

Fotoluminescência de nanocristais de Si produzidos por implantação iônica a quente: efeito da passivação em hidrogênio.

U. S. Sias¹
V. N. Obadowski²

Resumo: A intensa atividade de pesquisa em nanoestruturados de Si nas últimas décadas tem sido motivada por estes serem potenciais candidatos à aplicações em dispositivos de optoeletrônica e fotônica. Na presente contribuição, investigamos o comportamento da fotoluminescência (PL) de nanocristais de Si (Si NCs) produzidos por implantação iônica a quente, posteriormente a um tratamento térmico em atmosfera composta por 95% de N₂ e 5% de H₂, chamado processo de passivação em “forming gas”. Quando as medidas de PL são feitas em baixa densidade de potência (~20 mW/cm²), dito regime linear, as amostras apresentam duas bandas de emissão de PL, centradas em 780 e 1000 nm, respectivamente. Em vista das bandas de emissão terem diferentes mecanismos de origem, torna-se oportuno investigar seu comportamento após o processo de passivação. Observamos que a intensidade banda de PL centrada em 1000 nm é fortemente influenciada após este processo. Ainda, neste artigo, estudamos o comportamento da emissão, após a passivação, de amostras implantadas a 600 °C e recozidas a 1150 °C por diferentes intervalos de tempo. Os resultados encontrados evidenciam que o efeito de passivação sobre a banda centrada em 1000 nm é fortemente dependente do tempo de tratamento térmico empregado na formação dos nanocristais de Si.

Abstract: The intense research activity on Si nanostructures in the last decades has been motivating by their promising applications in optoelectronics and photonic devices. In this contribution we study the

¹Doutor em Ciências pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul atua como professor de Física no Instituto Federal Sul-rio-grandense – Campus Pelotas e como pesquisador na área de Física da Matéria condensada no Laboratório de Implantação iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

²Aluno de iniciação científica do curso de Engenharia elétrica do Instituto Federal Sul-rio-grandense – Campus Pelotas.

photoluminescence (PL) from Si nanocrystals (Si NCs) produced by hot implantation, after a post-annealing step in a forming gas ambient (passivation process). When measured at low pump power (~ 20 mW/cm²) our samples present two photoluminescence (PL) bands (at 780 and 1000 nm, respectively). Since each PL band was shown to have different origin we have investigated the passivation effect on them. We have found that only the 1000 nm PL band is strongly influenced by the passivation process in its intensity. In addition we have studied samples implanted at 600 °C annealed at 1150 °C for different time intervals and further passivated. The results show that the passivation effect on the 1000 nm PL band is strongly dependent on the preannealing time.

1. Introdução

A extensa investigação sobre nanoestruturas de silício nas últimas décadas tem sido motivada por suas promissoras aplicações em dispositivos em optoeletrônica e fotônica [1-3]. A maioria dos estudos acadêmicos de estruturas consistindo de nanocristais de Si (Si NCs) tem buscado a melhoria da eficiência quântica dos nanocristais na fotoluminescência (PL), bem como o entendimento dos mecanismos que regem os processos de absorção e emissão de luz nesses materiais.

Embora o exato mecanismo de emissão de luz ainda permaneça algo controverso, atualmente é bem estabelecido que a energia de emissão da PL possa depender tanto do tamanho dos nanocristais na matriz [4-6] como de processos de emissão devido a estados de interface entre os nanocristais e a matriz na qual estão imersos [6-9].

Com relação à qualidade da interface dos nanocristais, a matriz de SiO₂ é excelente, pois tem a característica de promover a passivação ou inativação de ligações químicas em aberto – (dangling bonds), as quais funcionam como centros de recombinação não-radiativa e são responsáveis pela diminuição na intensidade da PL [10]. Todavia, mesmo em matriz de SiO₂, ainda permanecem defeitos não-radiativos na superfície dos nanocristais, os quais competem com os processos radiativos e, portanto, precisam ser passivados [11]. Um nanocristal que contenha em sua estrutura ao menos um único defeito é inativo do ponto de vista de emissão de luz. Isso ocorre porque, na faixa de emissão do visível, a captura eletrônica por estes centros não-radiativos é muito mais rápida em comparação à recombinação radiativa [11]. Em função disso, a passivação dos nanocristais em atmosfera contendo hidrogênio tem apresentado um efeito considerável no aumento da eficiência de emissão pela inativação dos defeitos não-radiativos [12-16].

