



Síntese e Caracterização de Filmes Porosos de Carbono, Silício e Óxido de Estanho

Márcio Fontana

Tese apresentada na Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Elétrica

Orientador: Prof. Dr. Vitor Baranauskas

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Steven Frederick Durrant
Prof. Dr. Mauricio Ribeiro Baldan
Prof. Dr. Ioshiaki Doi
Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz
Dr. Helder José Ceragioli
Prof. Dr. Vitor Baranauskas

Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação
Universidade Estadual de Campinas
2004

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

F734s	<p>Fontana, Márcio</p> <p>Síntese e caracterização de filmes porosos de carbono, silício e óxido de estanho / Márcio Fontana.--Campinas, SP: [s.n.], 2004.</p> <p>Orientador: Vitor Baranauskas.</p> <p>Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.</p> <p>1. Materiais porosos. 2. Filmes finos. 3. Raman, Espectroscopia de. 4. Fotoluminescência. I. Baranauskas, Vitor. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.</p>
-------	---

Dedico esta tese à minha mãe Anélia Paganini Fontana, ao meu pai Mario João Fontana e à minha querida esposa Camila Alexandrina Viana de Figueirêdo Fontana.

Agradecimentos

A Deus, por sempre me guiar e proteger durante toda minha vida.

Aos meus pais Mario e Anélia, pelo apoio e incentivo irrestrito durante toda a minha vida.

À minha esposa Camila Alexandrina, pela dedicação, compreensão e incentivo ao longo destes anos.

Às famílias Viana e Figueirêdo, em especial Antonio e Ana Cleide, pelo apoio e incentivo.

Ao Prof. Dr. Vitor Baranauskas, pela incansável orientação, colaboração e amizade sem as quais não seria possível realizar este trabalho.

Aos Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz, Dr. Helder José Ceragioli e Dr. Jing Guo Zhao, pela colaboração, auxílio e apoio durante este trabalho.

Aos amigos do LABSIF, em especial Pedro Miguel Raggio Santos, Francisco Tadeu Degasperi, Mauro Vanderlei de Amorim, José Ciro Rojas Quisque, Newton Pampa, Márcia Amaducci, Carla Galan, Scheila Guedes Garcez, Giorgia Taiacol Aleixo e Mariana Ruske, pela amizade e bons momentos.

Ao Laboratório de Conversão Fotovoltaica do Instituto de Física da UNICAMP pela utilização do sistema de pulverização química.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pela utilização do microscópio eletrônico de varredura.

Ao Laboratório Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) pela utilização do aparelho Raman.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro.

A todos os que não constam nesta nota, mas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Conteúdo

Agradecimento	ii
Resumo	v
Capítulo I – Introdução	1
1 Preâmbulo	1
2 Generalidades sobre os sensores	2
2.1 Sensores porosos	3
3 Técnicas para obtenção de filmes	4
3.1 Pirólise térmica	5
3.2 Anodização eletroquímica	6
3.3 Pulverização química (spray)	7
3.4 Deposição por vapor químico	8
4 Técnicas de caracterização	9
4.1 Análise morfológica	9
4.2 Análise de micro-Raman	9
4.3 Análise de emissão de campo	10
4.4 Análise mecânica	10
5 Organização da tese	11
6 Referências	11
Capítulo II – Otimização das propriedades mecânica e de fotoluminescência de filmes de carbono porosos obtidos da pirólise do álcool polivinílico	13
1 Introdução	13
2 Detalhes experimentais	15
3 Resultados e discussões	15
4 Conclusões	21
5 Referências	21
Capítulo III – Caracterização das propriedades ópticas de filmes porosos de carbono produzidos a partir da pirólise do álcool polietilenoglicol	23
1 Introdução	23

2	Detalhes experimentais	24
3	Resultados e discussões	25
4	Conclusões	32
5	Referências	33
Capítulo IV – Materiais carbônicos do tipo diamantífero nanoestruturado para aplicação em dispositivos de emissão por campo		35
1	Introdução	35
2	Detalhes experimentais	37
3	Resultados e discussões	38
4	Conclusões	46
5	Referências	46
Capítulo V – Matrizes porosas com tamanho de poros controlado a partir da técnica de anodização química com alta tensão		48
1	Introdução	48
2	Detalhes experimentais	49
3	Resultados e discussões	50
4	Conclusões	60
5	Referências	60
Capítulo VI – Deposição de dióxido de estanho em diferentes substratos a partir do processo de pulverização química		63
1	Introdução	63
2	Detalhes experimentais	65
3	Resultados e discussões	66
4	Conclusões	79
5	Referências	80
Capítulo VII – Considerações finais		82

Resumo

Estudamos filmes finos porosos de diferentes tipos visando otimizar suas propriedades físico-químicas para novas aplicações na área de sensores. Dentre os filmes porosos estudados, destacam-se (a) os filmes de dióxido de estanho poroso, que têm a vantagem de possuir uma área efetiva muito maior que os filmes compactos e portanto podem ser muito mais sensíveis a detecção de gases, (b) os filmes porosos de álcool polivinílico pirolisados, que podem ser úteis para aplicações em optoeletrônica, devido à sua forte luminescência na temperatura ambiente, (c) os filmes porosos de carbono produzidos a partir da pirólise do álcool polietilenoglicol e (d) as nanoestruturas de carbono produzidas utilizando o processo de deposição química a partir de vapor (HFCVD) com altas concentrações de argônio, também têm propriedades interessantes para aplicação em sensores e dispositivos.

Palavras-chave: filmes finos porosos, óxidos de estanho, carbono nanoporoso, Raman, fotoluminescência.

Abstract

Different types of thin porous films have been grown by different processes and their physical-chemical properties studied, anticipating the development of new sensors. Porous films of spray-deposited tin oxides (a) of large surface area suitable for gas detection have been investigated for electron field emission. The luminescence and mechanical properties of pyrolyzed polyvinyl alcohol (b) and pyrolyzed polyethylene glycol (c) have been optimized for applications in optoelectronics. Also chemical vapor deposited carbon nanostructures (d) obtained from ethanol and noble gas mixtures have been investigated for their low field electron emission properties.

Keywords: porous thin films, tin oxide, nanoporous carbon, Raman, photoluminescence.

Capítulo I

Introdução

1 Preâmbulo

A descoberta de novos materiais é sempre associada a um conjunto de novas perspectivas de aplicação. Essas perspectivas são, de modo geral, relacionadas com a tentativa de superação de algum problema tecnológico. Nosso objetivo foi estudar diferentes filmes finos porosos sob condições especiais que otimizem as propriedades físico-químicas dos filmes para a aplicação futura na área de sensores. A motivação desta tese está relacionada com o interesse científico e tecnológico de obter novas informações sobre os filmes porosos, necessárias para o desenvolvimento de novas tecnologias na área de sensores com alta eficiência e confiabilidade.

Dentre os filmes porosos estudados, destacam-se: os filmes de dióxido de estanho porosos que têm a vantagem de possuir uma área efetiva muito maior que os filmes compactos e portanto pode ser muito mais sensíveis a detecção de gases, e os filmes porosos de álcool polivinílico pirolisados que podem ser úteis para aplicações em optoeletrônica, devido à sua forte luminescência na temperatura ambiente.

Diferentes técnicas de deposição de filmes foram utilizadas para o desenvolvimento desta tese (pirólise térmica, anodização eletroquímica, pulverização química, deposição química a partir da fase vapor, entre outras). Essas técnicas foram desenvolvidas e são continuamente aperfeiçoadas por alunos e pelo corpo técnico do Laboratório de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da UNICAMP.

As análises de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica por emissão de campo foram feitas no Laboratório de Luz Síncrotron, as análises de Raman e fotoluminescências foram realizadas no Laboratório do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE e no Instituto de Física da Unicamp, as análises das propriedades

mecânicas foram feitas na FEG/UNESP e as análises de microscopia de força atômica e emissão de elétrons por campo no Laboratório de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica da FEEC/UNICAMP.

2 Generalidades sobre os sensores

Um sensor é frequentemente definido como um “*dispositivo que recebe e responde a um sinal ou estímulo*”. Os sensores podem ser divididos em dois grupos: sensores naturais e sensores artificiais. Os sensores naturais são os encontrados em organismos vivos, usualmente respondem com sinais elétricos e apresentam características eletroquímicas. Sua natureza física é baseada em transporte de íons. Nos sensores artificiais, a informação é transmitida e processada de forma elétrica através do transporte de elétrons. Dessa forma, Fraden [1] limita a definição de sensores para estes últimos. Assim, um sensor é definido como um “*dispositivo que recebe um sinal ou estímulo e responde com um sinal elétrico*”. O termo estímulo é utilizado como quantidade, propriedade ou condição que sensibiliza o dispositivo e que pode ser convertida em sinal elétrico.

Os sensores podem, também, ser classificados como sensores passivos e sensores ativos quanto ao tipo de resposta. Os sensores passivos geram um sinal elétrico em resposta a um estímulo externo, onde a energia dos estímulos de entrada são convertidos pelo sensor em energia de saída sem a necessidade de uma fonte de energia adicional. Os termopares, detectores piroelétricos e os sensores piezoelétricos são exemplos de sensores passivos. Os sensores ativos requerem uma fonte externa para sua operação, que é denominada *fonte de excitação*. Os sensores ativos, também chamados de sensores *paramétricos*, mudam suas propriedades em resposta a um efeito externo e podem ser convertidas em sinais elétricos. O termistor é um exemplo de sensor ativo ou paramétrico. Esse componente não gera nenhum sinal, no entanto, quanto uma corrente elétrica circula através dele, a sua resistência pode ser determinada indiretamente a partir da variação de sua corrente ou tensão ou ambos. Essas variações (representadas em ohms) refletem diretamente uma mudança na temperatura.

Existem diversos tipos de sensores para diferentes aplicações. Os sensores mais

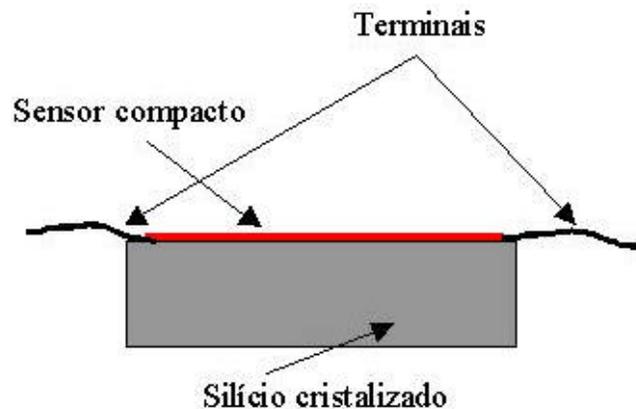
conhecidos são: de posição, nível, temperatura, movimento, velocidade, aceleração, força, pressão, fluxo, umidade, radiação, dentre outros. Os sensores, de modo geral, são disponibilizados no mercado após um processo minucioso de pesquisa, caracterização e modelagem das propriedades físicas e/ou elétricas dos materiais utilizados na fabricação.

2.1 Sensores porosos

Os sensores porosos podem ser definidos pela morfologia irregular (porosa) dos filmes depositados na superfície de detecção. Existem várias formas de obter sensores porosos, ou seja, depositar filmes porosos. Destacam-se: os filmes naturalmente porosos e os filmes que tem sua porosidade definida a partir de um substrato poroso (matriz porosa) [2-3].

Os filmes naturalmente porosos não dependem do tipo de substrato (plano ou poroso) mas da técnica de deposição utilizada e da concentração das espécies químicas. No caso dos filmes porosos obtidos indiretamente deve-se utilizar uma técnica, por exemplo, anodização eletroquímica para gerar o substrato poroso e posteriormente seguir com o processo de deposição do filme.

As Figuras I-1 (a) e I-1 (b) ilustram, esquematicamente, um sensor convencional e um sensor poroso, respectivamente.



(a)

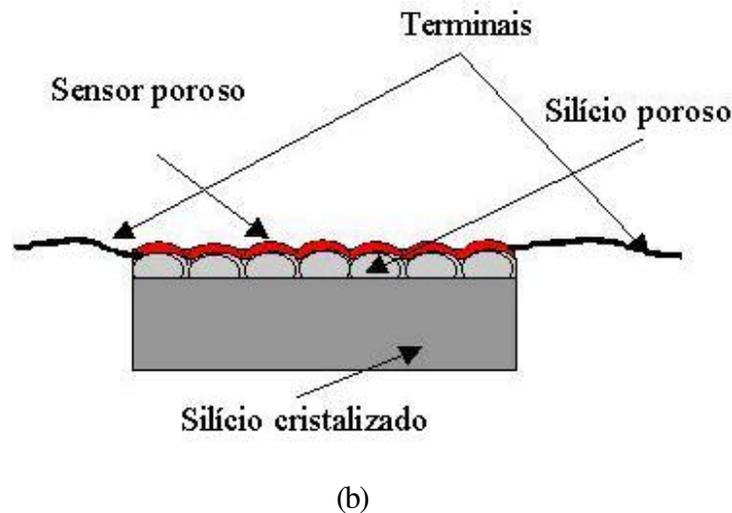


Figura I-1. Sensores (a) convencionais e (b) porosos.

Os sensores convencionais utilizam filmes finos policristalinos compactos (ver Figura I-1 (a)). Atualmente, este tipo de filme é utilizado na fabricação comercial de grande parte dos sensores. No entanto, os sensores porosos (ver Figura I-1 (b)) de mesma dimensão dos sensores de filmes compactos, têm a vantagem de possuir uma área efetiva muito maior e portanto podem ser muito mais sensíveis a detecção da grandeza de interesse. Dessa forma, os sensores porosos são uma alternativa para o desenvolvimento de futuras tecnologias na área de sensores.

3 Técnicas para obtenção de filmes

Os processos de deposição de filmes finos são constantemente melhorados e modificados. Os principais processos de deposição utilizados nesta tese são: pirólise térmica, anodização eletroquímica, pulverização química (*spray*) e deposição química a partir da fase vapor (CVD). No entanto, outros processos de deposição também têm sido utilizados pela comunidade científica para depositar os filmes finos caracterizados nesta tese, tais como: evaporação a vácuo, bombardeamento iônico (*sputtering*), anodização em altas temperaturas, processo *sol-gel*, entre outros.

Nas próximas seções apresenta-se, sucintamente, as técnicas de pirólise térmica, anodização eletroquímica, pulverização química (*spray*) e deposição química a partir da fase de vapor químico (CVD).

3.1 Pirólise Térmica

O processo de pirólise térmica foi utilizado para depositar filmes de carbono poroso. Essa técnica foi realizada utilizando um forno em atmosfera de hélio, a pressão constante de 60 Torr e fluxo total de 100 sccm (ver Figura I-2).

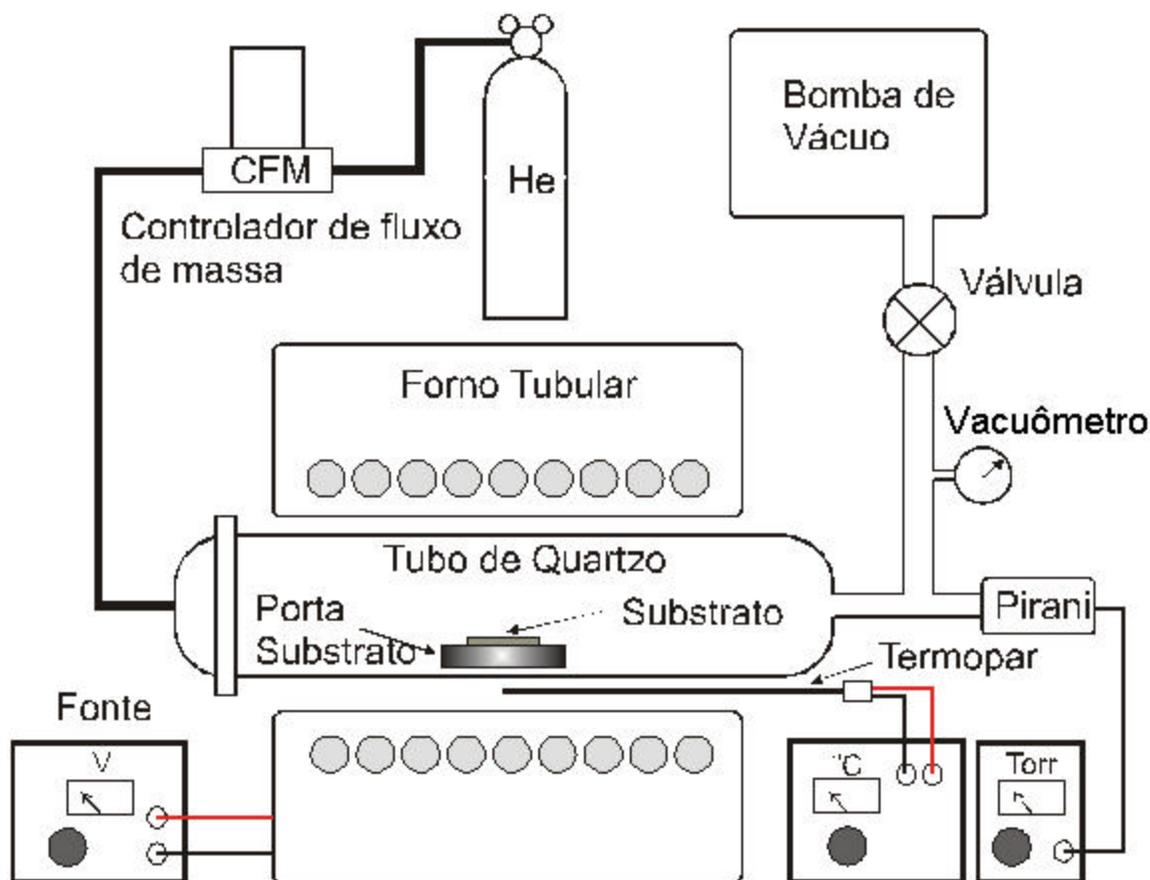


Figura I-2. Plataforma experimental para pirólise dos filmes.

A temperatura do forno foi elevada da temperatura ambiente a temperatura final de pirólise em 1 hora, durante 1 hora a temperatura final da pirólise térmica foi mantida constante (variação de $\pm 5K$) e a temperatura final foi reduzida à temperatura ambiente com a mesma taxa, completando um tempo total de 3 horas. Estas taxas de aquecimento e resfriamento reduzidas foram utilizadas para minimizar as tensões térmicas dos revestimentos e do substrato. Foram produzidos filmes com temperaturas de pirólise entre 373K e 673K.

3.2 Anodização Eletroquímica

Para a obtenção das matrizes porosas de silício utilizou-se o processo de anodização eletroquímica. O eletrólito utilizado é composto de uma solução de HF (PA, 48%), etanol (PA, 98%) e água deionizada (DI). A Figura I-3 ilustra a célula eletroquímica desenvolvida no laboratório (LabSIF) para a obtenção do silício poroso. O processo de anodização eletroquímica foi realizado a partir da polarização do substrato e do contra-eletródo de grafite imerso no eletrólito.

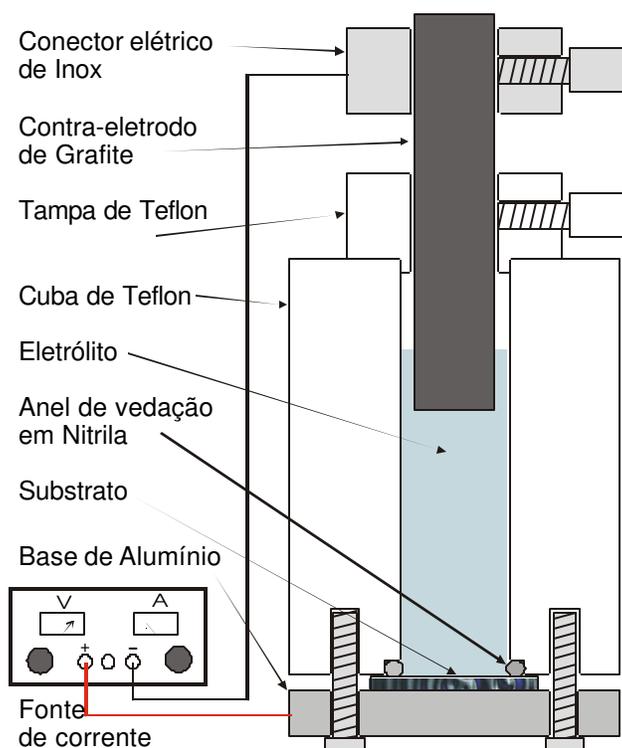


Figura I-3. Célula eletroquímica para o processo de anodização.

O tempo de duração do processo de anodização eletroquímica das amostras de silício foi de 2 horas. Após o término da anodização foi realizado um tratamento químico da amostra antes de ser retirada da célula eletroquímica. Um conjunto de soluções de diferentes compostos foi colocado no interior da célula eletroquímica com o objetivo de minimizar os danos causados por estresse ao silício poroso. Imediatamente após a remoção do eletrólito, a célula eletroquímica foi preenchida com água deionizada (DI). Na seqüência, a água foi retirada e a célula foi, novamente, preenchida com uma mistura de

etanol e água DI na proporção de (1:1). Este procedimento foi repetido com os seguintes compostos: etanol (PA), etanol (PA) e pentano (PA) na proporção de (1:1) e pentano (PA).

3.3 Pulverização Química (spray)

A técnica de pulverização química (*spray*) empregada para a depositar filmes SnO₂ foi descrita em vários trabalhos anteriores [4-6]. A solução base de pulverização, deve conter a fonte que se deseja depositar. Os gases de transporte utilizados mais comumente para a deposição de filmes são oxigênio, nitrogênio e argônio.

A Figura I-4 ilustra um sistema típico do processo de pulverização química (*spray*) para a deposição de filmes.

