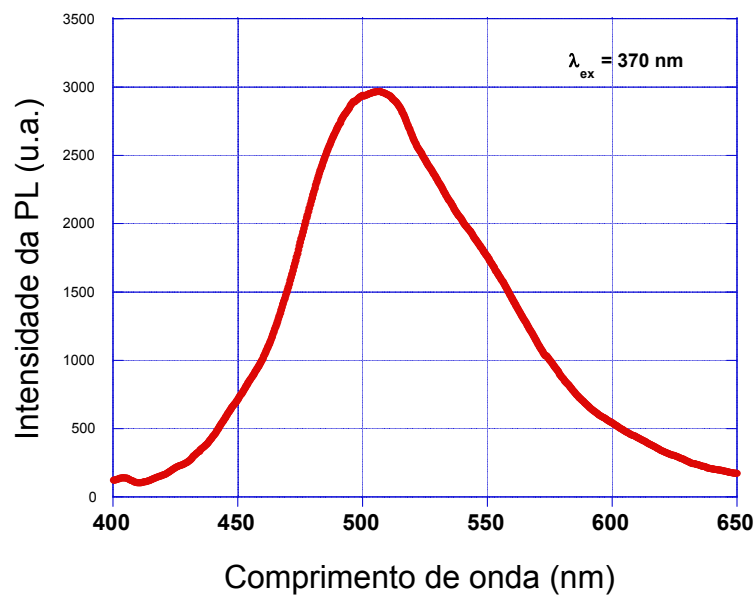


Figura 5.38 - Medidas de PL a temperatura ambiente para a amostra 05C28A de nanofios de ZnO com érbio na região do visível.

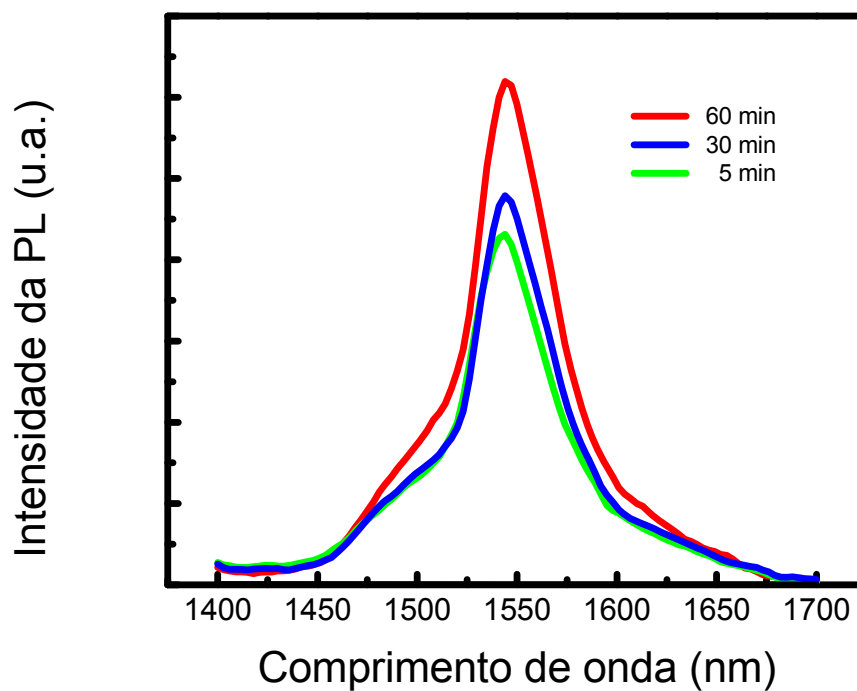


Figura 5.39 - Medidas de PL do Er^{+3} a temperatura ambiente para a amostra 05C31A de nanofios de ZnO com érbio em função dos tempos de tratamento térmico.

A figura 5.40 mostra o espectro de PL na região de 1540nm da amostra 05C31A (tratada a 700°C) medida excitando com a linha 488nm de um laser de Ar com 400mW de potência para diferentes tempos de tratamento térmico. A luminescência observada corresponde à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ que é típica dos íons Er^{+3} numa matriz sólida.

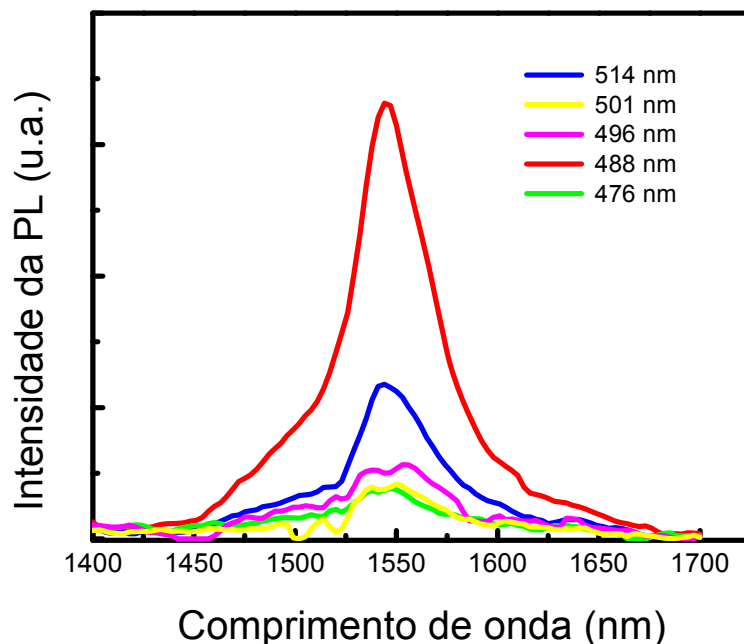


Figura 5.40 - Medidas de PL a temperatura ambiente para a amostra 05C31A de nanofios de ZnO com érbio na região do infravermelho para diferentes comprimentos de onda de excitação.