Por outro lado, as propriedades ópticas e estruturais de nanocristais de Si imersos em matriz de SiO₂ têm sido extensivamente estudadas em função da fluência de implantação, temperatura e tempo de tratamento térmico [7, 12-14]. Entretanto, até o momento, na literatura, somente se tem relatos de implantações de Si feitas à temperatura ambiente (RT), observando-se, deste modo, somente uma banda de PL centrada por volta $\lambda \sim 780$ nm. Mais recentemente, empregamos um outro método experimental de preparação das amostras [17], em que as implantações de Si na matriz de SiO₂ são realizadas em temperaturas acima da ambiente (basicamente entre 400 e 800 °C), a uma fluência de 1×10^{17} Si/cm². Nestas condições, após o tratamento térmico a 1100 °C, quando realizamos as medidas de PL em regime linear de excitação em baixa densidade de potência (~ 20 mW/cm²), observamos duas bandas de emissão, uma com menor intensidade a $\lambda \sim 780$ nm e outra, mais intensa, com pico por volta de 1000 nm. Neste caso, as análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das amostras implantadas a quente revelam que a distribuição de tamanhos dos nanocristais é mais alargada e contém nanocristais cujo diâmetro médio é maior em comparação às implantações em temperatura ambiente.

O aparecimento de duas bandas de emissão nos espectros de PL, em função das implantações terem sido feitas a quente, levanta questões sobre o compor-

tamento dessa nova emissão frente ao processo de passivação.

No presente trabalho, para uma dada fluência de implantação, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em ambiente contendo 5 % de H₂ e 95% de N₂. As medidas de PL foram realizadas antes e após o processo de passivação. Investigamos também a influência do tempo de tratamento térmico (a 1150 °C), anterior ao processo de passivação, no comportamento de ambas as bandas de emissão de PL após o referido processo.

2. Detalhes experimentais

Uma camada de SiO₂ de 480 nm de espessura, termicamente crescida sobre Si (100) foi implantada com um feixe de íons de Si com energia de 170 keV a uma fluência de 1×10^{17} Si/cm², produzindo um perfil de concentração gaussiano na matriz. No final do processo de implantação iônica, o excesso de Si no pico do perfil, localizado a 240 nm a partir da superfície do óxido, é cerca de 10 at%. Durante as implantações, os substratos das amostras foram mantidos a temperatura ambiente (RT) e a 600 °C, respectivamente. As amostras conforme implantadas foram posteriormente recozidas a 1150 °C sob atmosfera de N₂ em forno convencional de tubo de quartzo por intervalos de 10 a 600 min. Esta etapa é um tratamento térmico padrão usado para produzir nanocristais luminescentes. A alta temperatura (1150 °C) é necessária para nuclear e precipitar o excesso de Si em nanocristais, já que temperaturas abaixo de 1050 °C produzem aglomerados amorfos de Si. Além disso, este tratamento térmico tem a função de remover danos na matriz produzidos durante a implantação, os quais funcionariam como centros de recombinação não-radiativa [18]. Porém, mesmo após esta etapa de recozimento em alta temperatura um grande número de defeitos ainda permanece presente nos nanocristais [14]. Posteriormente, realizamos um segundo tratamento térmico (passivação em hidrogênio) a 475 °C por 1h em atmosfera de 5% H₂ em N₂ – o processo de passivação propriamente dito.

As medidas de PL foram obtidas em temperatura ambiente (RT) empregando uma lâmpada de Xe como fonte de excitação e um monocromador para selecionar o comprimento de onda de 488 nm (2.54 eV). A densidade de potência de excitação resultante sobre as amostras foi de cerca de 20 mW/cm². A emissão de PL das amostras foi varrida por um espectrômetro de 0,3 m, com uma única grade de difração e detectada com um detector de Si (eficiente entre 400 e 1080 nm). Todos os espectros foram obtidos sob as mesmas condições e corrigidos pela curva de resposta do sistema.