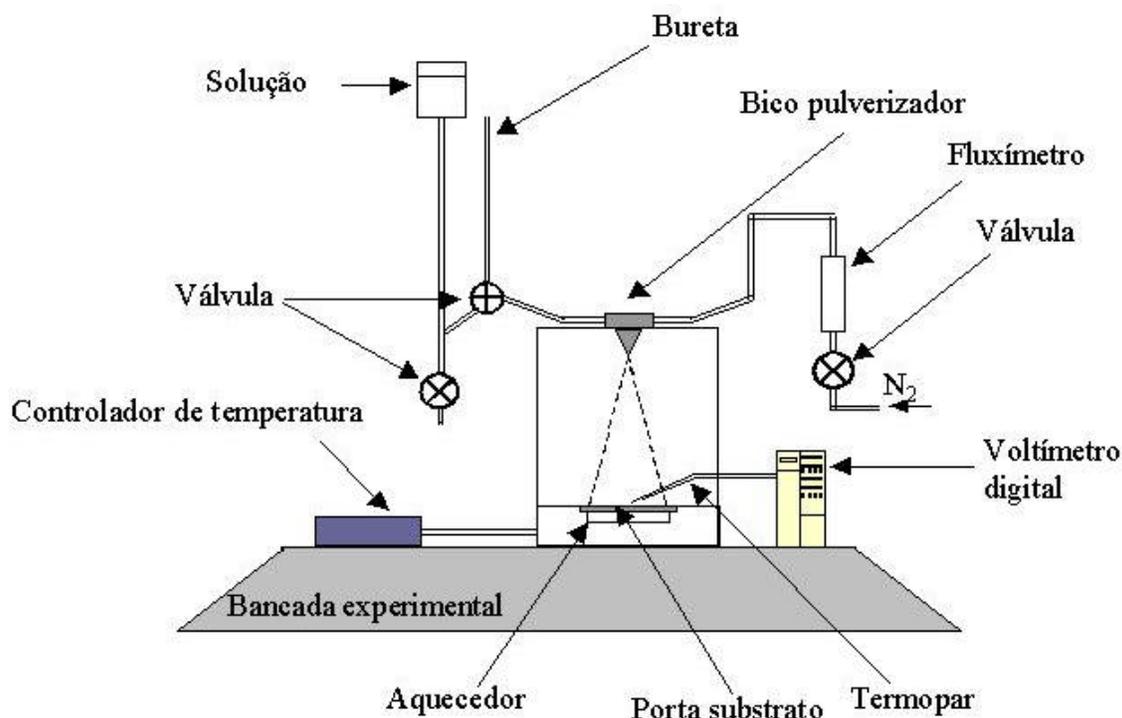


Figura I-4 – Sistema típico de pulverização química para deposição de filmes.

Nesta configuração os componentes necessários para a pulverização química foram uma solução com uma fonte líquida, um substrato, uma chapa quente (*hot plate*) e um gás de arraste. A solução desce ao bico pulverizador com a força da gravidade e utilizando o gás de arraste a solução química foi pulverizada sobre o substrato pré-aquecido a temperatura de deposição. O fluxo da solução foi controlado utilizando uma válvula (*on-*

off) e o nível da solução do reservatório foi mantido constante. Um termopar do tipo *cromel-alumel* foi utilizado para medir a temperatura de deposição dos filmes de SnO_2 .

3.4 Deposição por Vapor Químico

A Figura I-5 ilustra um sistema típico de deposição química de filmes finos a partir da fase vapor. Essa técnica foi utilizada para depositar filmes carbônicos do tipo diamantífero.

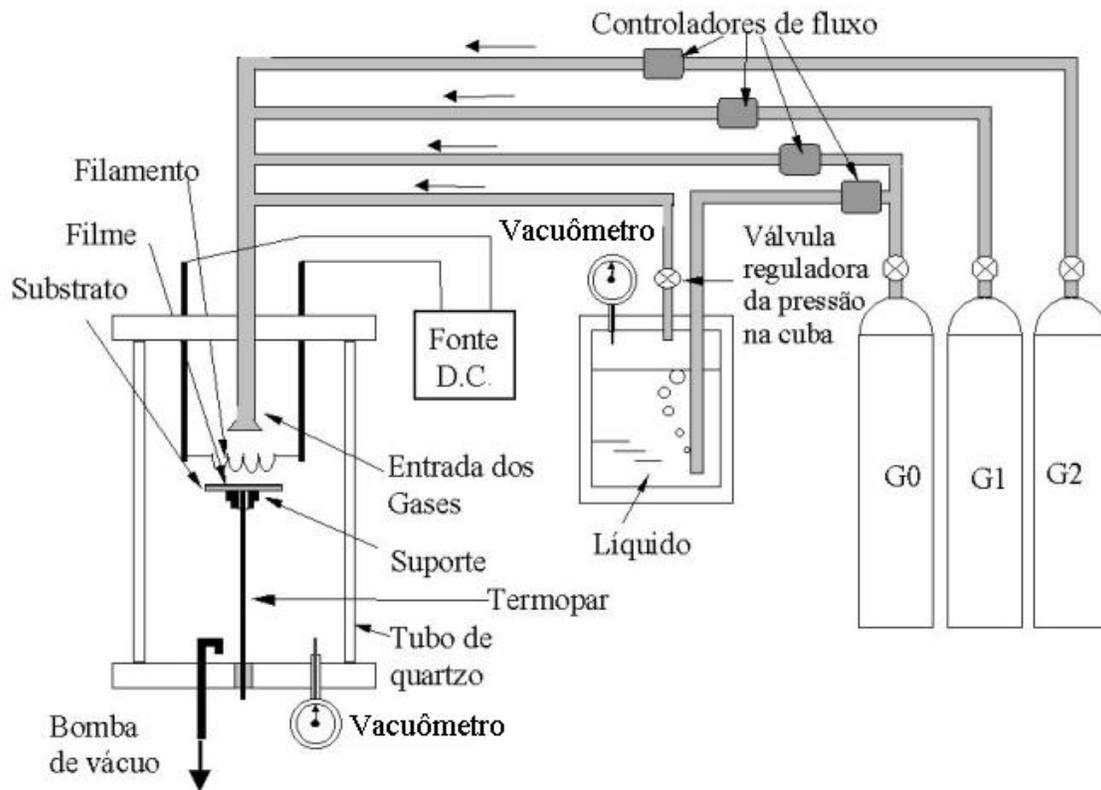


Figura I-5 – Montagem típica para um sistema de deposição CVD para filmes.

A plataforma de deposição CVD é composta por uma câmara hermeticamente fechada, controladores de fluxo independentes que regulam o fluxo do gás de arraste (nitrogênio, argônio, hélio, etc.) no borbulhador. Normalmente, o borbulhador contém a fonte de carbono do filme que será depositado. Os vapores da solução são direcionados por tubos para o interior da câmara de reação e uma resistência de tungstênio foi utilizada para controlar a temperatura de deposição. O filme foi depositado em um substrato colocado sobre um termopar para medir a variação da temperatura no interior câmara de deposição.

A temperatura interna da câmara de reação pode atingir 1200K para uma pressão constante em torno de 15 Torr.

4 Técnicas de caracterização

4.1 Análise Morfológica

Os estudos morfológicos das amostras de filmes porosos foram realizados por microscopia de força atômica (MFA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o *Nanoscope II* e o *JSM-5900 LV*, respectivamente. A microscopia de força atômica está disponível no LabSIF/FEEC/UNICAMP e a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) através do Projeto Multi-usuários da FAPESP.

As vantagens práticas da utilização da MFA em relação a MEV consistem que na MFA não há necessidade de preparo prévio das amostras, desde que suas dimensões estejam dentro das especificações do equipamento [7-11].

4.2 Análise de Micro-Raman

Os efeitos Raman [12], em geral, ocorrem pela interação entre os fótons incidentes e as frequências de vibrações e rotação das ligações químicas entre os átomos. A diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado pode, no caso vibracional, ser diretamente relacionada com a força da ligação química específica entre os átomos da molécula.

As espectroscopias de micro-Raman com alta resolução espacial foram realizadas usando espectrômetros que operam a temperatura ambiente. Um laser de Ar^+ ($\approx 6 \text{ mW}$) foi utilizado como fonte de excitação ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) para as medidas de micro-Raman que foram realizadas no espectrômetro *Jobin Yvon T64000 Raman-spectrometer* ou no *micro-Raman Renishaw microprobe system* que foram disponíveis ao grupo por cortesia do Instituto de Física da UNICAMP e do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, respectivamente.

4.3 Análise de emissão de campo

O estudo da emissão de elétrons por efeito de campo tem seu marco inicial no ano de 1897 com R.W. Wood [13]. No entanto, a dificuldade de reprodução controlada deste experiência devido as limitações tecnológicas da época, não permitiu uma explicação satisfatória para o fenômeno. Dessa forma, vários pesquisadores investiram esforços para encontrar um modelamento do fenômeno de emissão. Em 1928, Fowler e Nordheim apresentaram um modelamento capaz de explicar o fenômeno da emissão de elétrons. A equação de Fowler-Nordheim é uma ferramenta útil para se estimar a densidade de corrente de elétrons em função do campo elétrico externo aplicado, e sua dedução parte do conhecimento do potencial que prende os elétrons ao sólido [14].

Uma plataforma experimental foi montada no Laboratório do Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica da UNICAMP para o estudo e análise da emissão de campo de diamante nanoestruado e materiais cabônicos tipo diamante.

4.4 Análise Mecânica

A análise mecânica foi realizada a partir de medidas de nanoindentação (determinação da dureza e do módulo de elasticidade). Em uma medida de nanodureza, uma força é aplicada a um indentador (uma ponta de diamante com uma determinada forma) em contato com a superfície da amostra.

Geralmente o processo de nanoindentação é realizado em três etapas: aplicação de uma força até atingir a profundidade máxima, manter a força constante por um determinado intervalo de tempo para a acomodação do material e remover o indentador da amostra [15-18].

As caracterizações das propriedades mecânicas (dureza, rigidez e Módulo de Young reduzido) foram realizadas com um *nanoindentador Hysitron* modelo *TriboIndenter* utilizando uma ponta de diamante tipo Vickers e com cargas variáveis. As medidas das propriedades mecânicas estão disponíveis por cortesia do “Grupo de Nanoindentação” da FEG/UNESP.

5 Organização da tese

O desenvolvimento desta tese está dividido em sete capítulos.

Este capítulo inicial (Capítulo I) apresenta algumas considerações preliminares importantes que são utilizadas no desenvolvimento da tese, introduz as principais técnicas de deposição de filmes e apresenta, sucintamente, as técnicas de caracterização de filmes.

O Capítulo II aborda a otimização das propriedades mecânica e de fotoluminescência de filmes de carbono porosos obtidos pela pirólise do álcool polivinílico. Este novo tipo de material pode ser útil para aplicações em optoeletrônica, devido à sua forte luminescência na temperatura ambiente.

O Capítulo III apresenta a caracterização das propriedades ópticas de filmes porosos de carbono produzidos a partir da pirólise do álcool polietileno-glicol.

O Capítulo IV focaliza e discute as nanoestruturas de carbono produzidas por HFCVD com altas concentrações de argônio. Também são caracterizadas as propriedades de emissão de elétrons dos filmes.

O Capítulo V apresenta o processo de anodização eletroquímica para substratos de silício poroso (matriz porosa) com tamanho de poros controlados.

O Capítulo VI trata da deposição e caracterização de filmes de SnO₂ depositados sobre diferentes tipos de substratos.

O Capítulo VII apresenta as discussões finais e resume as principais conclusões e contribuições obtidas a partir dos resultados alcançados pela pesquisa. Neste capítulo são sugeridos alguns trabalhos futuros que dariam prosseguimento as pesquisas com filmes porosos para aplicação na área de sensores.

6 Referências

- [1] J. Fraden, AIP Handbook of modern sensors: physics, designs and applications, American Institute of Physics, USA (1993).
- [2] D.C. Chang, Tese de doutorado, DSIF/FEEC/UNICAMP (1999).
- [3] A.F. Beloto, M. Ueda, E. Abramof, J.R. Senna, M.D. Da Silva, C. Kuranaga, H. Reuther, S. Ferreira Da Silva and I. Pepe; Surface and Coatings Technology **156** (2002) 267.

- [4] F.C. Marques; IEEE Transactions on Electron Devices **45** (1998) 1619.
- [5] Z.M. Jarzebski and J.P. Marton; Journal of the Electrochemical Society **123** (1976) 199.
- [6] Z.M. Jarzebski and J.P. Marton; Journal of the Electrochemical Society **123** (1976) 333.
- [7] D.R. Baselt, J.D. Baldeschwieler, Rev. Sci. Instr. **64** (1993) 908.
- [8] G. Binnig, H. Rohrer Ch. Gerber and E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 178.
- [9] D.I. Cherny, A. Fourcade, F. Svinarchuk, P.E. Nielsen, C. Malvy, and E. Delain; Biophys. J. **74** (1998) 1015.
- [10] G. Meyer and N.M. Amer, Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 1045.
- [11] J.G. Zhao, Tese de Doutorado, DSIF/FEEC/UNICAMP (2003).
- [12] C.V. Raman, K.S. Krishnan, Nature, **121** (1928) 501.
- [13] R.H. Good and E.W. Müller, Field Emission in Electron-Emission Gas Discharges HandBuch der Physik, Springer-Verlag, (1956).
- [14] V.P. Mammana, Tese de Doutorado, IF/USP, (2000).
- [15] W.C. Oliver and G.M. Pharr, J. Mat. Res. **7** (1992) 1564.
- [16] M.F. Doerner and W.J. Nix, J. Mat. Res. **1** (1986) 601.
- [17] T.J. Lardner, An Introduction to Mechanics of Solids, McGraw-Hill, (1972).
- [18] A.C. Fischer-Cripps, Vacuum **58** (2000) 569.

Capítulo II

Otimização das propriedades mecânica e de fotoluminescência de filmes de carbono porosos obtidos da pirólise do álcool polivinílico

1 Introdução

Novos materiais nanoporosos têm sido desenvolvidos nos últimos anos, prometendo ter um grande impacto sobre a indústria e também sobre a pesquisa fundamental na ciência dos materiais. Materiais nanoporosos possuem propriedades interessantes, tais como baixa densidade, grande área superficial, permeabilidade seletiva a gases, e em alguns casos novas propriedades, dentre elas: forte luminescência, alta energia para transições banda a banda, etc. As propriedades dos materiais nanoestruturados são de interesse para a produção de detectores de gases, filtros moleculares, sensores ópticos, cristais fotônicos, guias de onda, próteses, entre outros [1,2].

Os polímeros naturais e sintéticos nanoestruturados têm sido estudados em diferentes áreas, tais como: engenharia química, médica, farmacêutica, alimentação, agricultura, entre outras [3]. Nos últimos anos, os estudos das propriedades elétricas e ópticas dos polímeros têm atraído a atenção de muitos pesquisadores devido a sua aplicação em dispositivos eletrônicos e ópticos. A condutividade elétrica dos polímeros tem sido investigada com objetivo de entender a natureza do transporte de cargas, enquanto que as propriedades ópticas são estudadas para poder melhorar as propriedades de reflexão, anti-reflexão, interferência e polarização [4].

As propriedades elétricas e ópticas dos polímeros podem ser convenientemente modificadas pela adição de dopantes dependendo da reatividade do polímero com a matriz hospedeira. Embora vários pesquisadores tenham estudado o transporte de cargas e as propriedades ópticas dos polímeros [5-10], poucos tratam de filmes poliméricos de álcool

polivinílico (PVOH) dopados [4, 11-12]. O PVOH é um representante promissor entre os materiais poliméricos, podendo ser aplicado em diferentes áreas, tais como: encapsulamento de dispositivos eletrônicos, produtos têxteis, alimentação [13], membranas [14] e nanopartículas magnéticas [15].

O álcool polivinílico é obtido a partir da hidrólise do acetato de polivinila. Dependendo do grau de polimerização inicial é possível obter diferentes viscosidades do álcool polivinílico. O filme de PVOH é um polímero sintético, cristalino, solúvel em água, com imunidade a praticamente todos solventes orgânicos [3,12,16], com alta capacidade de aglutinação e resistência mecânica [3], termoplástico e ótima aderência a diferentes superfícies [17].

O espectro de absorção a temperatura ambiente dos filmes de PVOH foi determinado experimentalmente [18]. Foi verificado que o coeficiente de absorção dos filmes de PVOH é reduzido de forma significativa quando um campo elétrico externo é aplicado. S. Chibowki *et al.* [19], estudaram as propriedades de absorção do PVOH sobre substrato de alumina e verificaram a influência do peso molecular na carga superficial e na distribuição do potencial do substrato de alumina. C.U. Devi *et al.* [4], mostraram que o filme de álcool polivinílico pode ser efetivamente dopado com nitrato de prata para aumentar a sua condutividade elétrica. S.K. Sahoo *et al.* [12], demonstraram que o PVOH é um importante parâmetro na formulação de nanopartículas que podem ser utilizadas para modificar ou alterar as propriedades farmacêuticas de algumas drogas.

Recentemente, foi utilizada uma técnica ultrasônica para depositar carbono nanoporoso (CP) sobre aço inoxidável, a fim de ser utilizado como membrana para separação de gases [20]. O álcool polifurfuril, $(C_4H_3OCH_2OH)_n$, foi utilizado como fonte do carbono. Apesar destes filmes serem bem espessos ($> 10 \mu m$) nenhuma informação sobre sua micro-estrutura ou suas propriedades ópticas foram apresentadas.

Neste capítulo, o álcool polivinílico $(-CH_2CHOH-)_n$ foi utilizado como fonte do carbono para a deposição de filmes de CP altamente luminescentes sobre um substrato de quartzo [21]. O PVOH foi escolhido por ser incolor e assim permanecer quando exposto ao ar, luz ou água (o álcool polifurfuril também é incolor, mas se torna marrom ao ser exposto ao ar ou luz). O substrato, de quartzo, foi imerso em uma solução de álcool polivinílico, formando um filme de carbono molhado na superfície do quartzo, o qual foi convertido

para CP por pirólise em atmosfera de hélio. As propriedades ópticas (fotoluminescência à temperatura ambiente) e mecânica (nanoindentação) foram caracterizadas.

2 Detalhes Experimentais

Os substratos de quartzo foram imersos em álcool polivinílico diluído em água deionizada a concentração de 25g/l, permanecendo em repouso por 24 horas na posição vertical. Na seqüência, as amostras foram cuidadosamente removidas da solução e colocadas sobre uma chapa quente a uma temperatura de 333K, por 10 minutos para secagem.

A pirólise foi realizada em forno tubular com atmosfera de hélio a pressão constante de 60 Torr e fluxo total de 100 sccm (ver Figura I2). O tempo total do processo de pirólise foi de 3 horas. Esse tempo compreende a elevação da temperatura, a manutenção por 1 hora a temperatura de pirólise e a diminuição da temperatura. As taxas de aquecimento e resfriamento foram utilizadas para minimizar as tensões térmicas dos revestimentos e do substrato. Foram produzidos filmes com temperaturas de pirólise entre 423K e 673K.

A morfologia das amostras foi analisada através de um microscópio de força atômica tipo Nanoscope II da Digital Instruments. A fotoluminescência foi realizada a temperatura ambiente utilizando-se um laser de comprimento de onda de 457 nm como fonte de excitação e a caracterização das propriedades mecânicas foi feita em um nanoindentador Hysitron modelo TriboIndenter utilizando uma ponta de diamante tipo Vickers com cargas variáveis [22-25]. Os resultados representam a média estatística de 8 identações para cada amostra.

3 Resultados e Discussões

A Figura II-1 apresenta os espectros de luminescência das amostras preparadas em diferentes temperaturas de recozimento. As amostras assim que depositadas no substrato, isto é, sem pirólise, não apresentam nenhuma fotoluminescência (ver curva (a)). A partir da pirólise em temperatura relativamente baixa ($T = 423 \text{ K}$) (curva (b)) a intensidade de luminescência é crescente com o aumento da temperatura atingindo o pico por volta de $T = 623\text{K}$ (curva (e)). A partir desta temperatura a luminescência decresce. É interessante

observar que os espectros têm o formato de uma distribuição de Raleigh, com diferentes deslocamentos do pico do espectro para diferentes temperaturas. Observa-se que com aumento da temperatura ocorre um deslocamento na direção da cor verde do espectro de luz visível (ver Figura II-2) atingindo um valor de comprimento de onda mínimo também em torno de $T = 523\text{K}$.

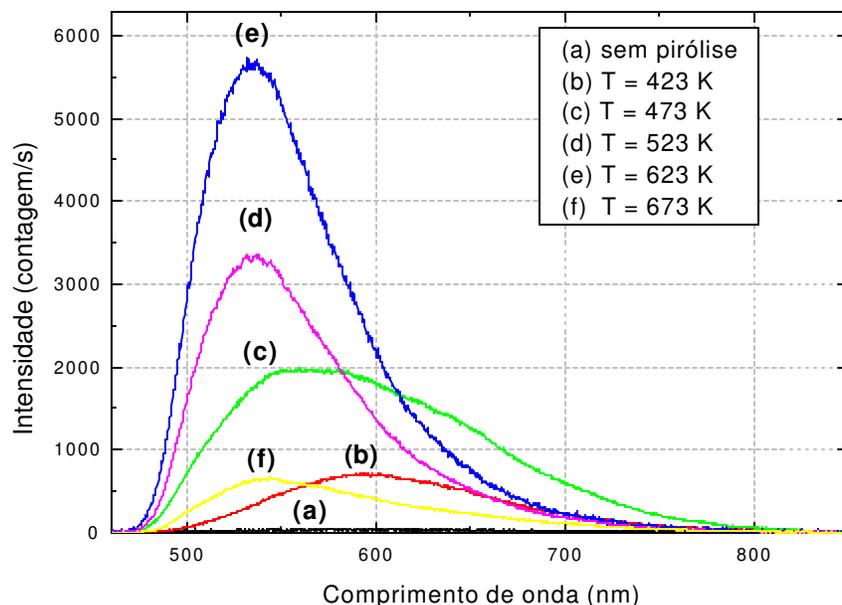


Figura II-1. Micro-fotoluminescência dos filmes de álcool polivinílico.