Para a amostra 05C31A tratada a 700°C, a excitação com linhas diferentes de 488nm (figura 5.40) diminui significativamente a intensidade da luminescência, com exceção da linha de 514nm. A linha de 488nm é ressonante com a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ e a linha de 514nm é quase ressonante com a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ do Er^{3+} . Como há uma maior intensidade da PL para a excitação com a linha de 488nm Isso indica que utilizando esses comprimentos de onda, a excitação dos íons de Er^{3+} ocorre principalmente por absorção direta de fótons nos próprios íons.

5.2.3 EXAFS dos nanofios de ZnO com Er

Foram realizadas medidas de EXAFS nas amostras de nanofios de ZnO preparadas por VLS. Os espectros foram tratados seguindo o procedimento descrito na seção 4.9.

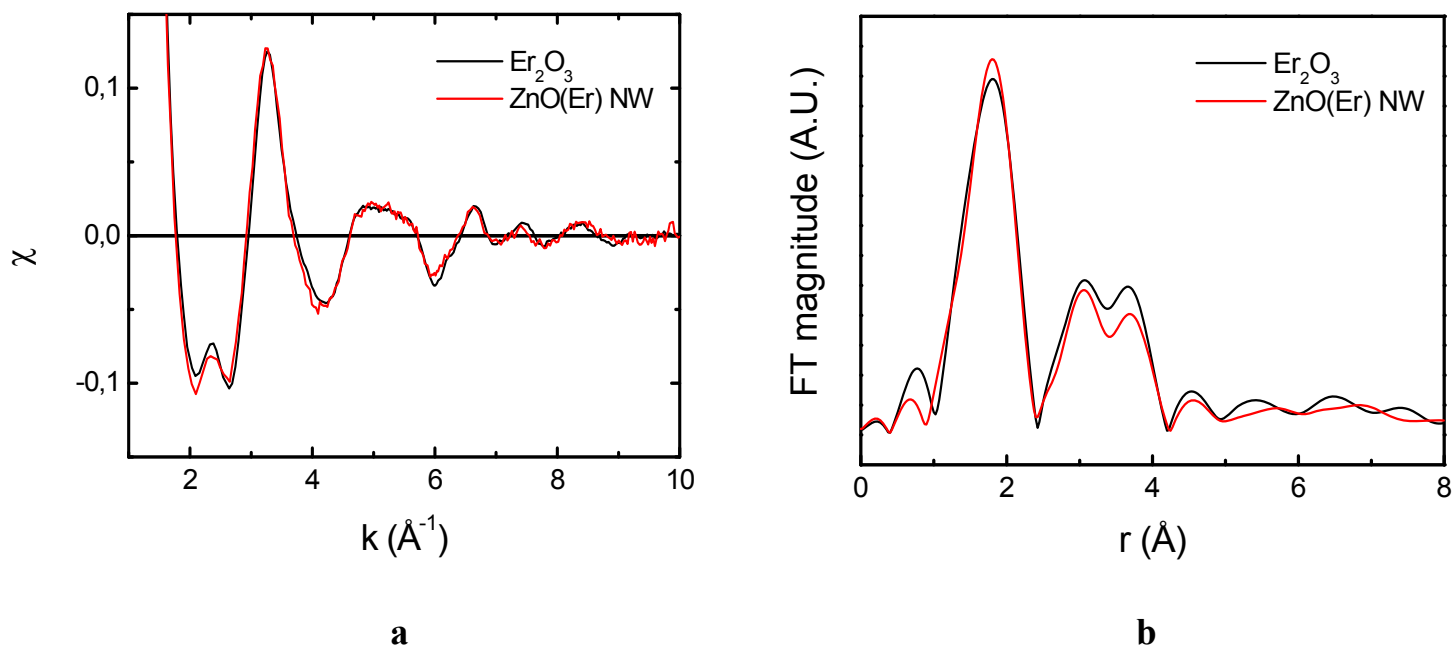


Figura 5.41- (a) Espectros normalizados de EXAFS das Amostras de ZnO (Er) e da amostra padrão de Er_2O_3 . (b) Transformada de Fourier.

	Er_2O_3	ZnO : Er
N	6	$6,7 \pm 0,6$
r	2,26 Å	$2,26 \pm 0,01$ Å
σ^2		$(2,5 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ Å}^2$

N: Número de coordenação.

r: Separação interatômica da primeira esfera de coordenação.

σ^2 : Fator de Debye-Waller

O sinal de EXAFS das amostras de nanofios de ZnO mostra que o Érbio encontra-se em uma vizinhança praticamente igual a de um Er_2O_3 (figura 5.41).

5.3 Nanofibras de ZnO preparadas por Electrospinning

Foram preparadas amostras de nanofibras de ZnO através do método de *Eletrospinning*. A tabela XII mostra uma série de nanofibras preparadas com o método e parâmetros de crescimento discutidos na seção 3.5.

Amostra	Zinco	PVP	Er(OC3H7)
06c08	500mg	500mg	Não
06c14	400mg	500mg	Não
06c16	300mg	500mg	Não
06c23	500mg	500mg	16mg (2%)
06c28	500mg	500mg	8mg (1%)
06c29	500mg	500mg	24mg (3%)
06d04 ⁱⁱ	300mg	500mg	8mg (2%)
06d13	250mg	750mg	Não
06d14	750mg	250mg	Não
06d27	1000mg	1000mg	8mg (0,5%)
06e01	250mg	750mg	4mg (1%)
06e03	750mg	250mg	12 mg (1%)

Tabela XII - Série de amostras de nanofibras de ZnO preparadas por Electrospinning.