3. Resultados

Na figura 1, mostramos espectros típicos de PL de amostras implantadas a 600 °C e recozidas por 30 min em N₂ a 1150 °C, antes e após o processo de passivação. Conforme pode ser observado, a emissão de PL em longos comprimentos de onda (por volta de 1000 nm) é fortemente afetada por este processo em comparação com a emissão em comprimentos de onda mais curtos. Através de um procedimento no qual os espectros são ajustados com duas gaussianas, observamos que a intensidade da banda de PL com pico em 1000 nm aumentou por um fator 20 seguido por um deslocamento para comprimentos de onda mais longos (redshift) em cerca de 150 nm, enquanto que a banda de PL centrada em 780 nm aumentou por um fator 2, sem deslocamento em seu pico. Em virtude da banda de PL com pico em 780 nm ter sido fracamente afetada pelo processo de passivação, a partir de agora, discutiremos somente os resultados referentes à banda localizada na região de comprimentos de onda mais longos do espectro.

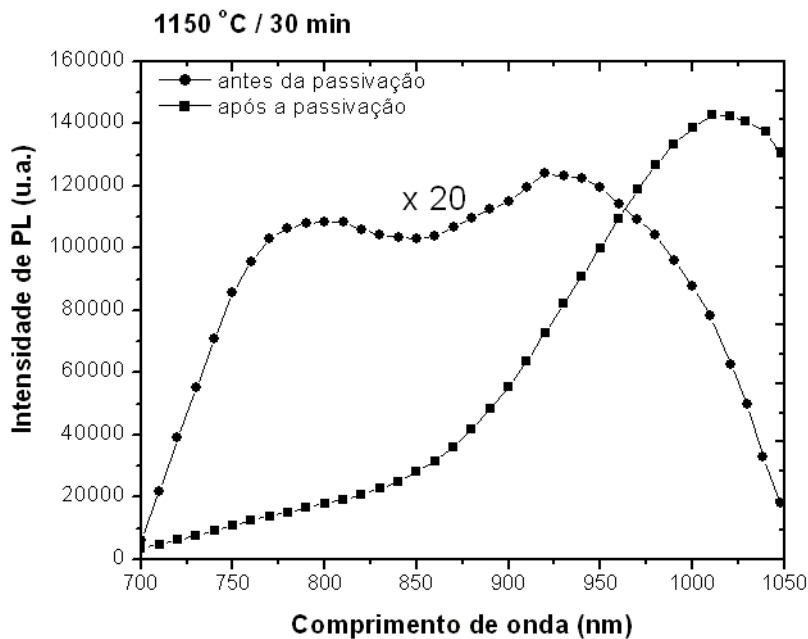


Fig. 1 – Espectros de PL típicos de uma amostra implantada a 600 °C e recozida por 30 min a 1150 °C, antes (círculo) e depois (quadrado) do processo de passivação. Observe a mudança na escala do espectro da amostra antes do processo de passivação.

Nas figuras 2 (a) e 2 (b), estão relacionadas, respectivamente, as intensidades e as posições do pico localizado na região de comprimentos de onda mais longos do espectro de PL de amostras implantadas a 600 °C (círculo) e a RT (quadrado) em função do tempo de tratamento térmico realizado a 1150 °C, previamente ao processo de passivação. Na figura, mostramos os resultados antes (linha tracejada) e após (linha cheia) o processo de passivação. A partir da figura, podemos destacar os seguintes aspectos: i) a melhoria na intensidade de emissão de PL devido ao tratamento em FG é mais eficiente para amostras implantadas a quente (um fator 2) em comparação às amostras implantadas a RT e segue o comportamento em função do tempo de recozimento antes da passivação; ii) a intensidade de PL aumenta com a passivação e satura para amostras previamente recozidas a 1150 °C por 2h; iii) a posição do pico de PL das amostras implantadas a quente é cerca de 50 nm deslocado para longos comprimentos de onda em relação à amostra implantada a RT, antes da passivação. Em consequência do tratamento em forming gas (FG), este redshift é ainda maior para amostras recozidas previamente por 2 h, sendo estável para tempos de recozimento maior (> 6 h).