As Figuras II-3 (a, b, c) apresentam imagens tridimensionais de microscopia de força atômica da superfície típica das amostras pirolisadas nas temperaturas de 423K, 523K e 623K, respectivamente. De maneira geral, as amostras apresentam uma consistência granular com grande porosidade, característica de filmes de carbono poroso. Com o aumento da temperatura de pirólise observa-se claramente uma tendência de aumento na granulometria das amostras. Por exemplo, o tamanho dos grãos passa de ~ 20 nm na temperatura de 423K (Figura II-3 (a)) para grãos de ~ 150 nm na temperatura de 623K (Figura II-3 (c)).

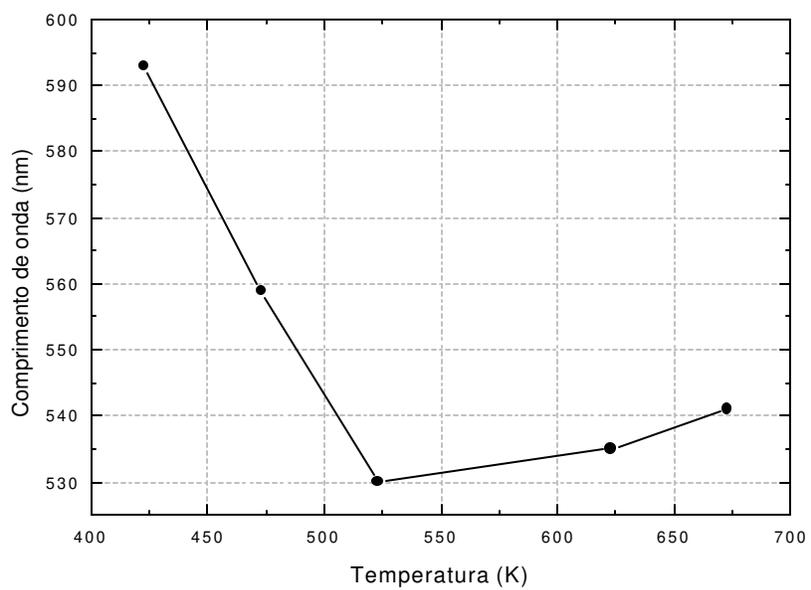


Figura II-2. Deslocamento do pico de luminescência com a temperatura.

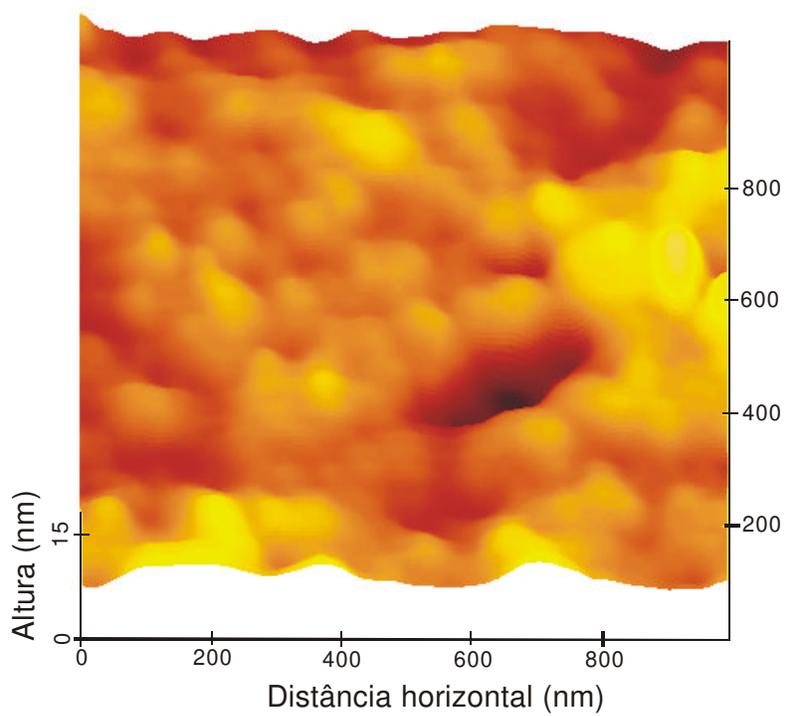


Figura II-3 (a)

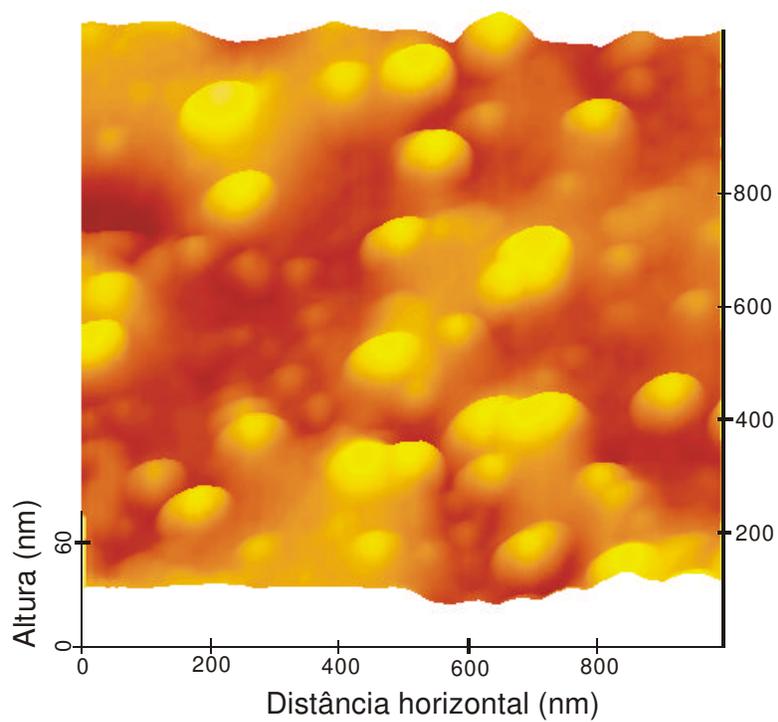


Figura II-3 (b)

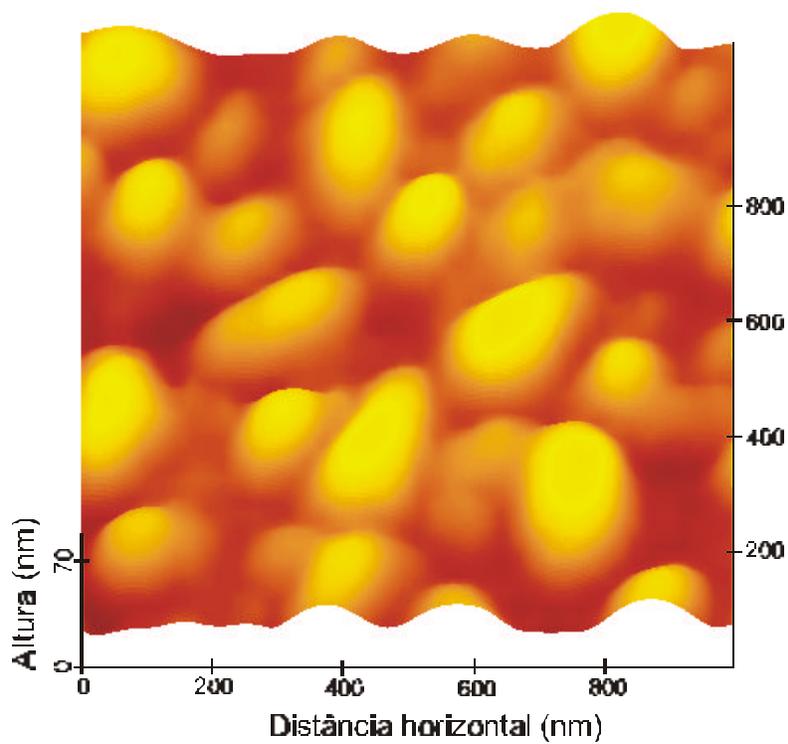


Figura II-3 (c)

Figura II-3. Imagens tridimensionais de microscopia de força atômica da superfície típica das amostras pirolisadas nas temperaturas: (a) 423K, (b) 523K e (c) 623K.

As Figuras II-4, II-5 e II-6 apresentam as propriedades mecânicas das amostras medidas por nanoindentação. São apresentadas a dureza (Figura II-4), rigidez (Figura II-5) e módulo de Young reduzido (Figura II-6) para as amostras pirolisadas em diferentes temperaturas.

Na Figura II-4 a seqüência de curvas (a), (b), (c), (d) e (e), representam amostras crescidas em temperaturas crescentes de 373K a 573K, indicando que nesta faixa o aumento da temperatura de pirólise aumenta a dureza das amostras. Entretanto, temperaturas acima desta faixa (curva (f), $T = 623\text{K}$) implicam na diminuição da dureza das amostras. A variação da rigidez das amostras de carbono poroso com a temperatura de pirólise (Figura II-5) tem um comportamento similar, também com valores ligeiramente superiores para temperaturas entre 523-573K. O mesmo comportamento ocorre para a variação do módulo de Young com a temperatura de pirólise (ver Figura II-6). As propriedades mecânicas destes filmes são semelhantes às propriedades de filmes poliméricos.

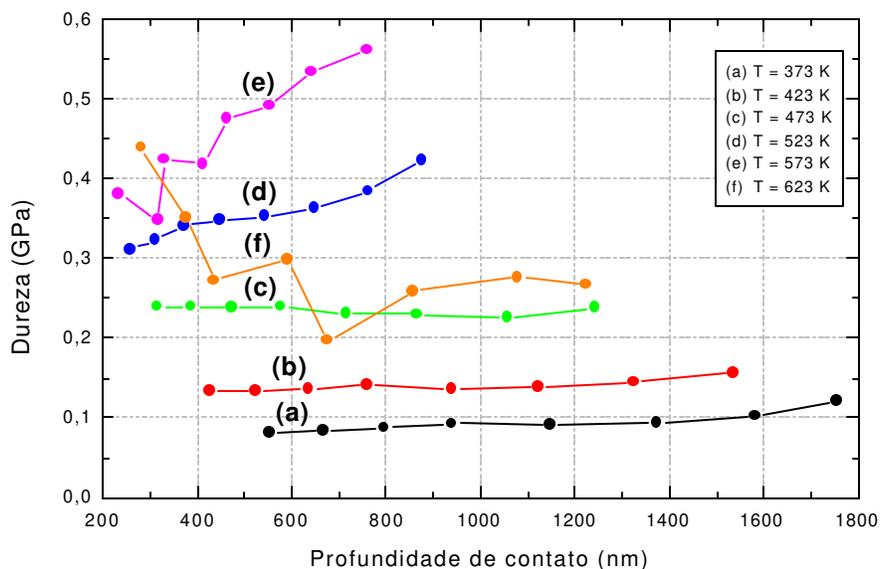


Figura II-4. Dureza dos filmes de álcool polivinílico pirolisado.

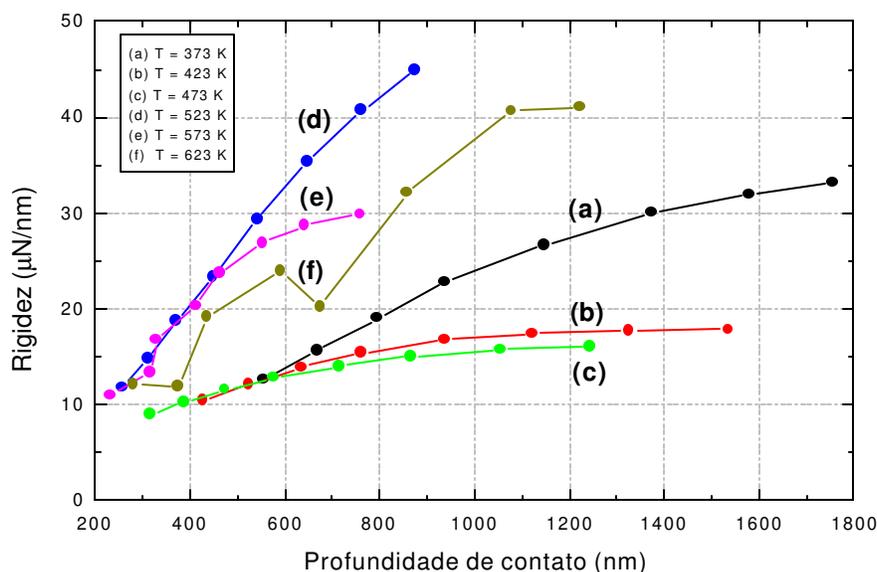


Figura II-5. Rígidez dos filmes de álcool polivinílico pirolisado.

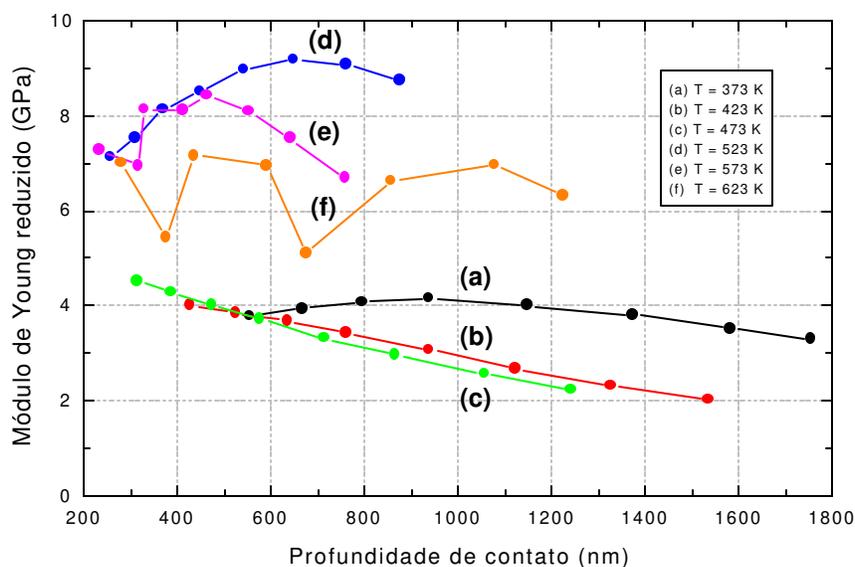


Figura II-6. Módulo de Young reduzido dos filmes.

É importante observar que existe uma forte correlação entre o aumento da luminescência dos filmes e a melhora de suas propriedades mecânicas na escala nanométrica. As imagens de microscopia de força atômica também indicam transformações estruturais nas amostras provocadas provavelmente pela efusão de hidrogênio. Parte deste hidrogênio pode ativar as fases cristalinas do PVOH pirolisado, responsáveis pela luminescência, nas amostras crescidas em temperaturas médias. Já para temperaturas altas,

a efusão de hidrogênio parece comprometer a integridade estrutural das amostras e também a sua luminescência.

4 Conclusões

Foi obtido um novo tipo de filme de carbono poroso luminescente. Os resultados indicam que é possível otimizar ao mesmo tempo as propriedades de luminescência e as propriedades mecânicas das amostras. Os melhores valores de intensidade da luminescência e da dureza foram obtidos em amostras pirolisadas em temperaturas em torno de 523K. A dureza das amostras é comparada à dureza típica dos filmes poliméricos. Este novo tipo de material pode ser útil para aplicações em optoeletrônica, devido à sua forte luminescência na temperatura ambiente.

5 Referências

- [1] L.T. Canham and D. Bellet, Proceedings of New Developments in Porous Silicon, Thin Solid Films **297**, XI (1997).
- [2] V. Parkhutik and L.T. Canham, J. of Porous Mater. **7** (2000) 9.
- [3] S.Y. Park, S.T. Jun, K.S. Marsh, Food Hydrocolloids **15** (2001) 499.
- [4] C.U. Devi, A.K. Sharma, V.V.R.N. Rao, Materials Letters **56** (2002) 167.
- [5] J. Ulanski, P. Polanowski, A. Tracz, M. Hofmann, E. Dormann, E. Laukhina, Synth. Met. **94** (1998) 23.
- [6] X. Chen, W.-G. Deng, Q. Chen, Solid State Commun. **103** (1997) 259.
- [7] A.N. Aleshin, N.B. Mironkov, A.V. Suvorov, J.A. Conklin, T.M. Su, R.B. Kaner, Phys. Rev. B: Condens. Matter **54** (1996) 11638.
- [8] M. Onoda, Y. Manda, S. Morita, K. Yoshino, J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 1895.
- [9] A.K. Sharma, Ch. Ramu, J. Mater. Sci. Lett. **10** (1991) 99.
- [10] A.K. Srivastava and H.S. Virk, Radiation Physics and Chemistry, **59** (2000) 31.
- [11] N. Nagaraj, Ch.V. Subba Reddy, A.K. Sharma and V.V.R. Narasimha Rao, Journal of Power Sources 112 (2002) 326.
- [12] S.K. Sahoo, J. Panyam, S. Prabha, V. Labhasetwar, Journal of Controlled Release **82** (2002) 105.

- [13] S. Kulanthaisami, D. Mangalaraj, S.K. Narayandass, *European Polymer Journal*, **31** (1995) 169.
- [14] K. Lang, S. Sourirajan, T. Matsuura, G. Chowdhury, *Desalination* **104** (1996) 185.
- [15] H. Pardoe, W. Chua-anusorn, T.G.St. Pierre, J. Dobson, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **225** (2001) 41.
- [16] K. Manzoor, S.R. Vadera, N. Kumar and T.R.N. Kutty, *Solid State Communications*, **129** (2004) 469.
- [17] P.C. Srinivasa, M.N. Ramesh, K.R. Kumar, R.N. Tharanathan, *Carbohydrate Polymers* **53** (2003) 431.
- [18] De-Huang Wang, *Optical Materials* **10** (1998) 265.
- [19] S. Chibowski, M. Paszkiewicz, M. Krupa, *Powder Technology* **107** (2000) 251.
- [20] M.B. Shiflett, H.C. Foley, *Science*, **285** (1999) 1902.
- [21] V. Baranauskas, A.C. Peterlevitz, H.J. Ceragioli and M. Fontana. In Proc. XV Congresso Brasileiro de Engenharia e ciências dos materiais, XV CBECIMAT 2002 (2002).
- [22] W.C. Oliver and G.M. Pharr, *J. Mat. Res.* **7** (1992) 1564.
- [23] M.F. Doerner and W.J. Nix, *J. Mat. Res.* **1** (1986) 601.
- [24] T.J. Lardner, *An Introduction to Mechanics of Solids*, McGraw-Hill, Tóquio (1972).
- [25] A.C. Fischer-Cripps, *Vacuum* **58** (2000) 569.

Capítulo III

Caracterização das propriedades ópticas de filmes porosos de carbono produzidos a partir da pirólise do álcool polietilenoglicol

1 Introdução

Os materiais preparados com o polietilenoglicol estão sendo estudados por vários grupos de pesquisa em busca de novas propriedades e soluções de alguns problemas científicos e industriais [1-7]. De modo geral, os materiais carbonáceos porosos apresentam grande interesse científico, pois pertencem ao mesmo grupo na tabela periódica do silício que possuem propriedades interessantes para aplicações em optoeletrônica. No entanto, o carbono poroso apresenta dificuldades tecnológicas para sua produção, tais como: induzir e controlar a porosidade, o grau de hidrogenação, a composição dos radicais adsorvidos e sua nano-cristalinidade.

A característica hidrofílica da cadeia de poliexietileno da linha polietilenoglicol permite a obtenção de polímeros higroscópicos altamente solúveis em água. Variando-se o peso molecular pode-se obter produtos líquidos ou sólidos, abrangendo uma ampla faixa de viscosidade e consistência [4]. Os álcoois de polietilenoglicol (PEGs) têm o nome definido pelo peso molecular médio do composto, por exemplo, polietilenoglicol 400, polietilenoglicol 600, polietilenoglicol 4000, entre outros. A Tabela III-1 ilustra as principais diferenças entre as propriedades do polietilenoglicol 400 e polietilenoglicol 4000.

Os PEGs, de modo geral, são solúveis em cetonas alifáticas, álcoois, éteres glicólicos, ésteres e hidrocarbonetos aromáticos. Todos os PEGs se dissolvem em água formando soluções claras e são também solúveis em muitas soluções orgânicas. Adicionalmente são polímeros não tóxicos, não imunogênicos e não antigênicos [7].

Propriedades	Polietilenoglicol	
	400	4000
Aparência 25°C	Líquido límpido incolor	Flocos
Peso molecular médio	380-420	3600-4400
Ponto de fusão (°C)	5	55
Viscosidade	7	140

Tabela III-1. Propriedades dos PEGS 400 e 4000.

As propriedades dos PEGS são fortemente influenciadas pelo peso molecular. Quando o peso molecular aumenta, a solubilidade em água, a pressão de vapor, a higroscopicidade e a solubilidade em solventes orgânicos decrescem; ao mesmo tempo, as faixas de fusão e congelamento, a densidade e a viscosidade aumentam.

O PEG é um polímero muito utilizado nas áreas de química, farmácia, medicina, entre outras. Dentre os estudos desenvolvidos nestas áreas destacam-se o potencial do PEG como espaçador para imobilização de enzimas [7], como ferramenta para extração de rRNA bacteriano [8] e membranas biocompatíveis [9].

Neste capítulo, o álcool polietilenoglicol $H(OCH_2CH_2)_nOH$ foi utilizado como fonte do carbono para a deposição de filmes finos de carbono porosos sobre um substrato de quartzo [10]. O PEG foi escolhido por ser um líquido límpido ou levemente turvo, viscoso e incolor. O substrato de quartzo foi imerso em uma solução de álcool polietilenoglicol, formando um filme de carbono molhado na superfície do quartzo, o qual foi convertido para CP por pirólise em atmosfera de hélio. Após a pirólise dos filmes de PEG foram caracterizadas as propriedades ópticas (espectroscopia de micro-Raman, fotoluminescência à temperatura ambiente, índice de refração a partir do ângulo de Brewster) e as propriedades morfológicas (microscopia de força atômica)

2 Detalhes Experimentais

As amostras dos filmes de álcool polietilenoglicol foram tratadas nas mesmas condições das amostras de álcool polivinílico, descritas no Capítulo II. Dessa forma, as amostras de quartzo foram revestidas com álcool polietilenoglicol por imersão em solução aquosa (água deionizada), na proporção de 25 g/l, permanecendo imersas na posição

vertical durante 24 horas. Após serem retiradas da solução, foram colocadas sobre uma chapa quente à temperatura de 333 K por 10 minutos para secagem. Deste modo, formou-se um filme uniforme e sem rachaduras sobre o substrato. O álcool polietilenoglicol 4000 da Labsyth Produtos para Laboratórios Ltda foi utilizado como matéria prima para a caracterização das amostras pirolisadas.