5.3.1 SEM das Nanofibras de ZnO

Foram realizadas medidas de SEM nas amostras de nanofios 06d13, preparada com 250g de acetato de zinco e 750g do polímero PVP sem érbio (figura 5.42), e na amostra 06d14, preparada com 750g de acetato de zinco e 250g do polímero PVP sem érbio (figura 5.43). O objetivo dessa medida é verificar a influência dos parâmetros de crescimento na morfologia do material.

ⁱⁱ Amostra preparada com o precursor: Zinco 2,4 Pentanedionato.

Amostra 06d13.

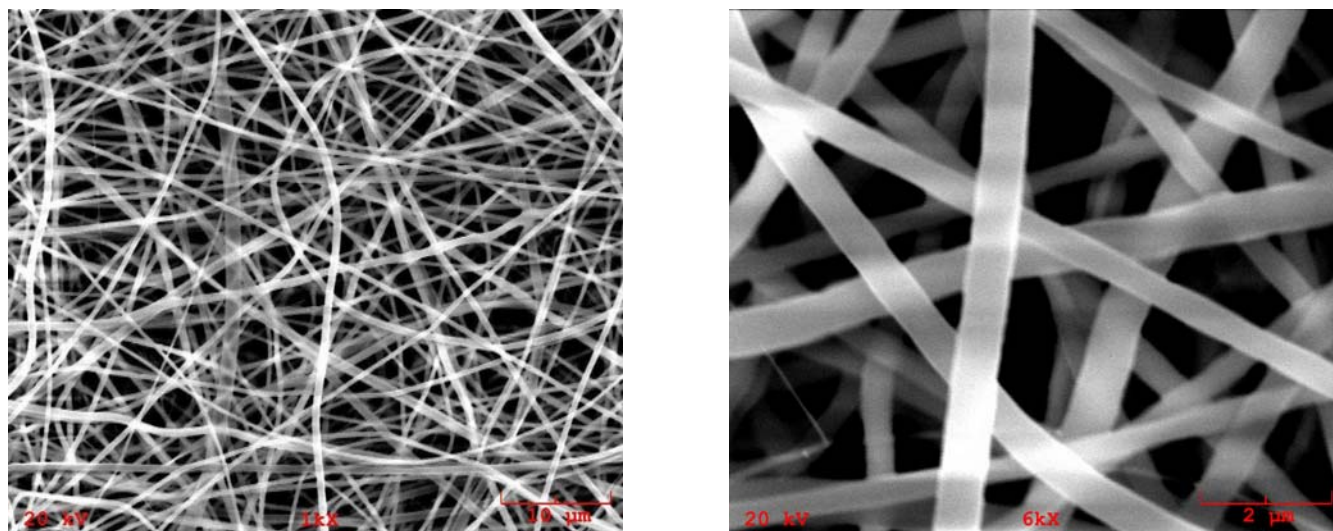


Figura 5.42 - Imagem de SEM das nanofibras de ZnO da amostra 06d13 da tabela XII.

Amostra 06D14.

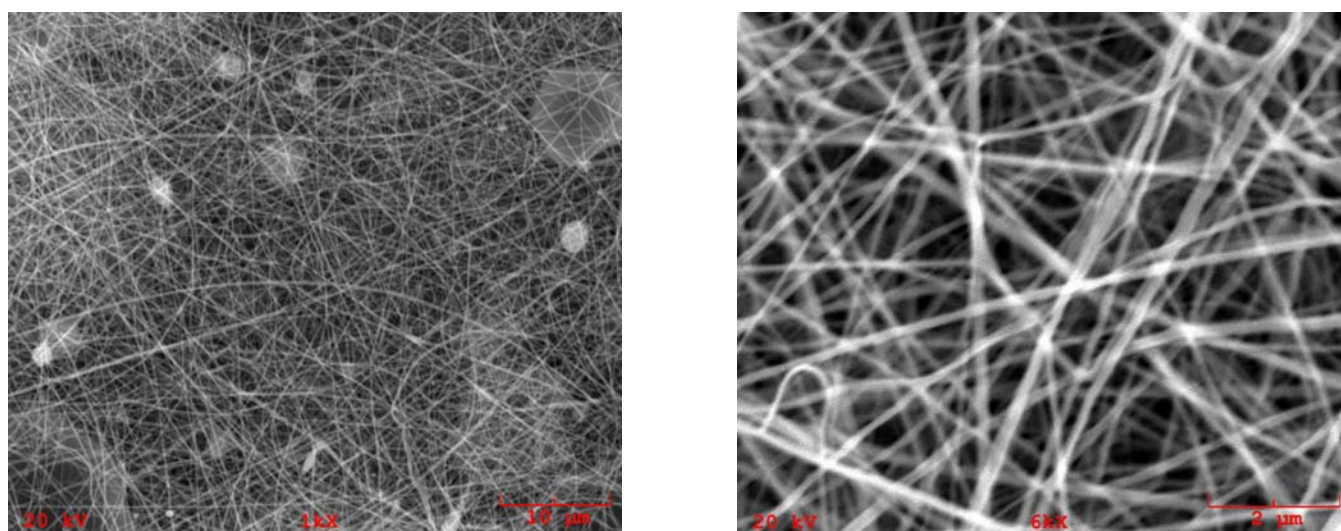


Figura 5.43 - Imagem de SEM das nanofibras de ZnO da amostra 06d14da tabela XII.