A figura 3 mostra a relação entre os espectros de PL obtidos antes e após o processo de passivação em forming gas. Conforme pode ser observado, o efeito da passivação é intensificado na região de comprimentos de onda mais longo do espectro (maior λ). Na figura 3 (a) é mostrado que a intensidade relativa da PL diminui conforme o tempo de tratamento térmico a 1150 °C, anterior à passivação, aumenta. Na figura 3(b), apresentamos uma comparação entre as intensidades relativas de PL de amostras implantadas a RT e a 600 °C para um mesmo tempo de recozimento anterior à passivação. Um comportamento similar é observado para ambas amostras, mas o aumento relativo da PL é maior para a amostra implantada a RT.

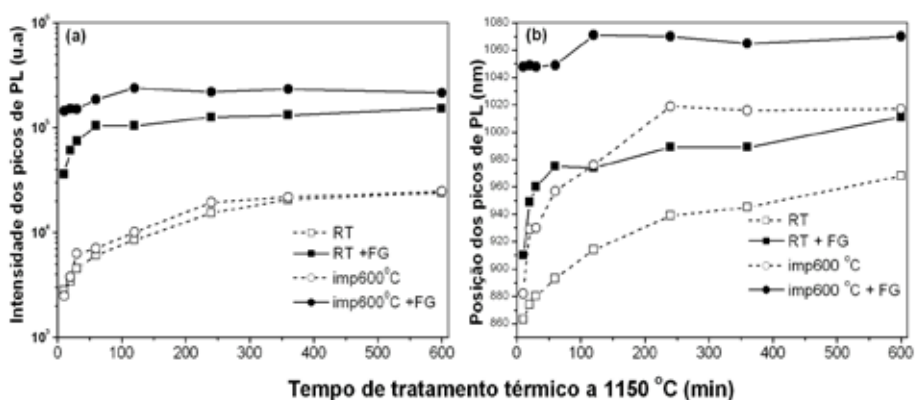


Fig. 2 – (a) Intensidade do pico de PL e (b) posição em função do tempo de recozimento a 1150 °C, antes (símbolo aberto) e após (símbolo fechado) o processo de passivação em FG de amostras implantadas a RT (quadrado) e a 600 °C (círculo).

É importante destacar que o processo de passivação não produz qualquer modificação na distribuição de tamanho dos nanocristais [19], conforme confirmamos pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Além disso, quando realizamos, posteriormente, à passivação um tratamento térmico a 1150 °C, obtivemos novamente a forma original dos espectros de PL.

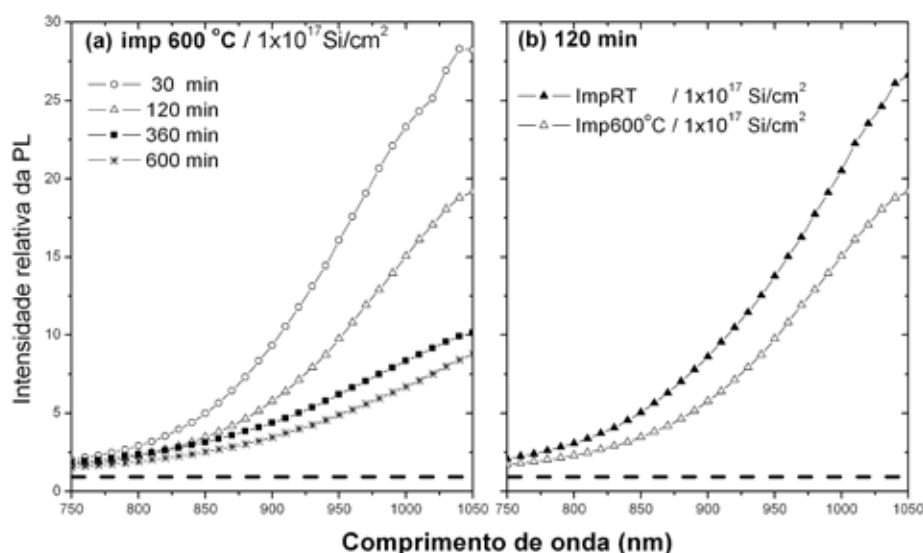


Fig. 3 – Relação entre as intensidades dos espectros de PL após e antes do processo de passivação. a) Amostras implantadas a 600 °C recozidas previamente em diferentes intervalos de tempo a 1150 °C. b) Amostras implantadas a RT e a 600 °C previamente recozidas por 120 min a 1150 °C.