O processo de pirólise (ver Figura I-2) foi realizado em um forno tubular em atmosfera de hélio a pressão constante de 60 Torr e fluxo total de 100 sccm. O tempo total do processo de aumento de temperatura, pirólise em temperatura constante e redução da temperatura foi de 3 horas. Foram produzidos filmes com temperaturas de pirólise entre 473 K e 673 K.

As análises de Raman foram realizadas com um micro-Raman Renishaw equipado com microscópio de diâmetro focal mínimo de 2 μm e um laser de argônio ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) de 6 mW como fonte de excitação. A morfologia das amostras foi analisada através de um microscópio de força atômica tipo Nanoscope II da Digital Instruments. A fotoluminescência foi realizada a temperatura ambiente utilizando um laser de comprimento de onda de 457 nm como fonte de excitação e a caracterização do índice de refração foi realizada a partir de um laser de He-Ne cuja luz passa por um polarizador antes de atingir a superfície da amostra. A amostra foi presa em um conjunto mecânico com dois movimentos conjugados e a um goniômetro que registra o valor do ângulo deslocado.

3 Resultados e Discussões

As Figuras III-2 (a, b) apresentam os espectros Raman típicos das amostras dos filmes de álcool polietilenoglicol preparadas em diferentes temperaturas de recozimento.

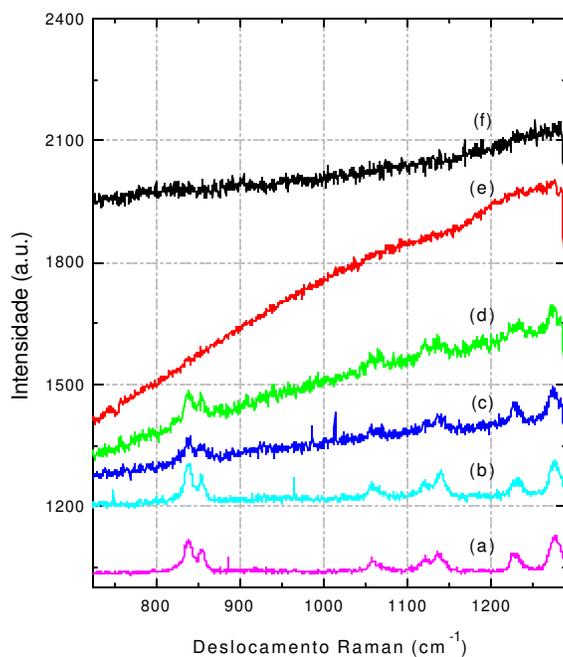


Figura III-2 (a)

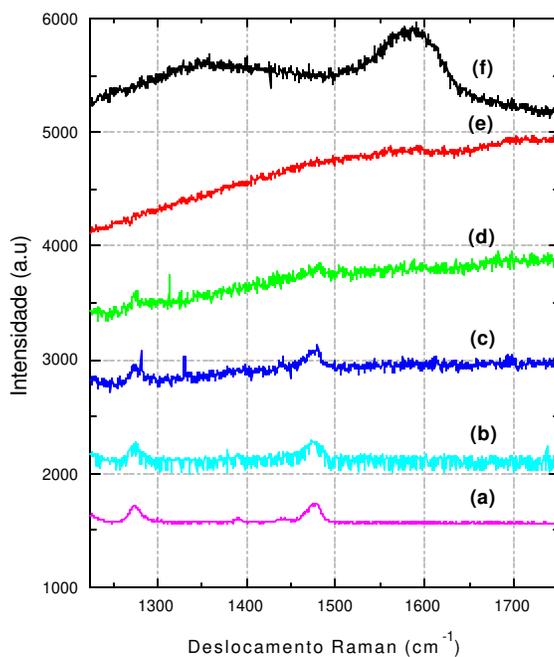


Figura III-2 (b)

Figura III-2. Espectros Raman típico das amostras de álcool polietilenoglicol pirolisadas: Figura III-2 (a) deslocamento Raman entre 700 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} e Figura III-2 (b) deslocamento Raman entre 1225 cm^{-1} a 1750 cm^{-1} . As temperaturas de recozimento foram de (a) sem pirólise, (b) 473 K, (c) 523 K, (d) 573 K, (e) 623 K e (f) 673 K.

As amostras assim que depositadas no substrato, isto é, sem pirólise, apresentam um espectro Raman com 9 picos localizados entre 700 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} , destacam-se os picos em 840 cm^{-1} , 857 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 1122 cm^{-1} , 1138 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1277 cm^{-1} e 1475 cm^{-1} (ver curva (a)). A pirólise do filme em baixas temperaturas, 473 K e 523 K (curvas (b) e (c)), não apresentam variações significativas na espectroscopia Raman. No entanto, a partir da temperatura de 573 K (curva (d)) é visível que a intensidade dos picos são minimizados e não mais se apresentam (curva (e)) para a temperatura de 623 K, provavelmente devido a intensidade de fundo do espectro Raman. Para a temperatura de 673 K, é observado uma mudança significativa no filme devido ao processo de pirólise (curva (f)), ocorre o aparecimento de um pico em torno de 1590 cm^{-1} devido as ligações químicas CC tipo sp^2 , composto similar ao grafite.

A Figura III-3 apresenta os espectros de luminescência das amostras preparadas em diferentes temperaturas.

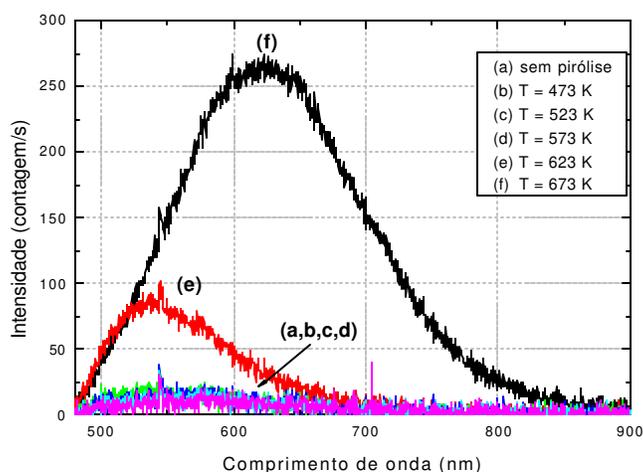


Figura III-3. Micro-fotoluminescência dos filmes de álcool polietilenoglicol.

As amostras sem tratamento térmico (curva (a)) e as tratadas com temperaturas relativamente baixas (curvas (b, c, d)) não apresentaram nenhuma fotoluminescência. Para as amostras pirolisadas nas temperaturas de 623 K e 673 K (curvas (e, f)) verifica-se que o filme de álcool polietilenoglicol apresenta uma intensidade de luminescência crescente com o aumento da temperatura.

As Figuras III-4 (a, b, c, d, e) apresentam imagens tridimensionais de microscopia de força atômica da superfície típica das amostras dos filmes de PEG sem recozimento e as amostras tratadas nas temperaturas de 523K, 573K, 623K e 673K, respectivamente.

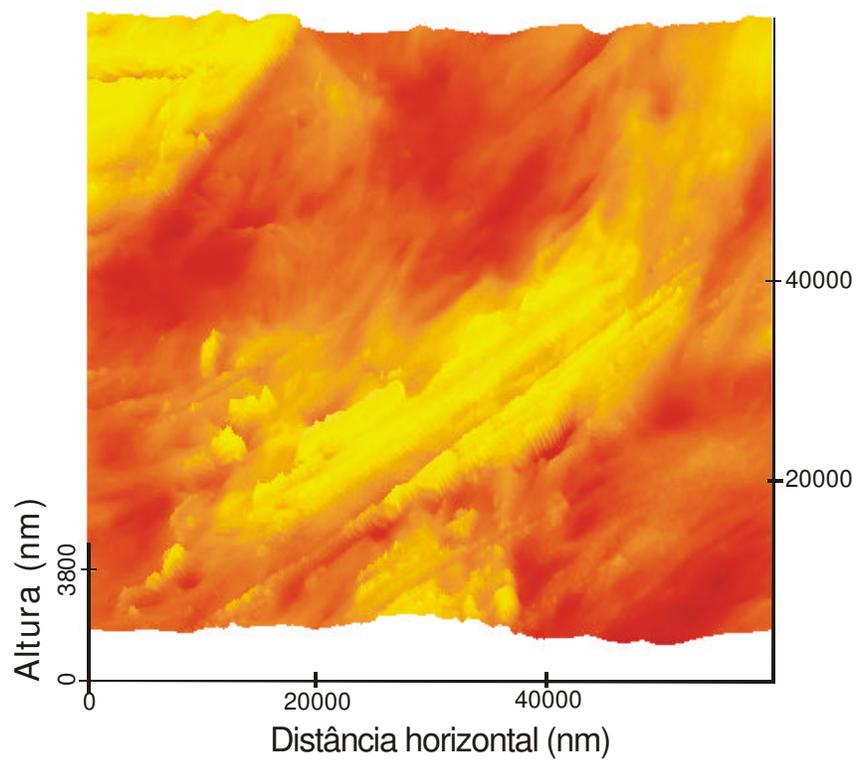


Figura III-4 (a). Filme sem recozimento

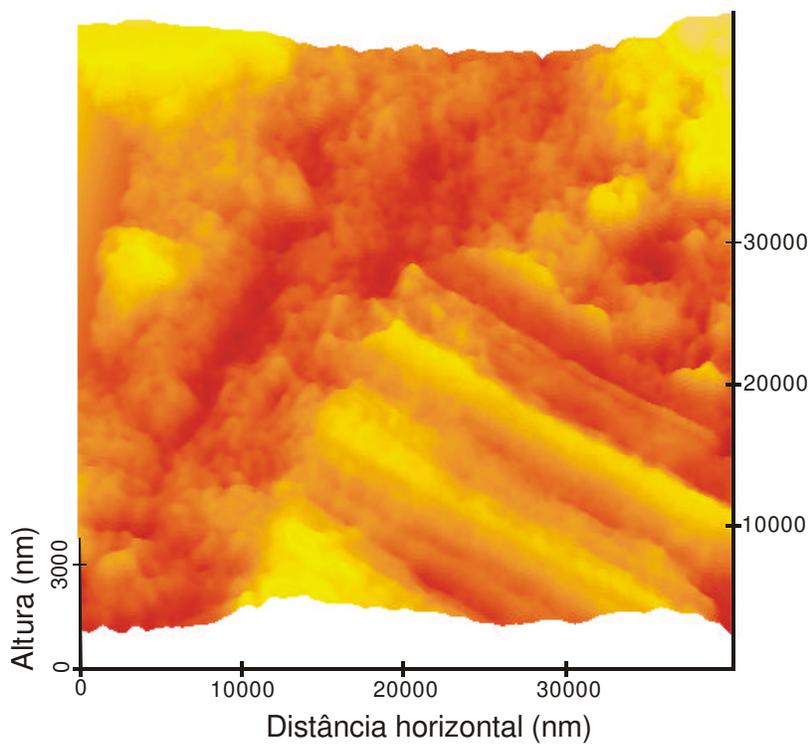


Figura III-4 (b). Temperatura de recozimento = 523K

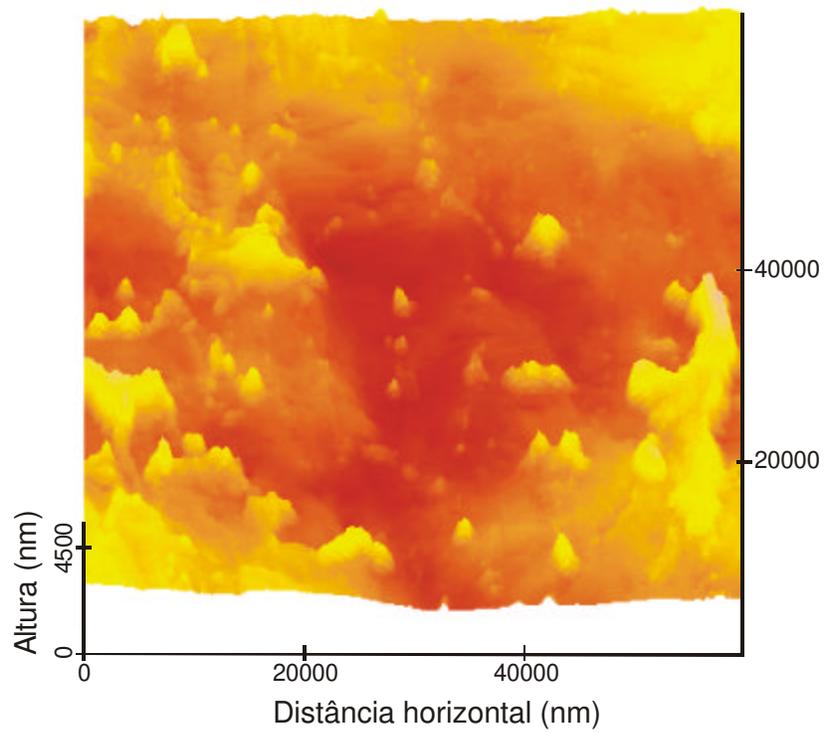


Figura III-4 (c). Temperatura de recozimento = 573K

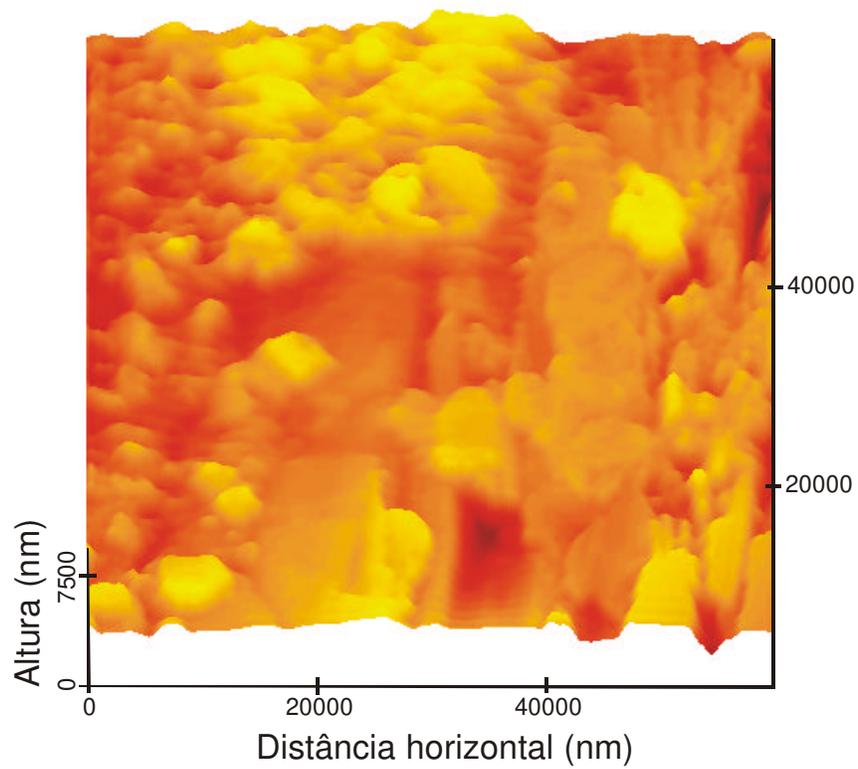


Figura III-4 (d). Temperatura de recozimento = 623K

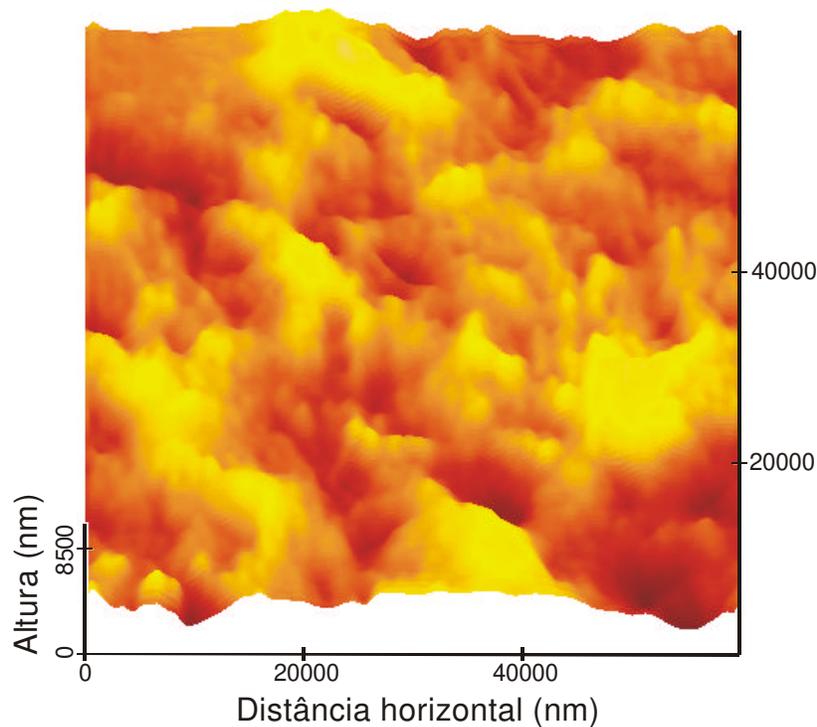


Figura III-4 (e). Temperatura de recozimento = 673K

Figura III-4. Imagens tridimensionais de microscopia de força atômica da superfície típica das amostras pirolisadas.

As Figuras III-4 (a, b, c) não apresentam uma consistência granular com grande porosidade, característica comum para os filmes de carbono poroso. No entanto, com o aumento da temperatura de pirólise, Figuras III-4 (d, e), observa-se uma tendência de aumento na granulometria das amostras dos filmes de álcool polietilenoglicol pirolisados. Dessa forma, explicando a fotoluminescência obtida para as amostras pirolisadas às temperaturas de 623 K e 673 K.

Para filmes transparentes, como os filmes de álcool polietilenoglicol, uma técnica possível para determinar o índice de refração (n) [11-12] é medindo o ângulo de Brewster (θ_B), tal que

$$n = \tan(\theta_B). \quad (3.1)$$

O ângulo de Brewster é o valor de θ_B em que o coeficiente de reflexão é zero, isto é, não há onda refletida e, portanto a transmissão é total.

A Figura III-5 ilustra o comportamento do índice de refração (n) dos filmes de álcool polietilenoglicol pirolisados em diferentes temperaturas.

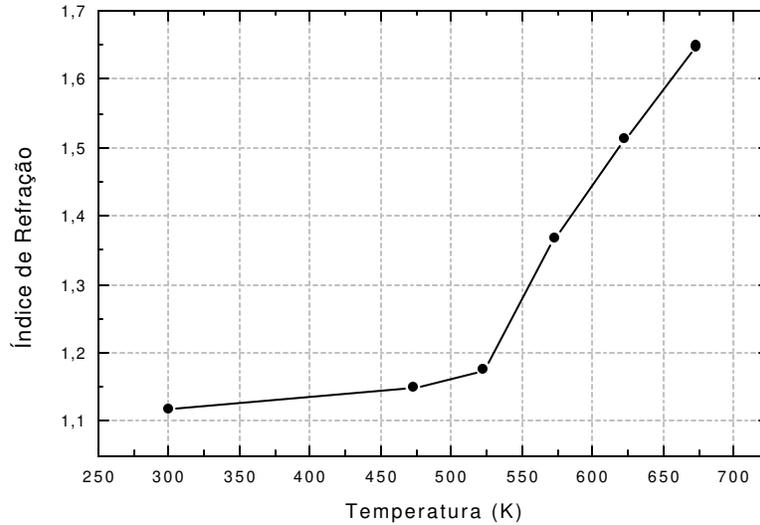


Figura III-5. Índice de refração dos filmes de álcool polietilenoglicol em função da temperatura de pirólise.

Pode-se observar que as amostras de filmes de álcool polietilenoglicol com temperaturas de pirólise de 473 K e 523 K apresentam o valor do índice de refração próximo ao filme sem pirólise. No entanto, os filmes com temperatura de pirólises maior que 523 K apresentam uma tendência significativa de aumento do índice de refração com a temperatura. Segundo Hartnagel [13], para um filme transparente, cristalino e com transição direta da banda de energia, é possível estimar o valor da energia de banda proibida (*band-gap*) usando as relações padrão das propriedades ópticas. Dessa forma, utilizando um modelo parabólico para a densidade de estados e admitindo que a energia de um fóton para permitir a transição direta de uma banda para outra seja dada por:

$$(h\nu)^2 \varepsilon_2 = \varepsilon_0 (h\nu - \Delta E)^{1/2} \quad h\nu > \Delta E \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_2 = 0 \quad h\nu < \Delta E \quad (3.3)$$

onde: $h\nu$ é a energia do fóton, ε_0 é uma constante independente da energia do fóton, ε_2 é a constante dielétrica dependente do índice de refração e ΔE é a energia da banda proibida. É possível obter aproximadamente o valor da energia da banda proibida extrapolando as

curvas $(h^2\nu^2\varepsilon_2)^2$ versus $h\nu$ do modelo da densidade de estados [13]. A Figura III-6 ilustra as curvas $(h^2\nu^2\varepsilon_2)^2$ versus $h\nu$ dos filmes de álcool polietilenoglicol pirolisados em diferentes temperaturas.