As figuras 5.42 e 5.43 revelam que as fibras da amostra 06d13 apresentam em média diâmetros maiores do que as da 06d14. Essa diferença está relacionada com a concentração do polímero utilizado na preparação, amostras preparadas com maior concentração do polímero resultam em nanofibras mais grossas. As manchas que aparecem nas imagens devem-se ao acúmulo de carga na amostra. Devido ao polímero (PVP) não-condutor, quando o feixe de elétrons ilumina a amostra há concentração de elétrons localmente resultando em uma alteração na emissão normal dos elétrons secundários. Esse fenômeno causa um contraste anormal e em alguns casos deformação da imagem¹¹⁰.

5.3.2 Fotoluminescência das nanofibras de ZnO com Érbio

A figura 5.44 mostra o espectro de PL do Er^{3+} em função da concentração do íon nas fibras. O espectro mostra que a concentração de érbio que fornece o melhor sinal de PL em 1540nm é 1%.

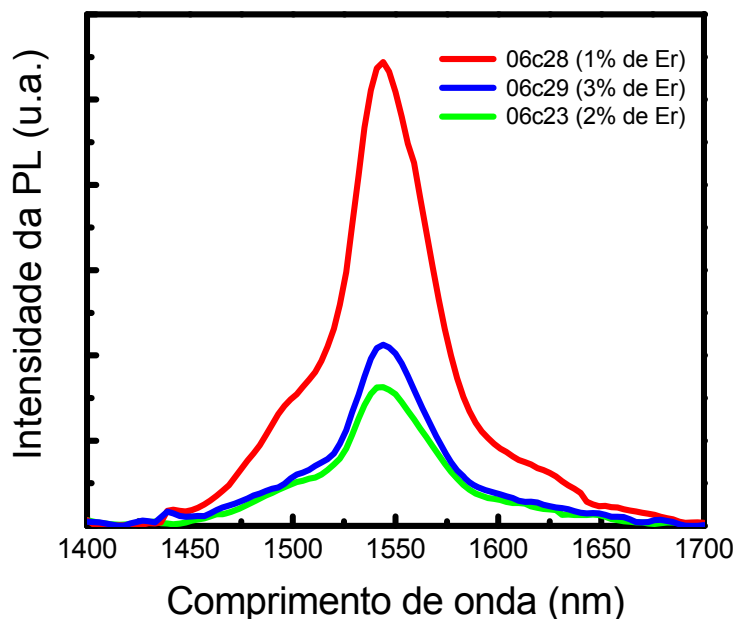


Figura 5.44 - PL do Er^{3+} em função de sua concentração em amostras tratadas a 500°C.

5.3.3 EXAFS das nanofibras de ZnO com Er

Os resultados de EXAFS obtidos para as nanofibras de ZnO com érbio estão apresentados nas figuras 5.45 e 5.46.

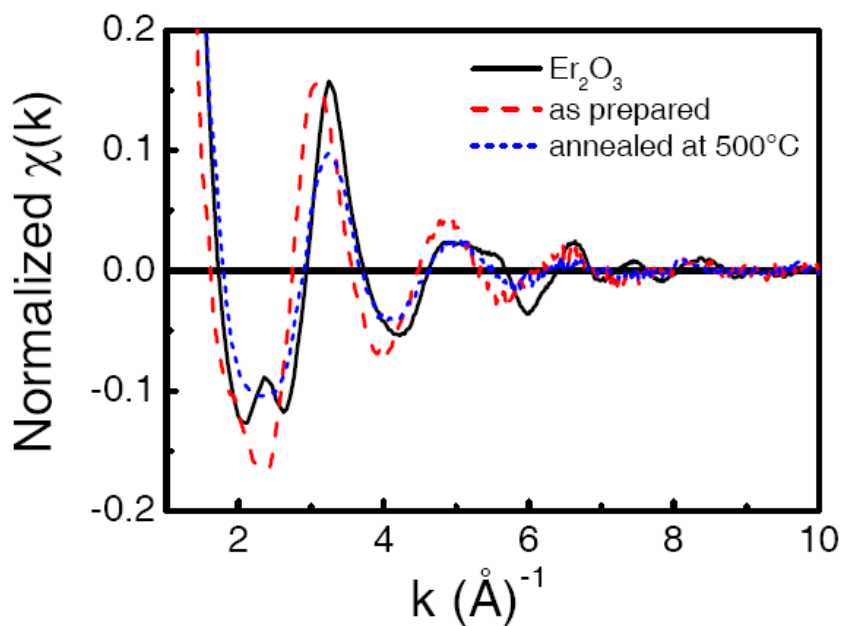


Figura 5.45 - Espectro de EXAFS de uma amostra contendo 2 % Er/Zn e de um padrão de Er_2O_3 .