4. Discussão e conclusões

Já foi publicado [11] que a passivação de estados não-radiativos e/ou defeitos localizados na interface Si NCs/matriz é um método eficiente para aumentar a intensidade da PL de nanocristais de Si sem modificar o mecanismo original da emissão de fotoluminescência.

Precipitadamente, poderíamos ser levados a concluir que a forte mudança observada na forma dos espectros de PL, mostrados na figura 1, poderia ser atribuída a alguma variação no tamanho dos nanocristais após o processo de passivação. Entretanto, as observações de TEM (não mostradas aqui) evidenciam que o tratamento em forming gas não muda as características da distribuição de tamanho dos nanocristais. Deste modo, entendemos que o processo de passivação atua principalmente na população de nanocristais maiores não-radiativos, convertendo-os em radiativos (emissores de luz). Desde que nanocristais maiores possuam uma área superficial mais extensa, eles podem apresentar um número significativo de defeitos, os quais eliminam sua possível emissão de PL, e este aspecto explica o porquê da banda do espectro de PL, localizada na região

de comprimentos de onda mais longos, aumentar sua intensidade e sofrer simultaneamente um forte redshift.

Por outro lado, sabemos que o tempo de tratamento térmico à alta temperatura (1150 °C neste trabalho) [14] não somente contribui para a formação dos nanocristais de Si, como também melhora a qualidade da interface entre os nanocristais e a matriz. Este aspecto explica os resultados apresentados na figura 2. Porém, conforme também é mostrado pela mesma figura, o tratamento térmico adicional em forming gas é muito mais eficiente do que apenas um longo tempo de tratamento térmico realizado a 1150 °C.

Tomando-se a razão entre os espectros de amostras passivadas em FG em relação às não-passivadas (fig. 3), observamos que o aumento relativo da PL é um fator 2 para a região do espectro por volta de 800 nm (λ menor) e sofre um aumento progressivo com o comprimento de onda. Essa mudança relativa na intensidade da PL na região de comprimentos de onda mais longos (λ maior) é mais acentuada nas amostras que foram tratadas termicamente por intervalos de tempo mais curtos, previamente à passivação. Esta é uma indicação de que as nanopartículas presentes em tais amostras são sujeitas a conter um número maior de defeitos não-radiativos. Através do mesmo procedimento de análise, comparamos amostras implantadas a RT com amostras implantadas a quente, tratadas termicamente sob as mesmas condições. Pode ser observado que o aumento relativo na intensidade da PL é menor para amostras implantadas a quente, o que é um indicativo de que nanopartículas crescidas em amostras implantadas a quente apresentam menos defeitos não-radiativos de interface.