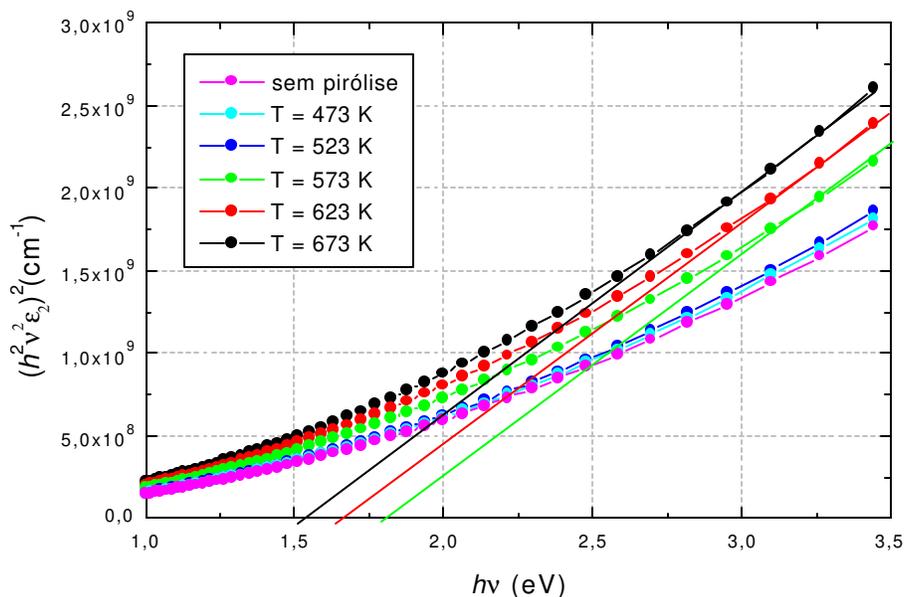


Figura III-6. Curvas características $(h^2\nu^2\varepsilon_2)^2$ versus $h\nu$ para a obtenção da energia da banda proibida dos filmes de álcool polietilenoglicol.

Pode-se observar que o valor da energia da banda proibida (*band-gap*) dos filmes de álcool polietilenoglicol (Figura III-6) depende fortemente da temperatura de recozimento. Para as temperaturas de pirólise relativamente altas, devido ao alto índice de refração, encontra-se, relativamente, as menores energia de banda proibida. Essa característica torna os filmes de álcool polietilenoglicol uma nova alternativa para dispositivos e sensores que utilizam com princípio de operação variações da banda de energia para seu funcionamento.

4 Conclusões

Os filmes de álcool polietilenoglicol pirolisados em ambiente inerte para diferentes temperaturas apresentam uma forte dependência da temperatura de pirólise para a definição das suas propriedades ópticas. Nas temperaturas menores que 523 K, as propriedades ópticas e morfológicas são muito próxima das propriedades do filmes de álcool

polietilenoglicol sem pirólise, ou seja, o tratamento térmico não alterou as propriedades verificadas do filme. No entanto, para temperaturas de pirólise maiores que 523 K todas as propriedades ópticas foram otimizadas em relação ao filme de álcool polietilenoglicol não pirolisado. Os melhores valores de intensidade de luminescência e energia de banda proibida foram obtidos para as amostras pirolisadas em temperaturas acima de 600 K.

Dessa forma, foi obtido um novo tipo de filme de carbono poroso luminescente e com baixa energia de banda proibida. Os resultados indicam que é possível otimizar simultaneamente as propriedades de luminescência e energia da banda proibida. Os filmes de álcool pirolisados podem ser úteis para aplicações diversas em dispositivos e sensores que são fotossensíveis com baixa energia de transição.

5 Referências

- [1] L. Rodriguez, C. Cavallari, N. Passerini, B. Albertini, M.L. González-Rodríguez and A.Fini, *International Journal of Pharmaceutics* **242** (2002) 285.
- [2] D.O. Corrigan, A.M. Healy and O.I. Corrigan, *International Journal of Pharmaceutics* **235** (2002) 193.
- [3] H.D. Rozman, Y.S.Yeo, G.S. Tay and A. Abubakar, *Polymer Testing* **22** (2003) 617.
- [4] M.A. Al-Nasassrah, F. Podczeczek and J.M. Newton, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **46** (1998) 31.
- [5] C.P. Higginbotham, R.F. Browner, J.D. Jenkins and J.K. Rice, *Materials Letters* **57** (2003) 3970.
- [6] L. Karlson, C. Malmberg, K. Thuresson, O. Söderman, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **228** (2003) 171.
- [7] C. Manta, N. Ferraz, L. Betancor, G. Antunes, F. Batista-Viera, J. Carlsson, K. Caldwell, *Enzyme and Microbial Technology*, **33** (2003) 890.
- [8] P.B. Arcuri, M.L. Thonney, P. Schofield, A.N.Pell, *Pesq. Agropec. Bras.* **38** (2003) 1073.
- [9] M. Zhang, X.H. Li, Y.D. Gong, N.M. Zhao and X.F. Zhang, *Biomaterials*, **23** (2002) 2641.

- [10] V. Baranauskas, M. Fontana H.J. Ceragioli and A.C. Peterlevitz. The International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films - ICMCTF 2003 – San Diego/Estados Unidos, (2003), Abstract.
- [11] F.A. Jenkins, H.E. White; Fundamentals of Optics, McGraw-Hill, 4 ed., (1976).
- [12] G.R. Fowles; Introduction to the Modern Optics, Dover Pubns, 2 ed. (1989).
- [13] H.L. Hartnegel, A.L. Dawar, A.K. Jain and C. Jagadish, Semiconducting Transparent Thin Films, Paston Press Ltd, (1995).

Capítulo IV

Materiais carbônicos do tipo diamantífero nanoestruturado para aplicação em dispositivos de emissão por campo

1 Introdução

O atual interesse científico e tecnológico em descobrir novos materiais nanoestruturados provem do fato que novas e até melhores propriedades são encontradas em relação aos mesmos materiais microestruturados. Um exemplo interessante é o diamante nanoestruturado, que pode ter melhor transmissão óptica, alta densidade de nucleação de defeitos, aumento da condutividade eletrônica quântica e outras propriedades diferentes do diamante microestruturado [1].

A emissão de elétrons por cátodos frios tem muitas aplicações potenciais, como por exemplo, telas de vídeo, micro-feixes de elétrons, propulsão espacial, microeletrônica de vácuo, etc [2-8]. Materiais de carbono como por exemplo o diamante nanocristalino e nanotubos de carbono são bons emissores de elétrons, sendo por isto extensamente pesquisados. Estes materiais apresentam algumas limitações, como por exemplo a dificuldade de transporte dos elétrons através do material (alta resistividade) ou a sua ruptura por excesso de corrente. Recentemente, foi verificado que o diamante poroso também é um bom material emissor de elétrons na temperatura ambiente [9].

A emissão de elétrons de materiais sólidos é a base do funcionamento de vários tipos de dispositivos eletrônicos. Genericamente, o fenômeno de emissão requer que elétrons ganhem energia ou momento de forma que possam deixar a superfície sólida. Os elétrons que estão na banda de condução, em materiais semicondutores ou metálicos, têm liberdade de movimento dentro do material, mas são impedidos de deixarem o sólido devido a existência das barreiras de energia potencial. Para que os elétrons possam escapar eles têm que vencer esta barreira. Existem vários mecanismos que podem facilitar a

emissão dos elétrons, como exemplo, fornecer energia, abaixar a barreira potencial ou estreitar a barreira potencial (efeito túnel).

Para modelagem matemática do fenômeno de emissão por campo recorre-se usualmente a equação de Fowler-Nordheim [10]. A equação 4.1 relaciona a densidade de corrente J com a função de trabalho do material ϕ e a tensão aplicada V .

$$J = \frac{A(\beta V^2)}{\phi} \exp\left(\frac{-B \phi^{3/2}}{\beta V}\right) \quad (4.1)$$

onde: β é conhecido como fator de enriquecimento e A e B são parâmetros constantes. O fator de enriquecimento está diretamente relacionado com o campo elétrico local provocado pela tensão aplicada V . Por exemplo, uma superfície plana tem o fator de enriquecimento $\beta = 1$ pois neste caso o campo local é praticamente igual a tensão aplicada dividida pela distância entre eletrodos. Já em uma ponta, o campo local é muito maior e portanto maior é o valor de β . Na equação de Fowler-Nordheim, pode ser observado que quanto maior o fator de enriquecimento, maior é a densidade de corrente emitida. Além da geometria dos eletrodos, pode-se verificar também que quanto menor for a função de trabalho ϕ do material maior será a densidade de corrente.

O domínio dos mecanismos da deposição química a partir da fase vapor (CVD) envolvidos na deposição das várias formas estruturais de carbono, tem grande importância científica e tecnológica [11-17]. O diamante nanométrico é obtido pela introdução de novas espécies nos componentes de deposição do processo CVD do diamante. Neste processo, o gás hidrogênio é usado em altas concentrações para diluir a fonte de carbono e induzir as catálises para a formação de ligações químicas C-C do tipo sp^3 . A introdução de gases nobres cria uma fase gasosa deficiente em hidrogênio, que altera a densidade dos radicais livres desprovidos de carbono, reduz a mobilidade dos átomos adsorvidos, aumenta a ligação C-C na fase gasosa e produz um fluxo não uniforme de radicais para a superfície do cristal que inibe a taxa de crescimento lateral por redução do tamanho dos cristais e introdução de nanoporos na estrutura [1, 18-20].

A emissividade de elétrons por campo de materiais carbônicos tipo diamantífero [9,21] e nanotubos de carbono têm sido investigados [22-27]. Nestes estudos, tem sido

verificado que os nanotubos de carbono apresentam as melhores características de emissão de elétrons por campo (2-3 V/ μm). De modo geral, esses materiais apresentam superfícies pontiagudas e conseqüentemente terão altas densidades de corrente com baixas tensões aplicadas. No entanto, é interessante investigar as propriedades de emissão por campo de outras formas de carbono como o diamante nanoestruturado e os materiais carbônicos tipo diamantíferos que podem ser produzidos utilizando novas técnicas de preparação dos filmes.

Neste capítulo são apresentados os resultados de amostras de materiais carbônicos tipos diamantífero produzidos pelo processo de deposição química a partir da fase vapor. Foi investigada a influência de diferentes proporções do argônio (gás nobre) no substrato com intuito de avaliar as propriedades de emissão de elétrons por campo das amostras.

2 Detalhes Experimentais

As estruturas nanométricas de carbono foram depositadas utilizando o reator de filamento quente para a deposição química a partir da fase vapor (HFCVD), ver Capítulo I, seção 3.4, com uma mistura de vapor (0,5 % vol.) de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) diluído em argônio. O fluxo total de gás (regulado com precisão por um controlador de fluxo de massa, sistema MKS) e a pressão foram mantidos em aproximadamente 100 sccm em condições normais de pressão e temperatura (CNTP) e 15 Torr, respectivamente. A concentração de argônio variou de 95% a 65% do volume e a concentração de hidrogênio variou de 5% a 35%, respectivamente. A temperatura de deposição foi controlada pela corrente elétrica fornecida ao filamento e medida através de um termopar posicionado no lado inferior do substrato (placa de silício polida). A temperatura de deposição foi mantida em 1128 K, o tempo de deposição da amostra foi de 7 h e o substrato não foi polarizado.

A potência do filamento necessária para manter a temperatura do substrato era tipicamente de 200 W. Aumentando as proporções de argônio, a potência teve de ser aumentada para manter a temperatura do substrato. A morfologia dos depósitos foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) usando um microscópio JEOL JSM-6330F operando em 5 kV, 8 μA . As medidas Raman foram realizadas em temperatura ambiente empregando sistema da Jobin Yvon T64000,

com laser de argônio de potência 6 mW e comprimento de onda de 514,5 nm. A caracterização corrente-tensão de Fowler-Nordheim foi medida e o campo limiar foi determinado pela inclinação da tensão de limiar versus o espaçamento ânodo-cátodo para uma densidade de corrente fixa de 500 nAcm^{-2} .

3 Resultados e Discussões

As Figuras IV-1 (a, b, c, d, e, f) apresentam imagens típicas de FESEM das amostras de estruturas nanométricas de carbono preparadas com alta concentração de argônio (95%-65%).

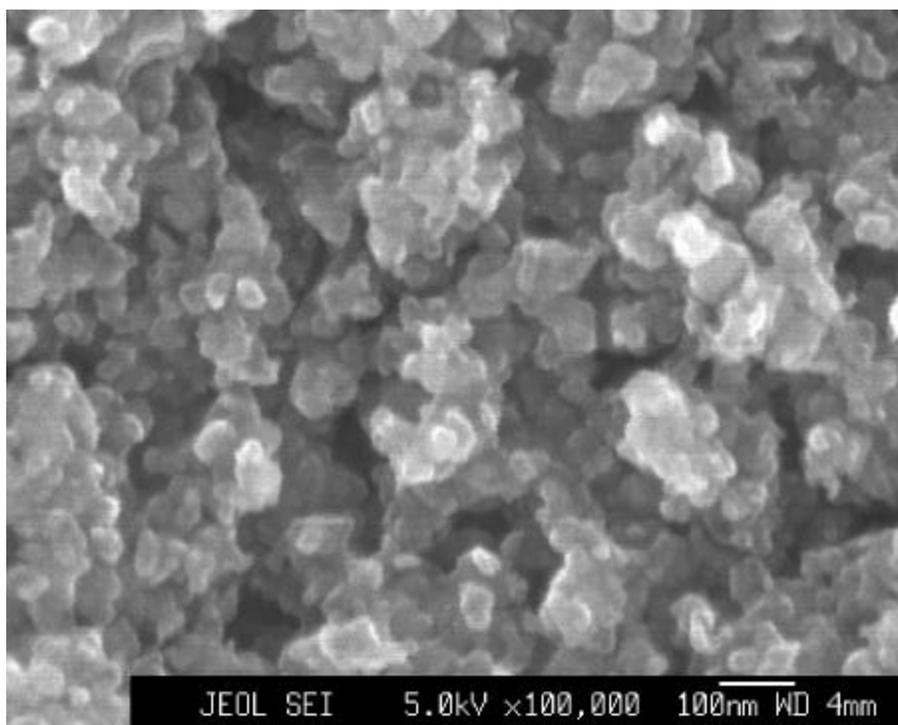


Figura IV-1 (a). 95% Ar

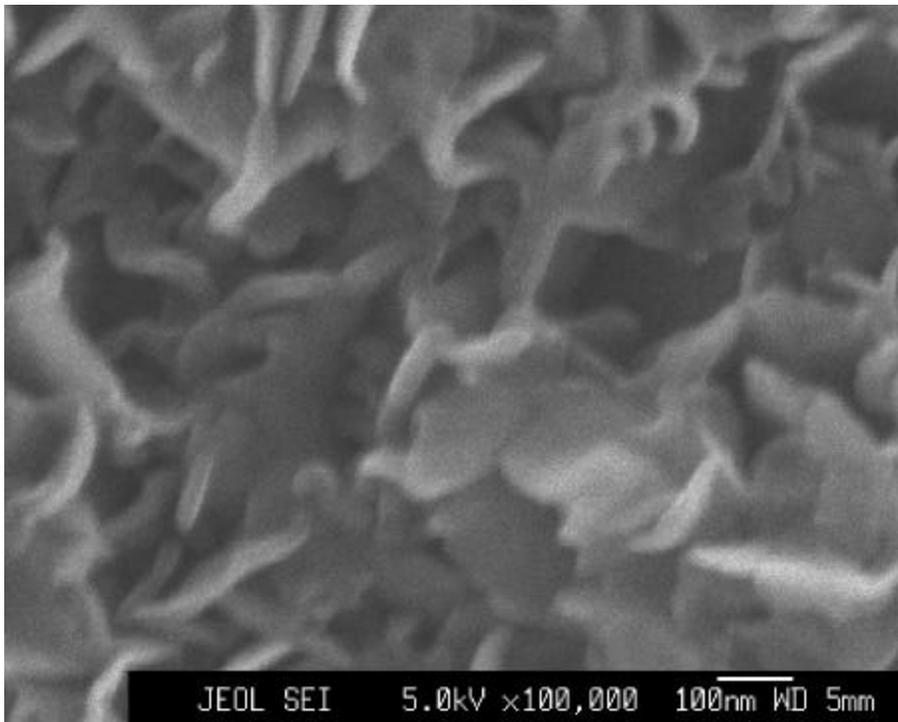


Figura IV-1 (b). 85% Ar

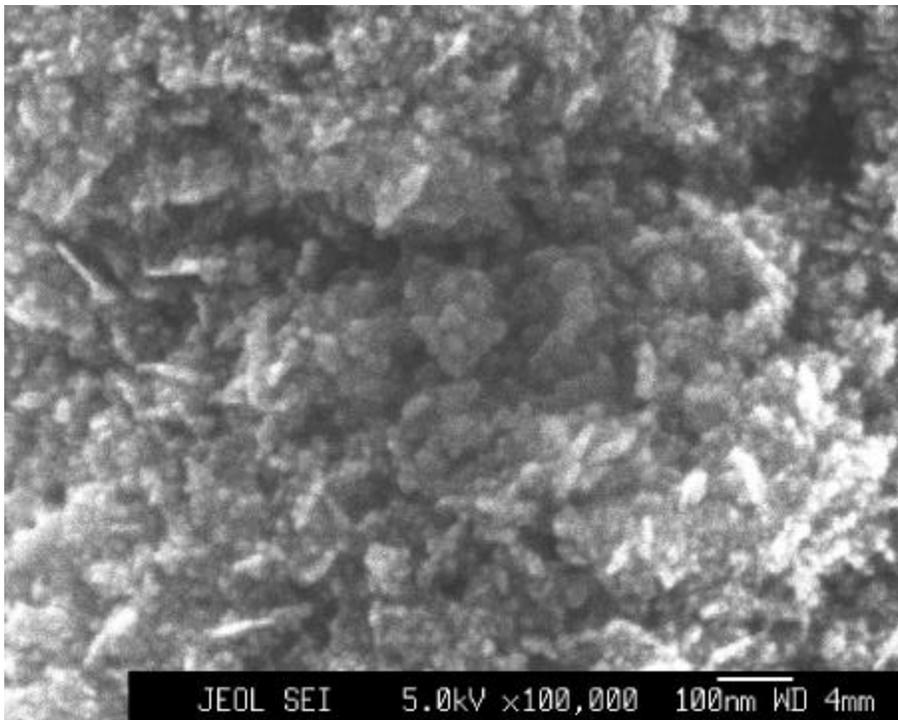


Figura IV-1 (c). 80% Ar

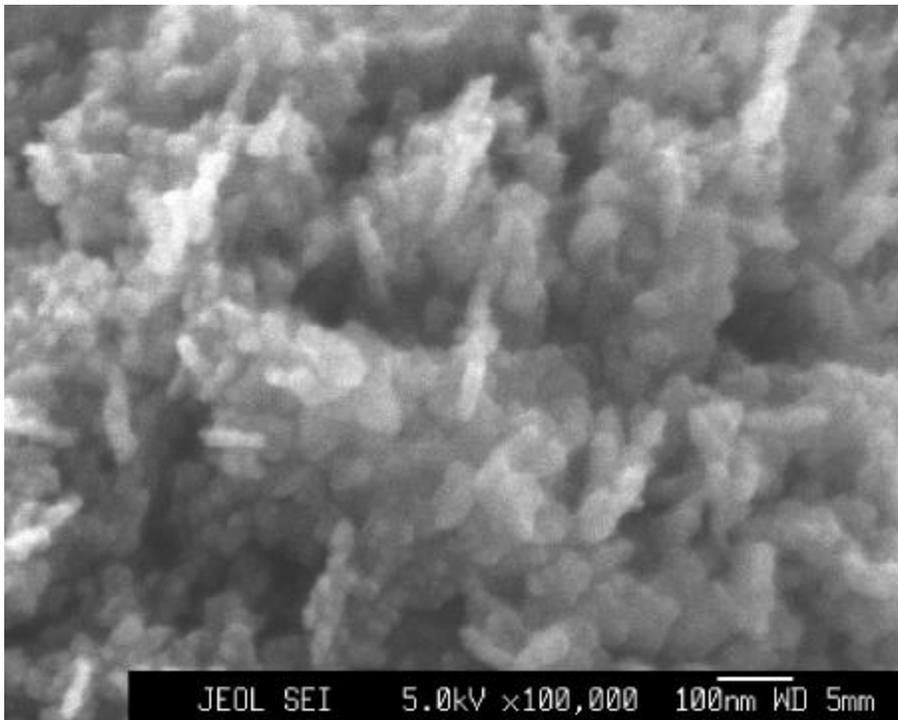


Figura IV-1 (d). 75% Ar

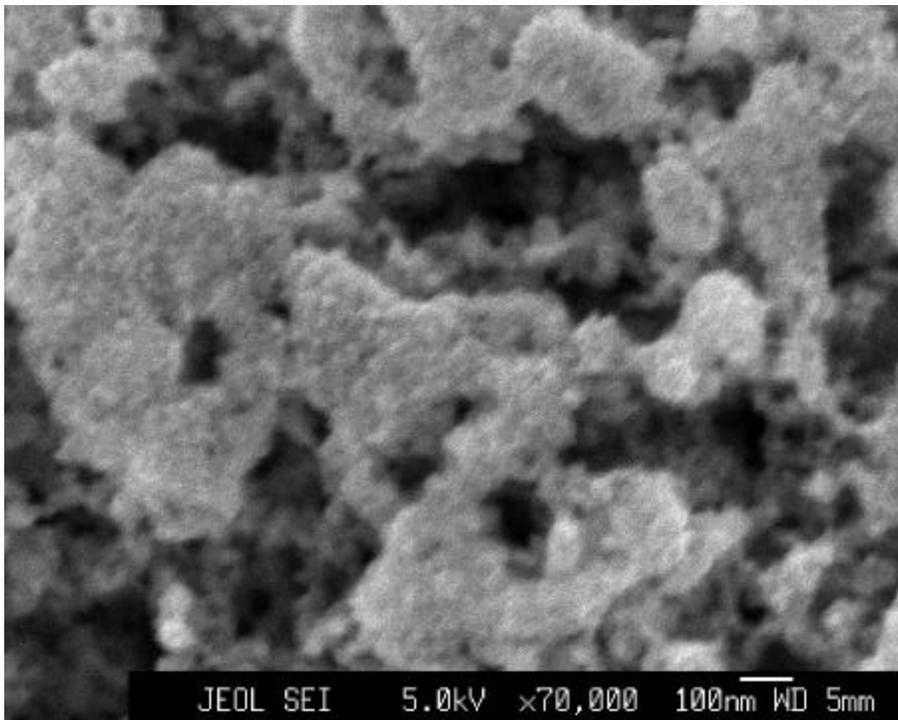


Figura IV-1 (e). 70% Ar

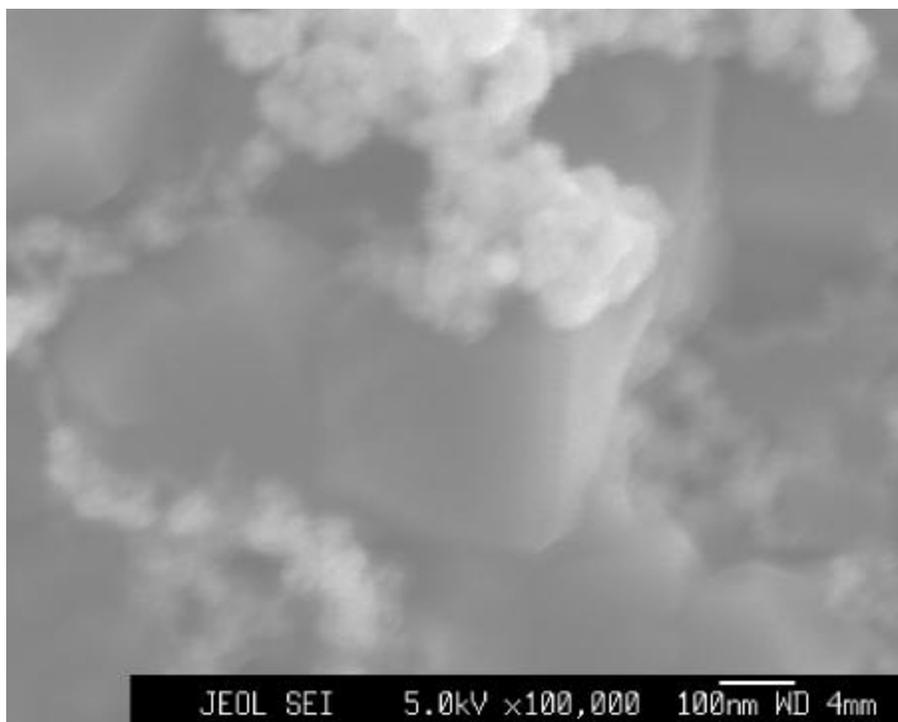


Figura IV-1 (f). 65% Ar

Figura IV-1. Imagens típicas de FESEM das amostras nanométrica de carbono: (a-d) estruturas típicas de grafite ou estruturas filamentosas e (e-f) diamante nanocristalino-microcristalino.