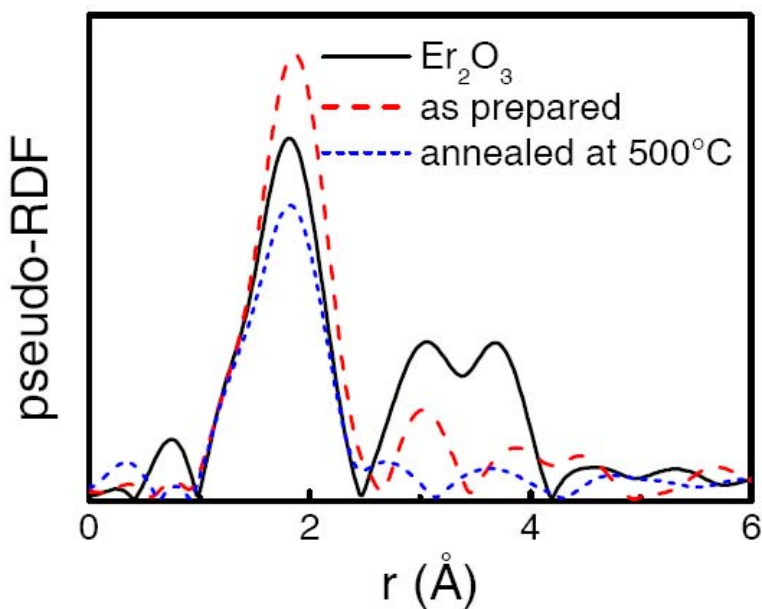


Figura 5.46 – Transformada de Fourier do espectro da figura 5.42.

As amostras apresentam um espectro de EXAFS muito similar. Como o espectro de EXAFS das nanofibras de ZnO são parecidos com o do Er_2O_3 pode-se afirmar que o primeiro vizinho do Er em todos os casos é oxigênio. A figura 5.45 mostra que a amostra sem tratamento térmico apresenta um espectro deslocado para comprimentos de onda menor, o que corresponde a um maior comprimento das ligações e uma maior amplitude comparando com Er_2O_3 . O tratamento térmico modifica o espectro tornando-o mais parecido com o Er_2O_3 porem com menor amplitude e sem a característica de duplo pico próximo a $2\text{\AA}^{-1}$ associado à configuração de segundos vizinhos. A amostra tratada a 500°C apresenta um pico correspondente aos primeiros vizinhos muito próximo ao do Er_2O_3 mas com menor amplitude, figura 5.46. A separação atômica média r , a coordenação média N e o fator de Debye-Waller σ^2 foram obtidos do pseudo-RDFs e comparados com as simulações de EXAFS usando as amplitudes e fases obtidas do padrão de Er_2O_3 . Os parâmetros obtidos para as três amostras são mostrados na tabela XIII.

Amostra	$E_0 (\pm 0,5 \text{ eV})$	$N (\pm 0,5)$	$r (\pm 0,02 \text{ \AA})$	$\sigma^2 (\pm 0,0004 \text{ \AA}^2)$
0,5% Er AP	8361,8	8,3	2,34	0,0002
0,5% Er anneal	8360,1	6,3	2,29	0,0059
1,0% Er AP	8361,8	7,8	2,33	-0,0001
1,0% Er anneal	8361,0	6,3	2,29	0,0040
2,0% Er AP	8361,5	8,0	2,33	0,0030
2,0% Er anneal	8361,2	5,1	2,30	0,0028

Tabela XIII - Parâmetros obtidos através do tratamento dos dados de EXAFS usando as amplitudes e fases do padrão de Er_2O_3 . AP significa sem tratamento térmico e anneal tratada a 500°C em ar por 30 min.

CAPÍTULO 6

Conclusões

Neste trabalho, foi apresentado um estudo da síntese e caracterização de propriedades luminescentes de Er^{3+} em nanoestruturas de Si e ZnO .

Foram preparados nanocristais de silício através do tratamento térmico de filmes finos de SiO_x obtidos por *rf-sputtering*. Íons Er^{3+} foram adicionados cobrindo parcialmente o alvo de Si com pequenas placas de érbio metálico durante a deposição. A concentração dos elementos constituintes do filme foi obtida através das medidas de RBS. Através das medidas de HRTEM determinou-se que o tamanho médio dos nanocristais depende da temperatura de tratamento térmico, variando de 2 a 4nm para tratamento a 1150°C até 4 a 6nm para tratamento a 1250°C . Também foi possível determinar que o tamanho e densidade dos nanocristais também dependem da concentração de érbio nos filmes. Isso indica que os átomos de Er funcionam como centros de nucleação para a formação dos nanocristais.

Medidas de espectroscopia Raman indicam que os nanocristais estão sob tensão expansiva, sendo o stress maior quando os nanocristais são menores. Esta tensão deve-se provavelmente à estrutura de duas fases formada pelos grãos cristalinos e o material amorfo.

Os nanocristais apresentam fotoluminescência a temperatura ambiente com um pico largo centrado entre 700 e 900nm. Há um deslocamento do pico para menores comprimentos de onda com o aumento da concentração inicial de oxigênio. É observado um deslocamento do pico para maiores comprimentos de onda com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Esses resultados estão associados à variação do tamanho dos nanocristais e de acordo com as previsões do modelo de confinamento quântico. A dependência da PL dos nanocristais com a temperatura pode ser entendido considerando a competição entre processos de recombinação radiativa e

não-radiativa. Em amostras contendo Er a frequência das recombinações não-radiativas é maior que nas amostras sem Er, sugerindo que a transferência de energia para os íons de Er^{3+} é um processo de recombinação não-radiativa para os nanocristais de Si.

Os íons Er^{3+} emitem luminescência em 1540nm quando na matriz amorfa e também após a formação de nanocristais de Si. Medidas a 10K mostram que os espectros das amostras tratadas a altas temperaturas (1100°C) apresentam picos mais resolvidos que em amostras tratadas a baixa temperatura (300°C). Esse resultado sugere uma mudança na vizinhança do érbio com a formação de nanocristais. As linhas presentes nas amostras contendo nanocristais indicam que o Er^{3+} ocupa sítios com simetria cúbica.