Referências

- [1] PAVESI, L.; DAL NEGRO, L.; MAZZOLENI, C.; FRANZÒ, G.; PRIOLO, F. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature*, London, v. 408, n. 6811, p. 440-444, Nov. 2000.
- [2] FIORY, A. T.; RAVINDRA, N. M. Light emission from silicon: Some perspectives and applications. *J. Electron. Mater.*, Springer Boston, v. 32, n. 10, p.1043-1051, Oct 2003.
- [3] BRUS, L. Semiconductors and Semimetals. In: LOCKWOOD, D. J. *Light Emission in Silicon: From Physics to Devices*. New York: Academic Press, 1998.
- [4] BRONGERSMA, M. L.; POLMAN, A.; MIN, K. S.; BOER, E.; TAMBO, T.; ATWATER, H. A. Tuning the emission wavelength of Si nanocrystals in SiO₂ by oxidation. *App. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 72, n. 20, p. 2577-2579, May 1998.
- [5] HEITMANN, J.; MÜLLER, F.; YI, L.; ZACHARIAS, M.; KOVALEV, D.; EICHHORN, F. Excitons in Si nanocrystals: Confinement and migration effects. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 69, n. 19, p. 195309-195315, May 2004.
- [6] FAUCHET, P. M. Light emission from Si quantum dots. *Materials Today*, Kidlington, v. 8, n. 1, p.26-33, Jan 2005.
- [7] IWAYAMA, T. S.; HOLE, D. E.; BOYD, I. W. Mechanism of photoluminescence of Si nanocrystals in SiO₂ fabricated by ion implantation: the role of interactions of nanocrystals and oxygen. *J. Phys.: Condens. Matter.*, Bristol, v. 11, n. 34, p. 6595-6604, Aug. 1999.
- [8] ZHU, M.; HAN, Y.; WEHRSPORN, R. B.; GODET, C.; ETEMADI, R.; BALLUTAUD, D. The origin of visible photoluminescence from silicon oxide thin films prepared by dualplasma chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 83, n. 10, p. 5386-5393, May 1998.
- [9] WU, X.; BITTNER, A. M.; KERN, K.; EGGS, C.; VEPREK, S. Kinetic oscillations of red photoluminescence from nanocrystalline Si/SiO₂ films. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 77, n. 5, p. 645-647, July 2000.
- [10] WILKINSON, A. R.; ELLIMAN, R. G. Kinetics of H₂ passivation of Si nanocrystals in SiO₂. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 68, n. 15, p. 155302-155309, Oct. 2003.
- [11] LANNOO, M.; DELERUE, C.; ALLAN, G. Theory of radiative and nonradiative transitions for semiconductor nanocrystals. *J. Lumin.*, Amsterdam, v. 70, n. 1-6, p. 170-184, Oct. 1996.
- [12] NEUFELD, E.; WANG, S.; APETZ, R.; BUCHAL, CH.; CARIUS, R.; WHITE, C. W.; THOMAS, D. K. Effect of annealing and H₂ passivation on the photoluminescence of Si nanocrystals in SiO₂. *Thin Solid Films*, v. 294, n.1, p. 238-241, Feb. 1997.
- [13] MIN, K. S.; SHCHEGLOV, K. V.; YANG C. M.; ATWATER, H. A.; BRONGERSMA, M. L.; POLMAN, A. Defect-related versus excitonic visible light emission from ion beam synthesized Si nanocrystals in SiO₂. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 69, n. 14, p. 2033-2035, Sep. 1996.

- [14] LÓPEZ, M.; GARRIDO, B.; GARCÍA, C.; PELLEGRINO, P.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; BONAFOS, C.; CARRADA, M.; CLAVERIE, A. Elucidation of the surface passivation role on the photoluminescence emission yield of silicon nanocrystals embedded in SiO₂. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 80, n. 9, p. 1637-1639, Mar. 2002.
- [15] WITHROW, S. P.; WHITE, C. W.; MELDRUM, A.; BUDAI, J. D.; HEMBREE JR., D. M.; BARBOUR, J. C. Effects of hydrogen in the annealing environment on 101 photoluminescence from Si nanoparticles in SiO₂. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 86, n. 1, p. 396-401, July 1999.
- [16] CHEYLAN, S.; ELLIMAN, R. G. Effect of hydrogen on the photoluminescence of Si nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 78, n. 9, p. 1225-1227, Feb. 2001.
- [17] SIAS, U. S.; AMARAL, L.; BEHAR, M.; BOUDINOV, H.; MOREIRA, E. C.; RIBEIRO, E. Photoluminescence behavior of Si nanocrystals as a function of the implantation temperature and excitation power density. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 98, n. 3 p. 3431-3437, 2005.
- [18] VALAKH, M.Y.; YUKHIMCHUK, V. A.; BRATUS, V. Y.; KONCHITS, A. A.; HEMMENT, P. L. F.; KOMODA, T. Optical and electron paramagnetic resonance study of light-emitting Si⁺ ion implanted silicon dioxide layers. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 85, n. 1, p.168, Jan. 1999.
- [19] WANG, Y. Q.; SMIRANI, R.; ROSS, G. G. Effect of hydrogen passivation on the microstructure of silicon nanocrystals in SiO₂. *Physica E*, Amsterdam, v. 23, n. 1-2, p. 97-101, June 2004.