É observado que a morfologia do material depositado é fortemente dependente da concentração de argônio utilizada no processo CVD. As Figuras IV-2 (a, b, c) mostram imagens típicas de FESEM e os espectros de micro-Raman para as concentrações entre 85%, 75% e 65% de argônio, respectivamente.

A Figura IV-2 (a) mostra uma típica estrutura filamentar nanométrica. A morfologia mostra uma coalescência com formas arredondadas de 1 a 2 μm de diâmetro, formando uma estrutura micrométrica tridimensional de fios entrelaçados sem uma orientação preferencial. Deve-se ressaltar que a estrutura é altamente porosa, uma estimativa da rugosidade indica que a porosidade do filme é aproximadamente de 80%. O espectro Raman correspondente às estruturas filamentosas nanométricas podem ser facilmente diferenciadas entre os espectros Raman dos nanotubos de multicamada e diamante, Figuras IV-2 (b) e IV-2 (c), respectivamente.

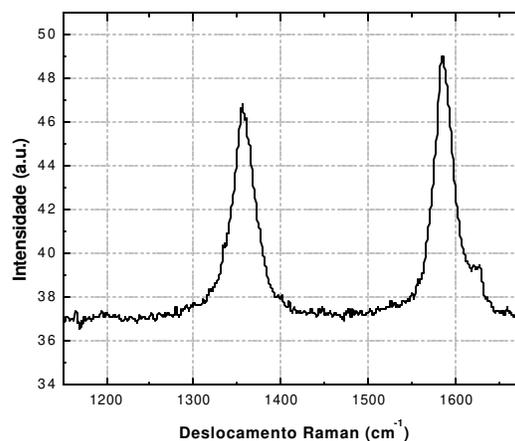
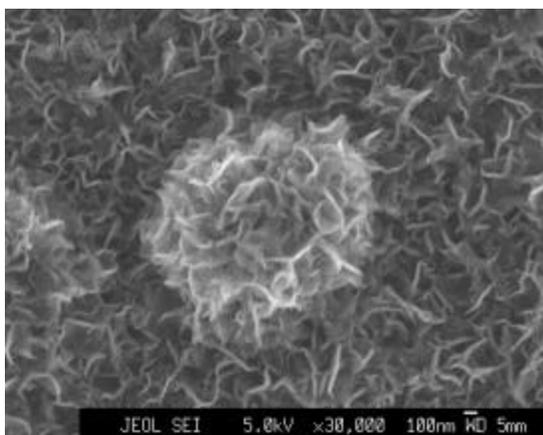


Figura IV-2 (a). 85% Ar

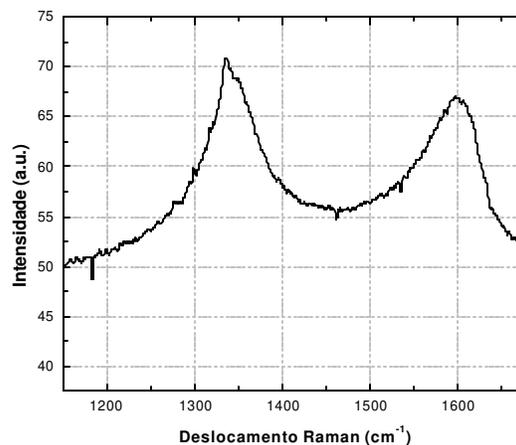
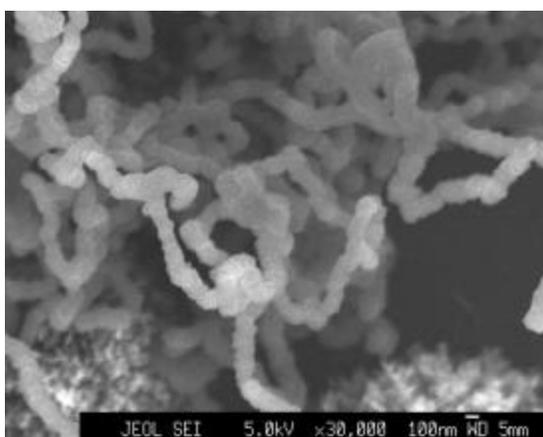


Figura IV-2 (b). 75% Ar

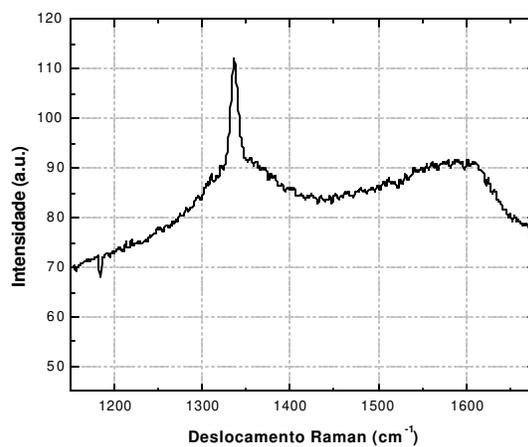
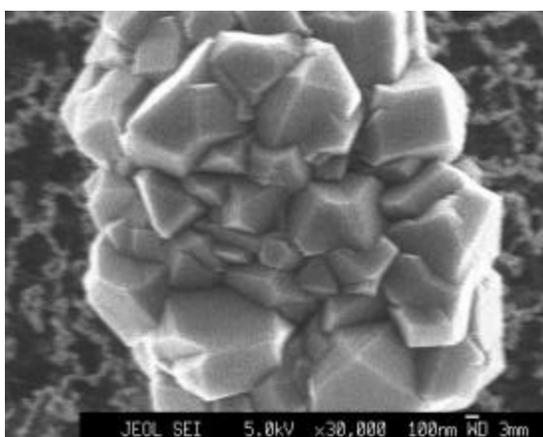


Figura IV-2 (c). 65% Ar

Figura IV-2. Imagens típicas de FESEM e espectro de micro-Raman das amostras.

O diamante é uma estrutura cúbica de face centrada (pertence ao grupo espacial O_h^7) e apresenta os modos Raman $1A_{1g}+1E_{1g}+1E_{2g}$. A característica Raman do diamante é verificada através do pico localizado em $1332,5\text{cm}^{-1}$ correspondente ao modo T_{2g} . Enquanto que o grafite ($1A_{1u}+1B_{2g}+2E_{2g}+1E_{2u}$) mostra um pico localizado em 1581cm^{-1} correspondendo ao modo E_{2g} . Para os carbonos amorfos a intensidade relativa dos picos localizados em torno de 1365cm^{-1} (banda D) e 1580cm^{-1} (banda G) permite medir o grau de desordem da estrutura e o tamanho dos cristais.

A Figura IV-3 ilustra os espectros típicos de micro-Raman das amostras depositadas para diferentes concentrações de argônio.

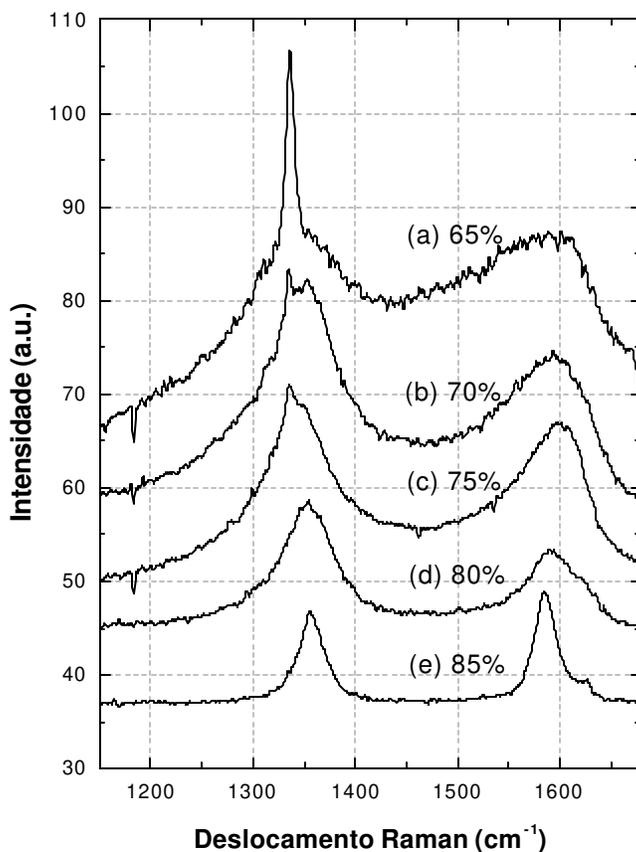


Figura IV-3. Espectro de micro-Raman das amostras depositadas para diferentes concentrações de argônio.

As amostras com concentração maior que 75% de argônio, Figura IV-3 (curvas c, d, e), apresentam somente os picos D e G. Para a amostra com 85% de argônio, observa-se que os picos têm a forma pontiaguda indicando que as ligações químicas C-C tipo sp^2 são

fortemente ligadas. Um pico de pequena intensidade localizado em torno de 1619cm^{-1} é observado para a amostra de 85% de Ar (curva e) também indica uma estrutura química C C do tipo sp^2 .

Também é observado que a intensidade relativa do pico D em relação ao pico G aumenta com a diminuição da concentração de argônio e o pico G é deslocado para região de baixa energia, (ver Figura IV-3 - curvas b, c, d, e). Essa característica sugere que a taxa de grafitação das amostras é reduzida com o aumento da concentração do hidrogênio. Finalmente, a amostra preparada com 65% de argônio, Figura IV-3 (curva a) mostra o espectro típico do diamante.

As Figuras IV-4 (a, b) ilustram as curvas típicas da tensão de limiar versus o espaçamento anodo-cátodo e a dependência do campo de limiar com a concentração de argônio, respectivamente.

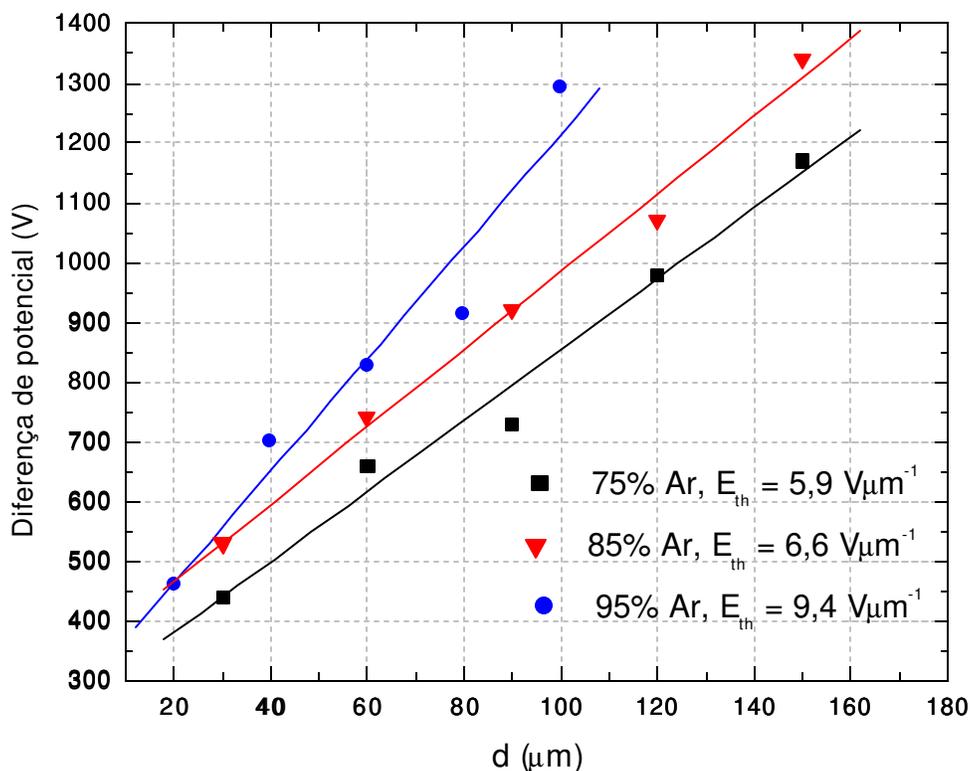
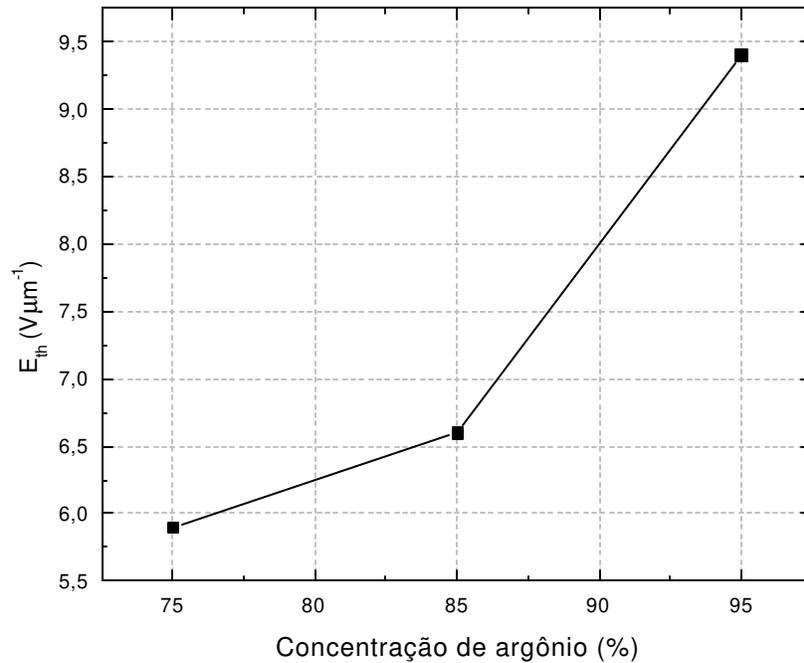


Figura IV-4 (a)



Figuras IV-4 (b)

Figura IV-4. Característica de emissão dos filmes depositados para diferentes concentrações de argônio (a) curvas típicas da tensão de limiar versus distância e (b) dependência do campo de limiar versus a concentração de argônio.

Uma densidade de corrente fixa de 500 nAcm^{-2} (corrente de limiar de 35 nA e área do ânodo de aproximadamente $0,07 \text{ cm}^2$) foi utilizada para determinar a tensão de limiar. O campo limiar foi determinado a partir da regressão linear dos pontos. A inclinação da curva, Figura IV-4 (a), determina o campo de limiar dos filmes nanoestruturados depositados com argônio. Na Figura IV-4 (b), pode ser observado uma dependência entre a concentração de argônio (95 % - 65 %) e o campo limiar de emissão de elétrons ($9,4 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ - $5,9 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$). As amostras que apresentam um bom campo limiar de emissão como, por exemplo, a amostra produzida com 75 % de argônio apresenta uma morfologia (ver Figura IV-2 (b)) filamentar de dimensões nanométricas. Essa característica permite inúmeras aplicações futuras devido a sua boa emissividade de elétrons.

4 Conclusões

Os materiais carbônicos do tipo diamantífero nanoestruturado com boas características de emissão de elétrons foram produzidos utilizando o argônio (95 % - 65 %) com gás de arraste do processo CVD.

As morfologias, os espectros Raman e a caracterização do campo limiar de emissão são consistentes com a ação do argônio. O argônio minimiza a taxa de crescimento dos materiais hidrogenados e aumenta a porosidade do material depositado.

O argônio e/ou a mistura de gases nobres podem ser utilizadas para fabricar novas formas de carbono com boa emissividade de elétrons, desde estruturas nanométricas de carbono a filmes de diamante nanocristalino, os quais apresentam grande interesse para indústria de eletrônica.

5 Referências

- [1] V. Baranauskas, M. Fontana, H.J. Ceragioli and A.C. Perterlevitz, In. Nanoscale Devices and Systems Integration Conference, **in press**, IEEE (2004).
- [2] J. Itoh, Appl. Surf. Sci., **111** (1997) 194.
- [3] T. Meguro, A. Hida, Y. Koguchi, S. Miyamoto, Y. Yamamoto, H. Takai, K. Maeda and Y. Aoyagi, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. **209**, (2003) 170.
- [4] E.T. Goldburt, V.A. Bolchouchine, B.N. Levonovitch and N.P. Sochtine, J. Vac. Sci. and Technol. B, **17** (1999) 765.
- [5] F.T. Degasperi, V.P. Mammana, S.L.L. Verardi and V. Baranauskas, Surface and Coatings Technology, **146-147** (2001) 513.
- [6] Y. Kimura and C. Kaito, Journal of Crystal Growth, **255** (2003) 282.
- [7] D. Nicolaescu, V. Filip and P.R. Wishaw, Appl. Surf. Sci., **94** (1996) 79.
- [8] Programa da Missão Espacial Completa Brasileira (MECB).
- [9] V. P. Mammana, T. E. A. Santos, A. P. Mammana, V. Baranauskas, H. J. Ceragioli and A. C. Peterlevitz, Applied Physics Letters, **81** (2002) 4470.
- [10] L. Azaroff and J. Brophy, Electronic Processes in Materials, McGraw-Hill, New York (1991).

- [11] J.C. Angus and C.C. Hayman, *Science* **241** (1988) 913.
- [12] W.A. Yarborough and R. Messier, *Science* **247** (1990) 688.
- [13] B.V. Derjaguin and D. Fedoseev, Ch 4 Izd., Nauka, Moscow, USSR (1977).
- [14] W. Zhu, A. Inspektor, A. R. Badzian, T.Mckenna and R. Messier, *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 1489.
- [15] S. Kumar, C.M.S. Rauthan, K.M.K. Srivatsa, P.N. Dixit and R. Bhattacharyya, *Applied Surface Science*, 182 (2001) 326.
- [16] O. Matsumoto, H. Toshima and Y. Kanzaki, *Thin Solid Films* **128** (1985) 341.
- [17] O. Matsumoto and T. Katagiri, *Thin Solid Films* **146** (1987) 283.
- [18] H.J. Ceragioli, Tese de Doutorado, DSIF/FEEC/UNICAMP (2001).
- [19] V.Baranauskas, H.J.Ceragioli, A.C.Peterlevitz and S.F. Durrant, *Thin Solid Films* **377-378** (2000) 303.
- [20] V. Baranauskas, H.J. Ceragioli, A.C. Peterlevitz and S.F. Durrant, *J.Vac. Sci. Tech. A* **19** (2001) 1057.
- [21] S. Lee, B. Chung, T.Y. Ko, D. Jeon, K.R. Lee and K.Y. Eun, *Ultramicroscopy* **73** (1998) 17.
- [22] L.A. Chernozatonskii, Y.V. Gulyaev, Z.Y. Kosakovskaya, E.A. Fedorov and V.P. Valchuk, *Chem. Phys. Lett.* **233** (1995) 63.
- [23] Q.H. Wang, T.H. Corrigan, J.Y. Dai, R.P.H. Chang and A.R. Krauss, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 3308.
- [24] P.G. Collins and A. Zettl, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 1969.
- [25] J.M. Bonard, J.P. Salvetat, T. Stöckli, W.A. de Heer, L. Forró and A. Châtelain, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 918.
- [26] S. Dimitrijevic, J.C. Withers, V.P. Mammana, O. R. Monteiro, J.W. Ager III and I.G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 2680.
- [27] J.M. Bonard, H. Kind, T. Stöckli and L.O. Nilsson, *Solid-State Electr.* **45** (2001) 893.