Os espectros mostram que parte da energia dos portadores de carga nos nanocristais de silício é transferida para o Er^{3+} . A dependência da luminescência do Er^{3+} com a posição da banda de luminescência dos nanocristais indica que a eficiência da transferência de energia para o Er^{3+} está relacionada com o tamanho dos nanocristais, indicando que a transferência é ressonante com a transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ do érbio (1,5eV) e provavelmente através de uma interação dipolo-dipolo elétrico.

Os espectros de PL do Er^{3+} mostram que apesar de eficiente, o processo de transferência de energia dos nanocristais para o Er^{3+} não é mais eficiente do que o processo de transferência envolvendo o silício amorfo.

Nanofios de ZnO foram preparados por VLS. Diferentemente da maneira usual de preparação de nanofios de ZnO por VLS, as amostras apresentadas foram preparadas utilizando o gradiente de temperatura dentro do reator para fazer o transporte dos vapores de Zn durante o crescimento. O érbio foi adicionado cobrindo-se a superfície com um precursor organometálico e recozendo a temperaturas apropriadas.

Os nanofios crescem na direção $\langle 001 \rangle$. Após o recozimento há formação de nanocristais de Er_2O_3 na superfície dos nanofios de ZnO.

Quando excitados acima do gap, os nanofios de ZnO cobertos com Er_2O_3 apresentam um espectro largo de emissão centrado em $\sim 500\text{nm}$ característico do ZnO. Excitando-se as amostras com uma energia ressonante com uma das transições do Er^{3+} observa-se luminescência a $1,54\mu\text{m}$.

Medidas de EXAFS mostram que a vizinhança química do Érbio nos nanofios é idêntica à do Er_2O_3 . Nas condições de preparação empregadas não ocorre dopagem do ZnO pelo Er. Até hoje não há resultados de dopagem intersticial ou substitucional de érbio em nanoestruturas de ZnO.

Foram obtidas nanofibras de ZnO com érbio por *electrospinning*. Érbio foi agregado através da adição de um precursor organometálico na solução inicial.

Após tratamento térmico, excitando-se as amostras com uma energia ressonante com uma das transições do Er^{3+} observa-se luminescência a $1,54\mu\text{m}$. O principal efeito do tratamento térmico é reduzir a coordenação média do érbio de 8 para 6, deixando a vizinhança química muito similar à do Er_2O_3 .

Apêndice

A.1 - Índices de Miller

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

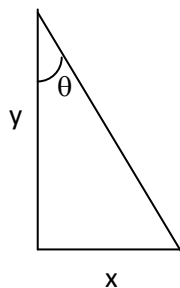
Equação I – Distância entre planos numa rede com célula unitária cúbica, ortorrômbica ou tetragonal.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Equação II - Lei de Bragg.

$$\lambda(nm) = \frac{1,23}{Tensão (Volts)}$$

Equação III – Comprimento de onda dos elétrons.



Esquema do feixe de elétrons no microscópio.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	Int.	d (nm) - Si	Int.	d (nm) - E ₂ O ₃
0	0	1	0	0,54	0	1,05
0	0	2	0	0,27	0,5	0,53
0	0	3	0	0,18	0	0,35
0	1	1	0	0,38	0,6	0,75
0	1	2	0	0,24	0	0,47
0	1	3	0	0,17	0,2	0,33
0	2	2	584	0,19	0	0,37
0	2	3	0	0,15	0	0,29
0	3	3	0	0,13	1,7	0,25
1	1	1	1000	0,31	0	0,61
1	1	2	0	0,22	67	0,43
1	1	3	314	0,16	0	0,32
1	2	2	0	0,18	0	0,35
1	2	3	0	0,14	249	0,28
1	3	3	100	0,12	0	0,24
2	2	2	0	0,16	364	0,30
2	2	3	0	0,13	0	0,26
2	3	3	0	0,12	14	0,23
3	3	3	16	0,10	0	0,20
0	4	4	33	0,09	1000	0,18
1	1	6	0	0,08	63	0,17

Tabela I - Separação interplanar calculadas para diferentes orientações para o Si e E₂O₃. A coluna Int. mostra as reflexões permitidas e a intensidade que elas aparecem para os dois compostos.

Onde V é a tensão do microscópio (300kV), y é a distância de coluna no microscópio (distância entre a amostra e o plano de imagem, 1000 mm) e x é a distância entre o ponto de difração e o centro da imagem.

Medindo x diretamente das figuras de difração e sabendo o valor de y , podemos calcular os valores de θ . Substituindo a equação III em II e utilizando os valores calculados de θ , podemos determinar d e identificar os planos atômicos correspondentes.

REFERÊNCIAS

- 1 Z. H. Lu , D. J. Lockwood, J. M. Baribeau, Nature **387**, 258 (1995).
- 2 C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, Phys. Rev. B **48**, 11024 (1993).
- 3 S. M. Prokes and O. J. Glembocki, Phys. Rev. B **49**, 2238 (1994).
- 4 D. Bimberg and M. Grundmann, Quantum Dot Hetersotructures (Wiley, 1999).
- 5 L. N Dinh, L. L. Chase, M. Balooch, W. J. Siekhaus and F. Wooten, Phys. Rev. B **54**, 5029 (1996).
- 6 D. J. Lock-wood, *Light Emission in Silicon: From Physics to Devices*, (Academic, San Diego, 1998) Chap. 1.
- 7 L. T. Caham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- 8 O. Savchyn et al., Phys. Rev. B **76**, 195419 (2007).
- 9 K. Imakita, M. Fujii and S. Hayashi, European Physical Journal D **34**, 161–163 (2005).
- 10 B. R. Judd, Phys. Rev. B **127**, 750 (1962).
- 11 S. Coffa, A. Polman, R. Schwartz, Rare Earth Doped Semiconductors, (Materials Research Society Symposium Proceedings, vol. 422, 1996).
- 12 P. Ruterana, Rare Earth Doped Materials for Photonics, (Proceedings of the European Materials Research Society, vol. 152, 2003).
- 13 H. Mertens, A. Polman, I. M. P. Aarts, W. M. M. Kessels, M. C .M. van de Sanden, Appl. Phys. Lett. **86**, 241109 (2005).
- 14 L. R. Tessler, Brazilian Journal of Physics **29**, 616 (1999).
- 15 D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, L. Dal Negro, Phys. Rev. B **67**, 245301 (2003).
- 16 G. Franzò, V. Vinciguerra, and F. Priolo. App. Phys. A **69**, 3 (1999).
- 17 F. Iacona F, et al., IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics **12**, 1596 (2006).
- 18 L. Dal Negro et al., Appl. Phys. Lett. **92**, 181105 (2008).
- 19 L. R. Tessler, J. L. Coffey, J. Ji, R. A. Senter, Journal of Non-Crystalline Solids **299-302**, 673 (2002).
- 20 R. A. Senter, Y. Chen, J. L. Coffey, L. R. Tessler, Nano Letters **1**, 383 (2001).
- 21 L. Dal Negro, M. Cazzanelli, L. Pavesi, S. Ossicini, D. Pacifici, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, Appl. Phys. Lett. **82**, 4636 (2003).
- 22 S. V. Gaponenko, et al., Journal of Luminescence **87-89**, 152 (2000).
- 23 G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Priolo. App. Phys. Lett. **76**, 2167 (2000).
- 24 X. Ma, P. Chen, D. Li, Y. Zhang, and D. Yang, Appl. Phys. Lett. **91**, 251109 (2007).
- 25 J. C. Johnson, K. P. Knutsen, H. Yan, M. Law, Y. Zhang, P. Yang, and R. J. Saykally, Nano Lett. **4**, 197 (2004).
- 26 M. A. Martinez, J. Herrero, M. T. Gutierrez, Solar Energy Materials and Solar Cells **45**, 75 (1997).

-
- 27 C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, J. Park, X. Y. Bao, Y. H. Lo, and D. Wang, *Nano Lett.* **7**, 1003 (2007).
- 28 L. Dai, X. L. Chen, W. J. Wang, T. Zhou and B. Q. Hu *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 2221–2226 (2003).
- 29 M. H. Huang et al., *Science* **292**, 1897 (2001).
- 30 H.C. Hsu, C. Y. Wu, W. F. Hsieh, *J. Appl. Phys.* **97**, 064315 (2005).
- 31 R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silico*, (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1991).
- 32 F. Wooten and D. Weaire, *Solid State Physics Adv. Res. Appl.* **40**, 1 (1987).
- 33 T. Moeler, *The Chemistry of Lanthanides*, (Reinhold Publishing, New York, 1963).
- 34 E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1998).
- 35 F. Iacona, G. Franzo, C. Spinella, *J. Appl. Phys.* **87**, 1295 (2000).
- 36 D. Biggmann, D. Mustafa, L. R. Tessler, *Opt. Mat.* **28**, 842 (2006).
- 37 F. Priolo, D. Pacifici, G. Franzo *J. Appl. Phys.* **89**, 264 (2001).
- 38 Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B* **48**, 4883(1993).
- 39 T. A. Kirichenko, D. Yu, S. K. Banerjee, G. S. Hwang, *Phys. Rev. B* **72**, 035345 (2005).
- 40 C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, (Guanabara Dois, 5a edição, 1976).
- 41 A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
- 42 J. Von Behren, T. Van Buuren, M. Zacharias, E. H. Chimowitz, and P. M. Fauchet, *Solid State Commun.* **105**, 317 (1998).
- 43 S. Schuppler *et al.*, *Phys. Rev. B* **52**, 4910 (1995).
- 44 J. P. Proot, C. Delerue, and G. Allan, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1948 (1992).
- 45 L. Wang and A. Zunger, *Phys. Chem.* **98**, 2158 (1994).
- 46 M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 197 (1999).
- 47 T. Shimizu, N. Kurumado, D. E. Hole, P.D. Townsend, *J. Appl. Phys.* **83**, 6018 (1998).
- 48 W. Puhs, I. Ulber, G. Weiser, M. S. Bresler, O. B. Gusev, A. N. Kuznetsov, V. K. Kudoyarova, E. I. Terukov, I. N. Yassievich, *Phys Rev. B* **56**, 9545 (1997).
- 49 H. Kühne, G. Waiser, E. I. Terukov, A. N. Nusnetsov and V. K. Kudoyarova, *J. Appl. Phys* **86**, 896 (1999).
- 50 T. Förster, *Discussion Faraday Society* **27**, 7 (1959).
- 51 R. I. Laming, S. B. Poole, *Opt. Lett.* **13**, 1084 (1988).
- 52 G. Franzò, V. Vinciguerra, F. Priolo, *Appl. Phys. A* **69**, 3-12 (1999).
- 53 Y. Kanemitsu, *Phys Rev. B* **53**, 13515 (1996).
- 54 H. Berthelot, *Ann. Chem. Phys.* **66**, 110 (1962).