Capítulo V

Matrizes porosas de silício com tamanho de poros controlado a partir da técnica de anodização química com alta tensão

1 Introdução

O silício poroso (SP) é obtido a partir do silício monocristalino, através de um simples processo de anodização em solução aquosa de ácido fluorídrico [1], e tem como principal característica a emissão fotoluminescente na região do visível do espectro eletromagnético à temperatura ambiente [2].

As propriedades físico-químicas do silício poroso, tais como: estruturas nanométricas, luminescência no espectro visível e facilidade de manuseio, estimularam o interesse científico devido ao seu potencial de aplicação em diversas áreas. O silício poroso apresenta um grande potencial no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, dos quais destaca-se: guias de onda [3], filtros ópticos [4], detectores de UV [5], fotodetectores [6], díodos emissores de luz (LED's) [7-8], entre outros. No entanto, a aplicação do SP não se restringe exclusivamente aos dispositivos de emissão de luz. O SP tem entre suas características estruturais uma grande superfície interna e elevada atividade química, podendo-se explorar efeitos de absorção. Estas características transformam o SP num material interessante para aplicação em sensores de umidade [9], gases e vapores químicos [10-11]. As alterações das propriedades ópticas relacionadas a absorção de diferentes substâncias químicas aumentam sua potencialidade como sensor óptico de gases [12]. Na área de fabricação de microeletromecanismos em silício (MENS), o SP foi utilizado na fabricação de membranas dielétricas para isolamento térmico em sensores [13], bolômetros [17,14], acelerômetros [15] e sensores de fluxo [16].

As propriedades do silício poroso variam de acordo com as condições de fabricação e estabilização [17-20]. As condições de sintetização, por exemplo, tipo da lâmina de silício, orientação cristalina, resistividade, eletrólito, entre outros, podem gerar morfologias

do tipo esponjosa ou colunar [21-25]. As condições de fabricação do SP podem alterar a estabilidade mecânica, química e óptica [26-28]. Os mecanismos que geram a luminescência do SP não são totalmente explicados [29-31]. No entanto, a propriedade de luminescência do silício poroso é, usualmente, atribuída a estrutura da superfície e a composição do silício nanoscópico. Os métodos de tratamentos pós-síntese do SP, incluindo a oxidação térmica, a oxidação química, modificações na superfície, entre outras, têm sido utilizados para estabilizar ou modificar as propriedades luminescentes [32].

Existem vários processos para a obtenção do silício poroso, destacam-se: o processo eletroquímico, o químico, o luminoso e a combinação destes processos. O processo de anodização eletroquímica é o mais utilizado na fabricação do silício poroso apresentando ótimas características e grande diversidade no controle do processo [23]. Os principais parâmetros deste processo que influenciam diretamente nas características do silício poroso são: densidade de corrente e tensão, tempo de corrosão, composição do eletrólito, resistividade, tipo de condutividade (p ou n), orientação do silício, posicionamento geométrico do silício na célula, temperatura, luminosidade, tratamento pós-anodização e condições de armazenamento.

Neste capítulo, o processo de anodização eletroquímica apresenta a característica de utilizar tensões relativamente altas (10 V a 150 V) entre os eletrodos, diferente dos processos típicos de anodização para a obtenção do SP que utiliza pequenos valores de tensão. Foram caracterizadas as propriedades morfológicas (microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura), ópticas (fotoluminescência à temperatura ambiente e espectroscopia de micro-Raman) e emissividade de elétrons.

2 Detalhes Experimentais

As amostras de silício poroso foram obtidas utilizando um processo de anodização eletroquímica, ver Capítulo I - seção 3.2, das lâminas de silício (tipo p), com orientação cristalina ($\langle 100 \rangle$) e resistividade de 4,0 Ωcm . O eletrólito utilizado é composto de uma solução de ácido fluorídrico (PA, 48%), álcool etílico (PA, 98%) e água deionizada (DI) na proporção de (1:4:4) e o tempo de anodização utilizado foi de 2 horas. A tensão aplicada (valores entre 10 V e 150 V) foi o parâmetro de controle do processo de anodização

eletroquímica. Após o término da anodização foi realizado o processo de estabilização do silício poroso para minimizar os danos causados pelo estresse. E finalmente, o substrato de silício poroso foi seco em fluxo de nitrogênio.

A morfologia da superfície foi analisada por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura utilizando-se, respectivamente, os equipamentos Nanoscope II da Digital Instruments e JSM-5900 LV SEM. As análises de Raman foram realizadas com um micro-Raman Renishaw equipado com microscópio de diâmetro focal mínimo de 2 μm e um laser de argônio ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) de 6 mW como fonte de excitação. A fotoluminescência foi realizada na temperatura ambiente utilizando-se um laser de comprimento de onda de 457 nm. A caracterização corrente-tensão de Fowler-Nordheim foi medida e o campo limiar foi determinado pela inclinação da tensão de limiar versus o espaçamento anodo-cátodo para uma densidade de corrente fixa de 500 nAcm^{-2} .

3 Resultados e Discussões

As Figuras V-1 (a, b, c, d, e) mostram a morfologia das amostras de silício poroso anodizados nas tensões de 10 V, 30 V, 70 V, 100 V e 150 V, respectivamente. Pode-se observar, que a morfologia das amostras de silício poroso é modificada variando a tensão aplicada. Para as amostras de silício poroso com tensão menor que 30 V (Figura V-1 (a) e V-1 (b)), o tamanho dos poros são nanométricos. Para as amostras produzidas com tensão maior que 30 V, observam-se estruturas com poros de tamanhos micrométricos e dois tipos de morfologia: imagens com poros sem geometria definida para a tensão de 70 V (ver Figuras V-1 (c)) e imagens com poros aparentando geometria hexagonal para as tensões de 100 V e 150 V (ver Figuras V-1 (d) e V-1 (e)).

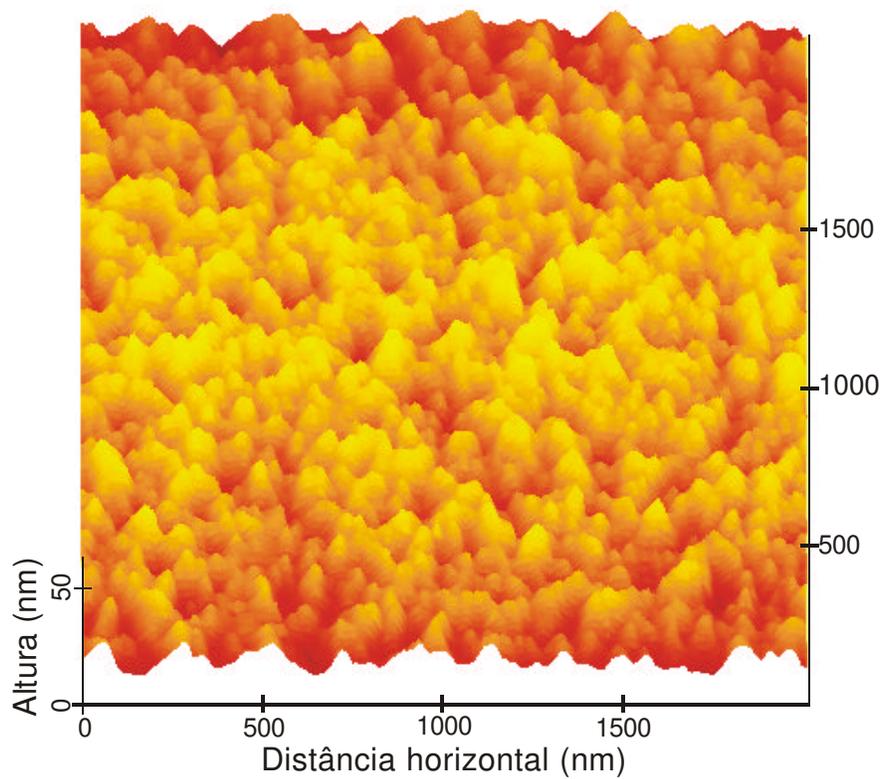


Figura V-1 (a). Anodização eletroquímica com 10 V

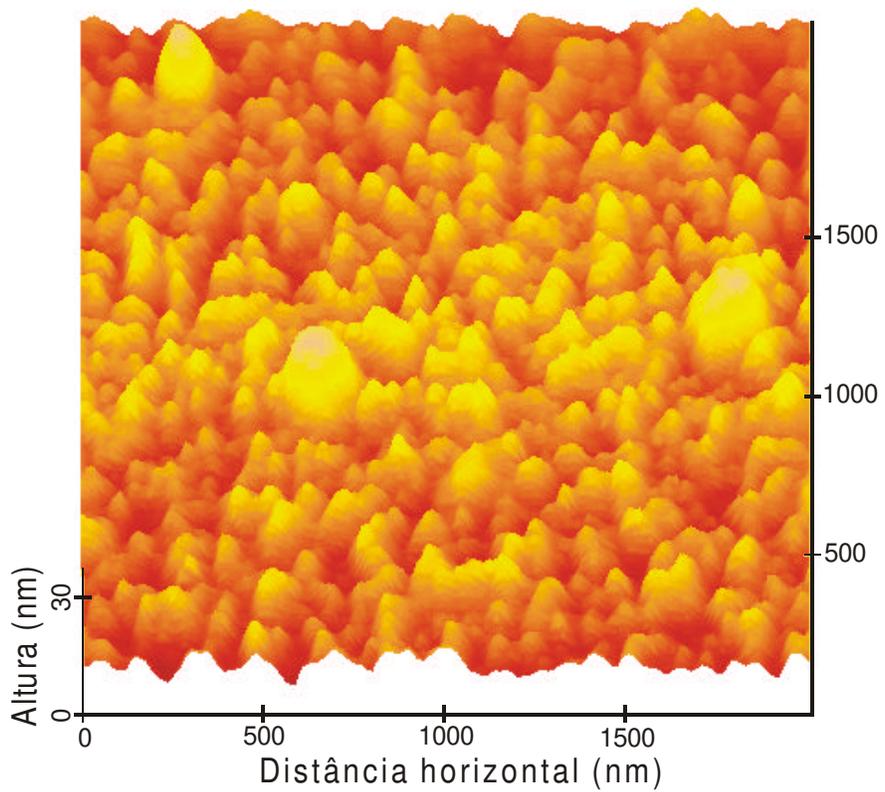


Figura V-1 (b). Anodização eletroquímica com 30 V

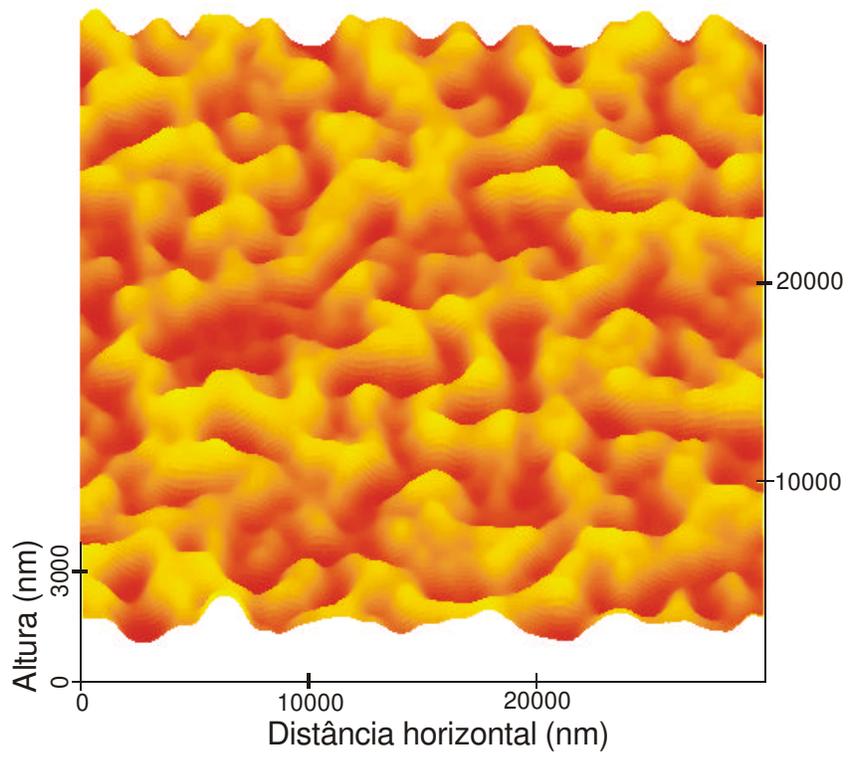


Figura V-1 (c). Anodização eletroquímica com 70 V

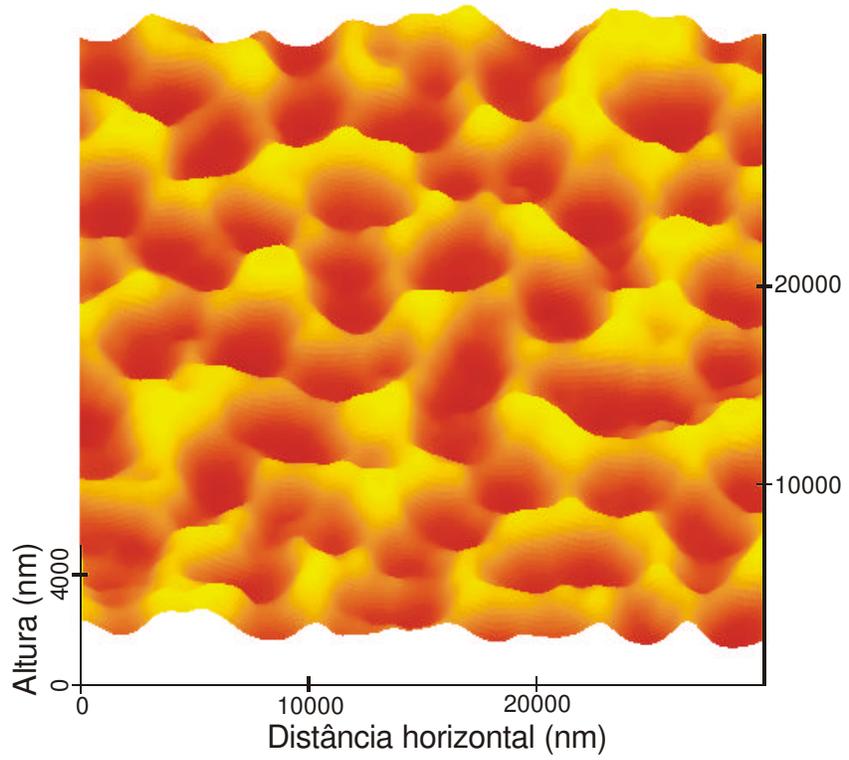


Figura V-1 (d). Anodização eletroquímica com 100 V

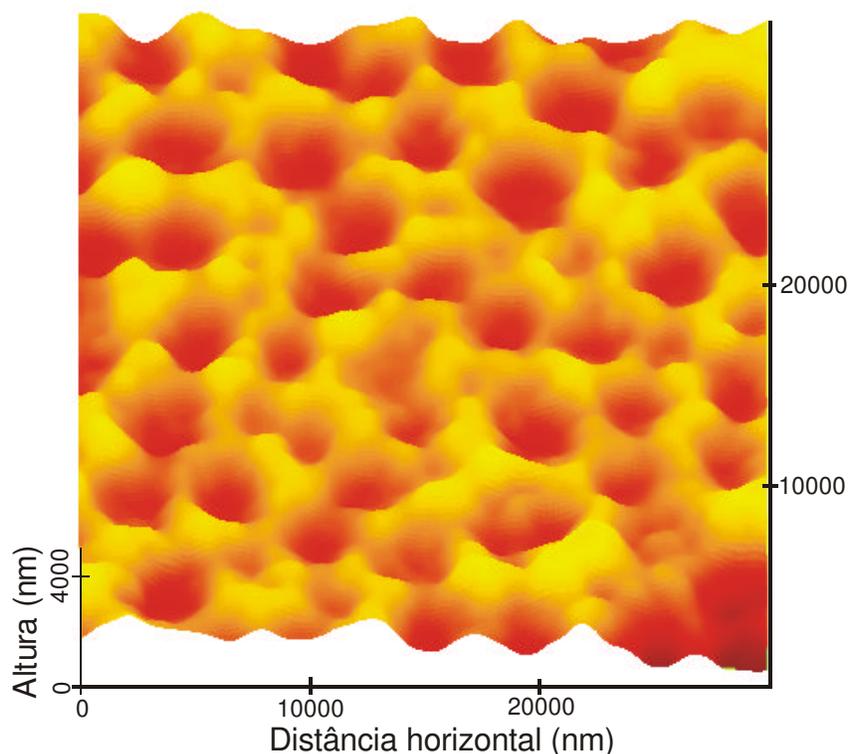


Figura V-1 (e). Anodização eletroquímica com 150 V

Figura V-1. Imagens típicas de microscopia de força atômica de silício poroso para diferentes tensões de anodização eletroquímica.

A Figura V-2 mostra uma imagem típica de microscopia eletrônica de varredura obtida depois da fratura intencional na seção transversal da amostra de silício poroso anodizada com 70 V de tensão aplicada entre os eletrodos. As amostras de silício poroso anodizadas com esta tensão, ou maior, apresentam estruturas do tipo colunar com profundidade em torno de 10 μm . A Figura V-3 mostra a dependência do diâmetro médio dos poros em função da tensão de anodização. Para tensões menores que 30 V, o diâmetro médio dos poros da ordem de 100 nm, mas acima desta tensão de anodização o crescimento dos poros ocorre rapidamente até atingir o maior diâmetro médio de 5,5 μm para a tensão de anodização de 100 V. No entanto, para a tensão de 150 V o diâmetro médio dos poros decresce para 4 μm e as formas hexagonais dos poros tornam-se mais definidas e uniformes.

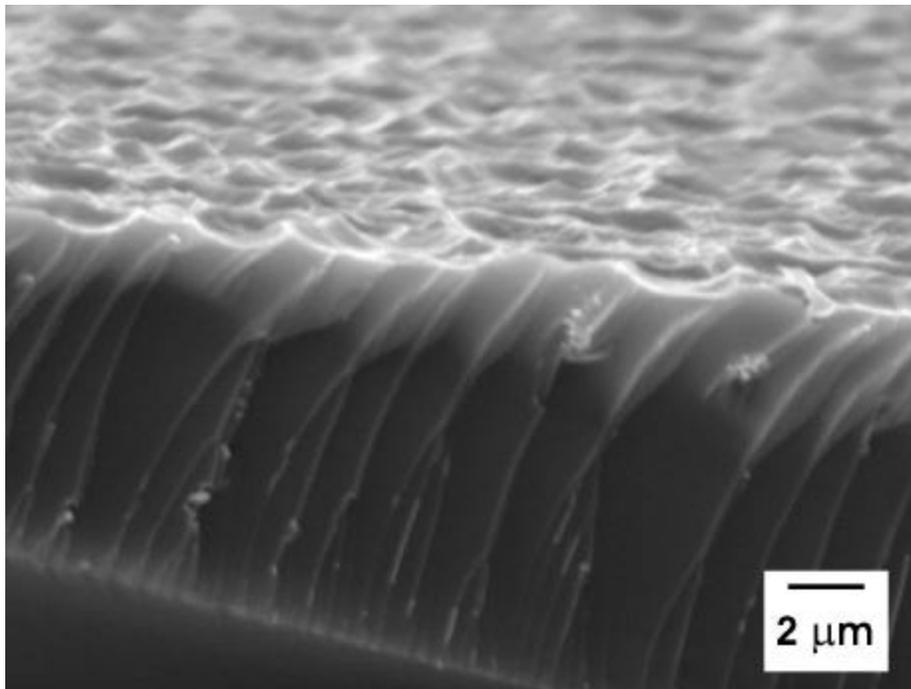


Figura V-2. Imagem típica de microscopia de eletrônica de varredura da secção transversal da amostra de silício poroso anodizada com 70V de tensão aplicada.

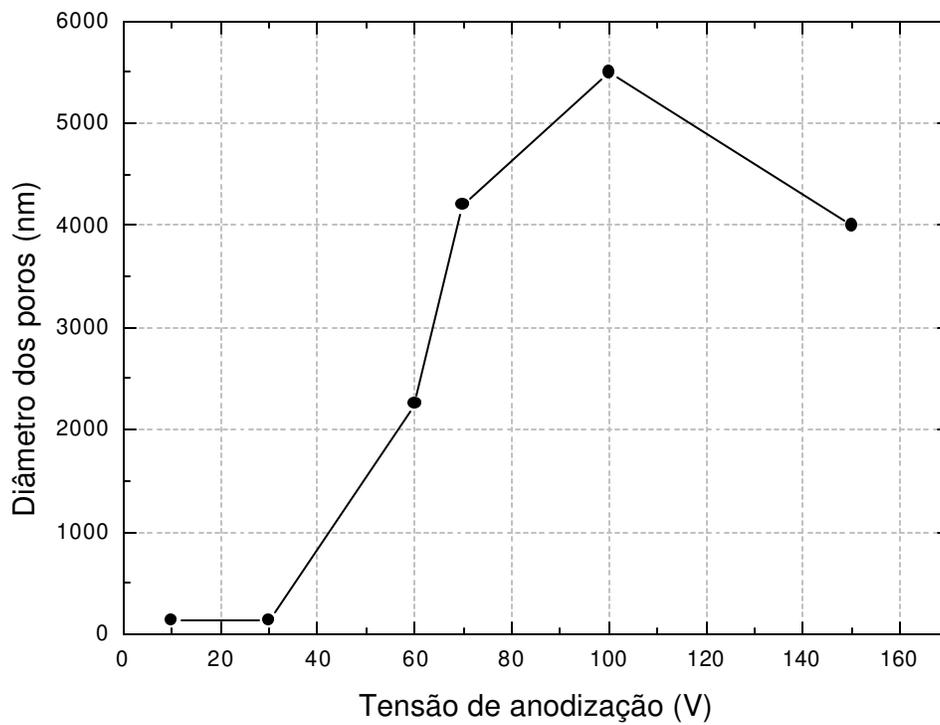


Figura V-3. Dependência do diâmetro médio dos poros das amostras de silício poroso em função da tensão de anodização.