-
- 55 A. Franceschetti, Phys. Rev. B **76**, 161301 (2007).
- 56 K. G. Lyon, G. L. Salinger, C. A. Swenson, and G. K. White, J. Appl. Phys. **48**, 865 (1977).
- 57 B. Chapman, Glow Discharge Processes (John Wiley and Sons, New York, 1980).
- 58 K. Park, J. S. Lee, M. Y. Sung, S. Kim, J. Appl. Phys. **41**, 7317 (2002).
- 59 R. S. Wagner, W. C. Ellis, App. Phys. Lett. **4**, 89 (1964).
- 60 Z. L. Wang, J. Phys.: Condens. Matter **16**, R829-R858 (2004).
- 61 A. Reiser et al., J. Appl. Phys. **101**, 054319 (2007).
- 62 D. Li, Y. Xia, Adv. Mater. **16**, 1151(2004).
- 63 X. Yang, C. Shao, Inorg. Chem. Comm, **7**, 176 (2004).
- 64 H. Kim, D. Lee, Nanotechnology **15**, 320 (2004).
- 65 X. Yang, C. Shao, Inorg. Chem. Comm., **7**, 625 (2004).
- 66 X. M. Sui, Y. C. Liu, Appl. Phys. Lett. **87**, 113 (2005).
- 67 Y. Hong, D. Li, Langmuir **22**, 7331 (2006).
- 68 R. Swanepoel, J. Phys. E **16**, 1214 (1983).
- 69 R. Eisberg e R. Resnick, *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas* (Editora Campus Ltda., Rio de Janeiro, 1979).
- 70 W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicole, Backscattering Spectrometry, (Academic Press, New York, 1978).
- 71 <http://www.if.usp.br/lamfi/pixe&rbs.pdf>, acesso em 10/2004.
- 72 L. R. Doolittle, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **9**, 344 (1985).
- 73 L. R. Doolittle, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **15**, 227 (1986).
- 74 P. W. Atkins, Physical Chemistry, (Oxford University Press, 1994).
- 75 O. Sala, Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, (Editora Unesp, 1995).
- 76 B. Schrader, Infrared and Raman Spectroscopy, (VCH Publishers, Inc., New York, 1995)
- 77 C. Smit et al., Journal of Appl. Phys. **94**, 3582 (2003).
- 78 W. Wei, G. Xu, J. Wang, T. Wang, Vacuum **81**, 656 (2007).
- 79 E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F. H. Pollak and, M. Cardona, Solid State Commun. **8**, 133 (1970).
- 80 M. Yang, D. Huang, P. Hao, F. Zhang, X. Hou, and X. Wang, J. Appl. Phys. **75**, 651 (1993).
- 81 H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley, Solid State Commun. **39**, 625 (1981).
- 82 I. H. Campbell, P.M. Fauchet, Solid State Commun. **58**, 739 (1986).
- 83 R. Tubino, L. Piseri, G. Zerbi, J. Chem. Phys. **56**, 1022 (1972).

-
- 84 P. Mishra, K. P. Jain, Mat. Scien. Eng. B **95**, 202 (2002).
- 85 V. Prasad, D. Semwogerere, E. R. Weeks, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 113102 (2007).
- 86 L. Reimer, Scanning Electron Microscopy, vol. 45, (Springer, New York, 1985).
- 87 C. Barry Carter, Transmission Electron Microscopy, (Springer, 1996).
- 88 L. Reimer, Transmission Electron Microscopy, vol. 36, (Springer, New York, 1997).
- 89 http://www.microscopy.ethz.ch/TEM_HRTEM.htm, acesso em 10/2008.
- 90 S. D. Conradson, Los Alamos Science **26**, 423 (2000).
- 91 B. K. Teo and D. C. Joy, EXAFS Spectroscopy: Techniques and Application (Plenum Press, New York, 1981).
- 92 V. L. Aksenov, A. Yu. Kuzmin, J. Purans, S. I. Tyutyunnikov, Physics of Particles and Nuclei **32**, 1-33 (2001).
- 93 G. Franzò, F. Iocona, C. Spinella, S. Cammarata, Mat. Science Eng. B **69-70**, 454 (2000).
- 94 <http://www.gatan.com>, acesso em 02/2008.
- 95 X. Zhao et al., Mat. Science and Eng. B **51**, 154 (1998).
- 96 S.K. Mohanta, S. Tripathy, Physica E **35**, 42 (2006).
- 97 L. Khriachtchev, O. Kilpela, Appl. Phys. Lett. **78**, 323 (2001).
- 98 C. Meier, S. Luttjohann, Physica E **32**, 155 (2006).
- 99 M. J. Konstantinovic, S. Bersier, Phys. Rev. B **66**, 161311 (2002).
- 100 W. Wensheng, Vacuum **81**, 857 (2007).
- 101 M.H. Gullanar et al., Journal of Crystal Growth **256**, 254 (2003).
- 102 B. Gilbert, F. Huang, H. Zhang, G. A. Waychunas, F. Jillian, and F. Banfield, Science **305**, 651 (2004).
- 103 M. Zacharias, J. Blasing, P. Veit, L. Tsybeskov, K. Hirschman, and P. M. Fauchet, Appl. Phys. Lett. **74**, 2614 (1999).
- 104 A. Thean and J. P. Leburton, Appl. Phys. Lett. **79**, 1030 (2001).
- 105 Y. P. Kim, S. K. Choi, H. K. Kim, and D. W. Moon, Appl. Phys. Lett. **71**, 3504 (1997).
- 106 R.T. Holm, S. W. Mcknight, Appl. Optics **21**, 2512 (1982).
- 107 R. Ferre, B. Garrido, Journal of Appl. Phys. **98**, 084319 (2005).
- 108 H. Przybylinska et al., Phys. Rev. B **54**, 2532 (1996).
- 109 K. Vanheusden et al., J. Appl. Phys. **79**, 7983 (1996).
- 110 A Guide to Scanning Microscope Observation, JEOL.