A Figura V-4 mostra a dependência da densidade de corrente em função da tensão de anodização. Pode-se constatar que a densidade de corrente no início do processo de anodização é sempre maior, curva (a), que no final da anodização, curva (b). Essa característica é devido a superfície do silício que sofre alterações durante o processo de anodização, no início tem-se uma superfície plana e polida que possibilita a máxima densidade de corrente para a tensão aplicada entre os eletrodos. No entanto, durante o processo de anodização a densidade de corrente decresce devido a formação dos poros. A maior variação percentual da densidade de corrente foi de 71 % da densidade de corrente inicial para a amostra de silício poroso anodizada com 30 V e a menor variação foi de 26 % para a amostra anodizada com 120 V de tensão.

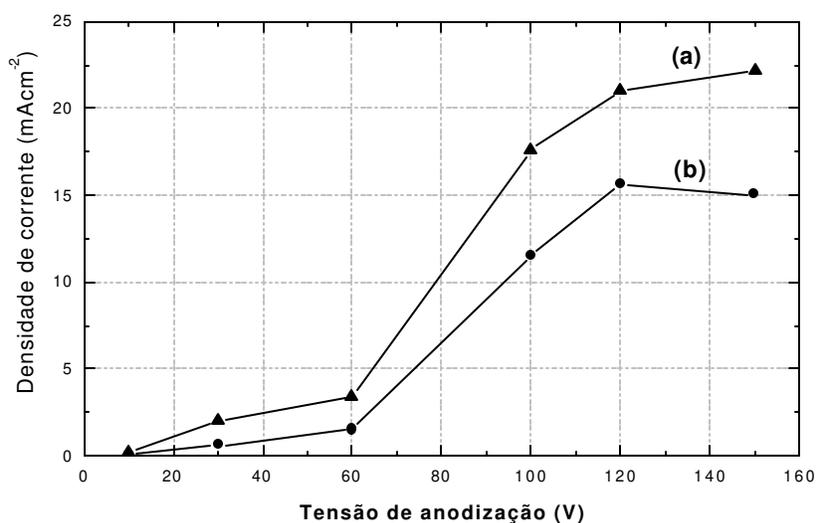


Figura V-4. Dependência da densidade de corrente de anodização em função da tensão de anodização: (a) no início da anodização e (b) no final da anodização (duas horas de duração).

A Figura V-5 ilustra o espectro de deslocamento Raman para três amostras de silício poroso produzidos com diferentes tensões aplicadas. Os espectros Raman são idênticos para as três amostras, onde podem ser identificados dois picos: o pico localizado em 519 cm^{-1} é característico do silício e o outro localizado em torno de 970 cm^{-1} é referente ao óxido de silício. O aparecimento do pico do óxido de silício é devido a reação de anodização da superfície ou, mais provavelmente, devido ao óxido nativo da própria amostra.

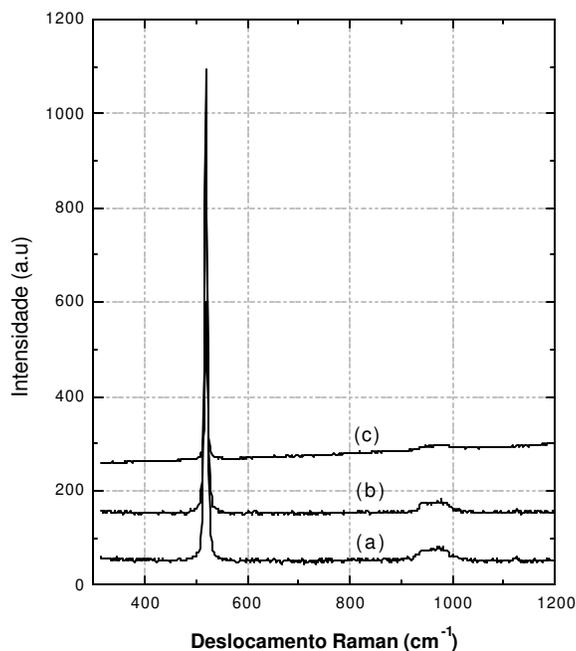


Figura V-5. Espectro de deslocamento Raman do silício poroso para diferentes tensões aplicadas nos eletrodos: (a) 10V, (b) 30V e (c) 100V.

As Figuras V-6 (a, b, c) ilustram as medidas de fotoluminescência das amostras de silício poroso para as tensões de 10 V, 30 V e 100 V, respectivamente. As medidas foram realizadas na superfície porosa da amostra. As amostras de silício poroso produzidas com 10 V (ver Figura V-6 (a)) e com 30 V (ver Figura V-6 (b), curva (a)) de tensão de anodização apresentam uma intensa luminescência com um perfil largo e gaussiano, centrado em 620 nm. Neste caso, a intensa luminescência está associada ao tamanho dos poros, as amostras de 10 V e 30 V (curva (a)) apresentam poros com diâmetro médio da ordem de 100 nm. É interessante ressaltar que a amostra de 30 V também apresenta uma região de microporos (ver Figura V-6, curva (c)) e uma região de interface entre nanoporos e microporos (ver Figura V-6, curva (b)), nestas duas regiões a luminescência é bastante reduzida devido a maior incidência de microporos. Para a amostra de silício poroso que utilizou uma tensão de anodização de 100 V a luminescência é totalmente desprezível (ver Figura V-6 (c)).

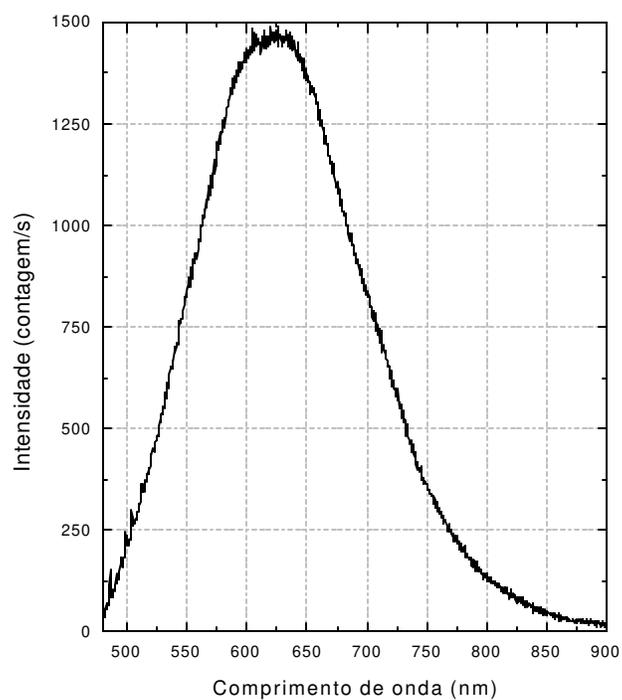


Figura V-6 (a). Anodização eletroquímica com 10 V

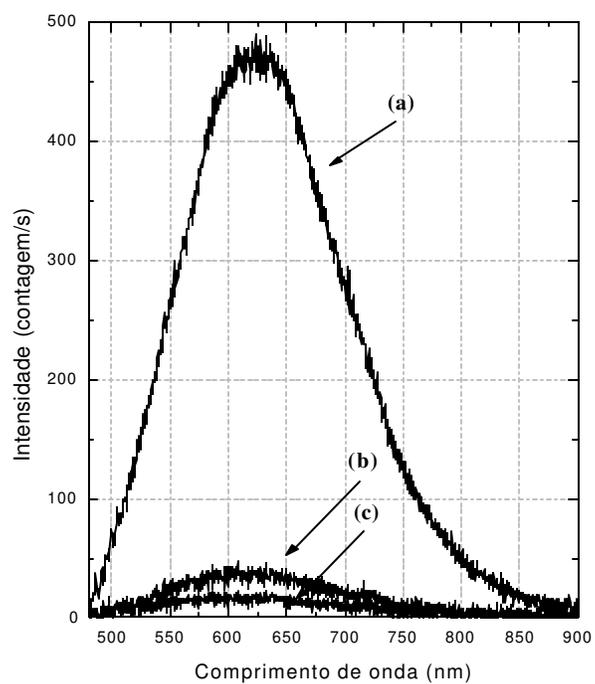


Figura V-6 (b). Anodização eletroquímica com 30 V

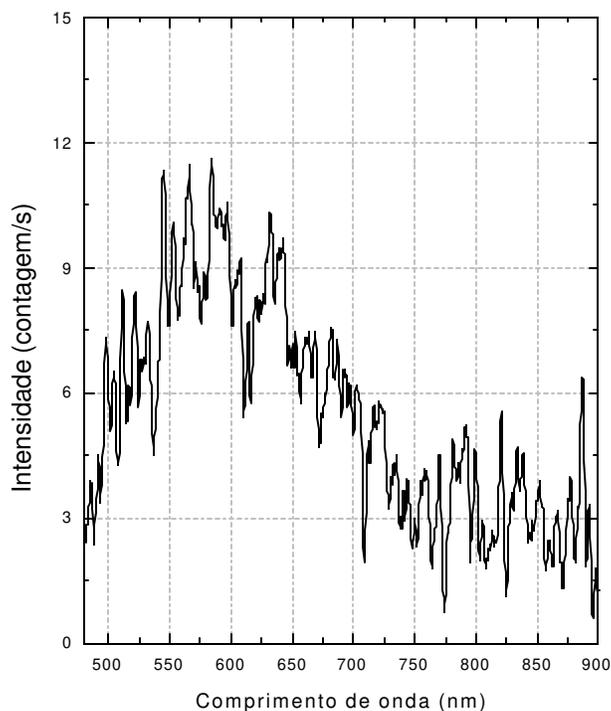


Figura V-6 (c). Anodização eletroquímica com 100 V

Figura V-6. Espectro de fotoluminescência típica de silício poroso para tensões. Na Figura V-6 (b) são apresentadas as curvas na região central de nanoporos (curva a), na região de interface de nanoporos e microporos (curva b) e na região externa de microporos (curva c).

As Figuras V-7 (a, b) mostram a determinação do campo limiar pela inclinação da tensão de limiar versus o espaçamento anodo-cátodo para uma densidade de corrente fixa de 500 nAcm^{-2} e a dependência do campo limiar para diferentes tensões de anodização. Pode-se constatar que o campo de limiar apresenta um valor máximo de $21,4 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ para amostra de silício poroso que foi anodizada com 70 V e o campo decresce para os outros valores de tensão de anodização. Essa característica é devido a morfologia da superfície da amostra que não apresenta uma uniformidade na distribuição dos poros. Para a amostra de silício poroso que utilizou 150 V obteve-se o menor campo limiar de $11,4 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$. Concluímos que a propriedade de emissão do SP depende fortemente do fator de enriquecimento (β), pois para as tensões relativamente altas (120 V e 150 V) encontram-se os maiores valores de β devido as menores áreas de emissão, nestes casos as paredes dos poros são mais pontiagudas.

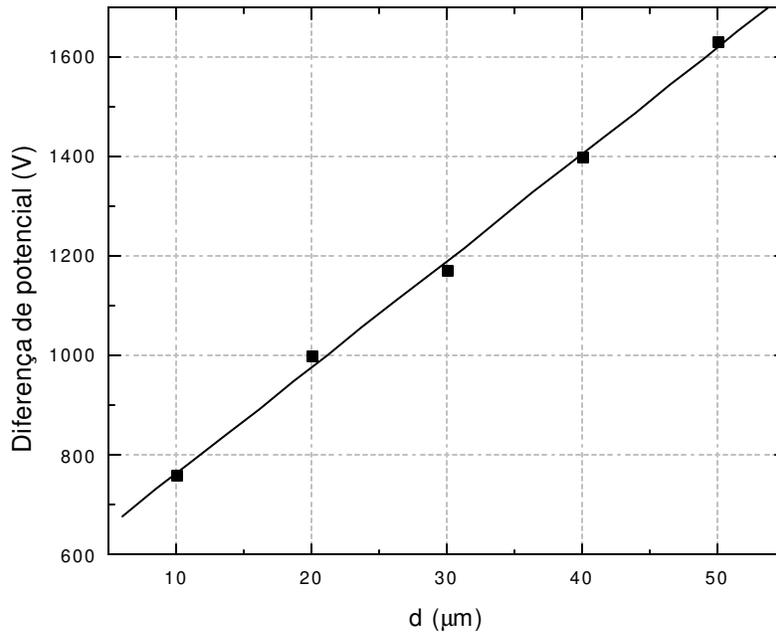


Figura V-7 (a)

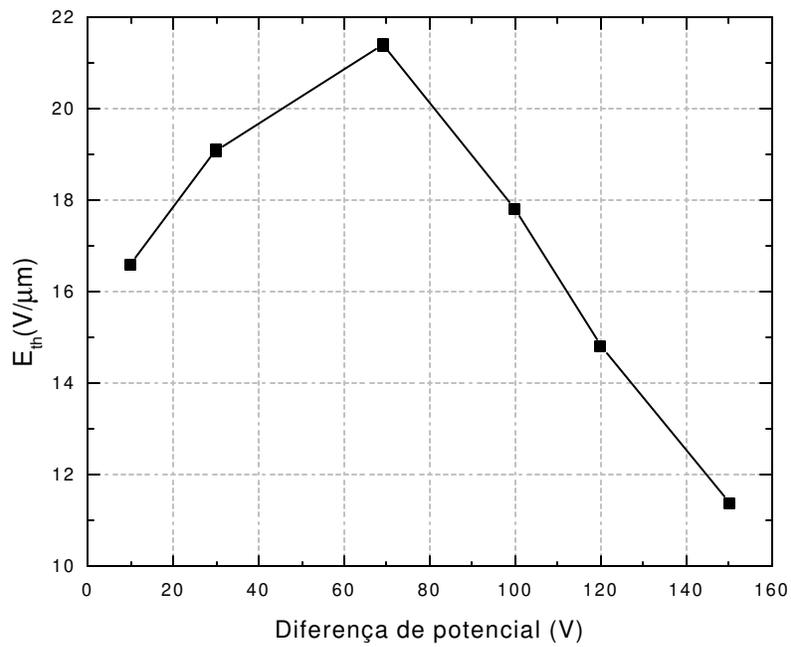


Figura V-7 (b)

Figura V-7. Característica de emissão do silício poroso: (a) curva típica V-d da amostra de silício poroso com tensão de anodização de 70 V para determinação do campo limiar e (b) dependência do campo de limiar versus a temperatura de deposição.

4 Conclusões

Demonstramos que é possível obter silício poroso com tamanho de poros controlado utilizando o processo de anodização eletroquímica com tensão relativamente alta aplicada entre os eletrodos da célula eletroquímica. O diâmetro médio dos poros depende fortemente da tensão aplicada e da densidade de corrente.

A propriedade de luminescência é verificada para as amostras que utilizaram tensão de anodização eletroquímica menor que 30 V. Essa tensão de anodização é o valor limite para obter nanoporos para a proporção 1:4:4 que é utilizada na solução do eletrólito (ácido fluorídrico, álcool etílico e água deionizada).

A dependência da propriedade de emissão de elétrons do silício poroso com a tensão de anodização é extremamente relacionada com a morfologia do silício poroso. Para as amostras com uma boa uniformidade na distribuição dos poros, por exemplo, a amostra que utilizou 150 V de tensão de ionização apresentou um campo de limiar de $11,4 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$, no entanto amostras sem uma morfologia bem definida, por exemplo, a amostra que utilizou 70 V apresentou o maior valor de campo de limiar ($21,4 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$).

5 Referências

- [1] A. Uhlir, Bell Syst. Tech. J., **35** (1956) 333.
- [2] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1509.
- [3] I. Mihalcescu, G. Lerondel and R. Romestain, Thin Solid Films, **297** (1997) 245.
- [4] S. Hilbrich, R. Arens-Fischer, L. Küpper, W. Theiß, M.G. Berger, M. Krüger and M. Thönissen, Thin Solid Films, **297** (1997) 250.
- [5] L. Dobrzanski, E. Nossarzewska-Oriowska, Z. Nowak and J. Piotrowski, Sensors and Actuators A: Physical, **60** (1997) 154.
- [6] L.Z. Yu and C.R. Wie, Sensors and Actuators A: Physical, **39** (1993) 253.
- [7] L. Pavesi, R. Guardini and P. Bellutti, Thin Solid Films, **297** (1997) 272.
- [8] S. McGinnis, P. Sines and B. Dasz, Electrochemical and Solid-State Letters, **2** (1999) 468.
- [9] M. Björkqvist, J. Salonen and E. Laine, Applied Surface Science, **222** (2004) 269.

- [10] K. Watanabe, T. Okada, I. Choe and Y. Sato. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **33** (1996) 194.
- [11] L. Boarino, C. Baratto, F. Geobaldo, G. Amato, E. Comini, A.M. Rossi, G. Faglia, G. Léron del and G. Sberveglieri, *Materials Science and Engineering B*, **69-70** (2000) 210.
- [12] S. Zangoie, R. Bjorklund and H. Arwin, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **43** (1997) 168.
- [13] P. Maccagnani, R. Angelucci, P. Pozzi, A. Poggi, L. Dori, G.C. Cardinali and P. Negrini, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **49** (1998) 22.
- [14] P. Steiner and W. Lang, *Thin Solid Films*, **255** (1995) 52.
- [15] J.-H. Sim, Ju.-H. Lee, Jo.-H. Lee, C.-S. Cho and J.-S Kim. *Sensors and Actuators A: Physical*, **66** (1998) 273.
- [16] G. Kaltsas and A.G. Nassiopoulou, *Sensors and Actuators A: Physical*, **76** (1999) 133.
- [17] M.A. Tischler, R.T. Collins, J.H. Stathis and J.C. Tsang, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 2279.
- [18] T. Maruyama and S. Ohtani, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 1346.
- [19] D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Valisseva, N. Tzenov and M. Kamenova, *Thin Solid Films*, **297** (1997) 9.
- [20] G. Amato, L. Boarino, N. Brunetto, and A. Parisini, *Thin Solid Films*, **297** (1997) 321.
- [21] A.F. Beloto, M. Ueda, E. Abramof, J.R. Senna, M.D. Da Silva, C. Kuranaga, H. Reuther, S. Ferreira da Silva and I. Pepe; *Surface and Coatings Technology* **156** (2002) 267.
- [22] V. Baranauskas, M.C. Tosin, A.C. Peterlevitz, H.J. Ceragioli and S.F. Durrant; *Thin Solid Films* **377/378** (2000) 315.
- [23] D.C. Chang; Tese de doutorado, DSIF/FEEC/UNICAMP (1999).
- [24] O. Teschke, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2129.
- [25] V. Lehmann and U. Grüning, *Thin Solid Films*, **279** (1997) 13.
- [26] S.M. Prokes, O.J. Glembocki, N.M. Bermudez, R. Kaplan, L.E. Friedersdorf and P.C. Searson, *Phys. Rev. B*, **23** (1992) 13788.
- [27] Z.Y. Xu, M. Gal and M. Gross, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 1375.
- [28] S.C. Bayliss, P. Anstese, D.A. Hutt, Q.I. Zhang, N. Danson, J. Bates and A. Waddilove, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 5171.

- [29] D. W. Cooke, B.L. Bennet, E.H. Farnum, W.L. Hulst, K.E. Sickafus, J.F. Smith, T.N. Taylor, P. Tiwari and A.M. Portis, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 3594.
- [30] T. Wadayama, S. Yamamoto and A. Hatta, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 1653.
- [31] M.J. Estes and G. Moddel, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1814.
- [32] A.G. Cullis, L.T. Canham, and P.D.J. Calcott, *J. Appl. Phys.*, **82** (1997) 909.

Capítulo VI

Deposição de dióxido de estanho em diferentes substratos a partir do processo de pulverização química

1 Introdução

O dióxido de estanho (SnO_2) tem propriedades elétricas muito importantes. Na sua forma estequiométrica é um isolante. No entanto, o dióxido de estanho apresenta alta condutividade, alta transparência na região visível e alta refletividade para a região do infravermelho. O SnO_2 apresenta a vantagem adicional de ter fácil adesão a muitos substratos (vidro, metal, óxidos, etc.), exibindo uma excelente estabilidade mecânica e química além de, normalmente, não ser contaminado por ácidos e bases a temperatura ambiente [1].

Os filmes finos de dióxido de estanho utilizados como sensores eletrônicos de gás têm sido preparados por inúmeras técnicas de deposição. Destacam-se, deposição química a partir da fase vapor (CVD) [1-2], pulverização química [3-5], evaporação a vácuo, bombardeamento iônico (*sputtering*) [6], deposição química líquida, deposição tipo *sol-gel* [4,7]. Segundo Baranauskas *et al.*[8], o processo CVD apresenta um bom controle dos parâmetros de deposição, baixa temperatura de deposição e baixo custo. Essas características tornam o processo CVD de fácil integração entre os dispositivos de SnO_2 e a tecnologia de silício. A técnica de pulverização química, para a deposição de filmes anti-reflexão de SnO_2 em células solares de silício texturizado, demonstrou-se eficiente independentemente da técnica de texturização da superfície da lâmina de silício [3].

As propriedades ópticas dos filmes transparentes condutores dependem, fortemente, dos parâmetros de deposição, da microestrutura, dos níveis de impureza e da técnica de crescimento. A transmitância óptica dos filmes de SnO_2 , para o processo de pulverização química (*spray*) pode ser melhorada com o aumento da temperatura de deposição [6]. Zuo *et al* [9], estudaram o espectro de micro-Raman dos filmes de SnO_2 com estruturas

nanométricas. A análise pode ser dividida em dois grupos. O primeiro grupo é a caracterização de filmes de SnO₂ monocristalino ou policristalino com picos de micro-Raman localizados em 472 cm⁻¹, 632 cm⁻¹ e 773 cm⁻¹. O segundo é referente a picos observados, exclusivamente, em filmes de SnO₂ como estruturas nanométricas. Os deslocamentos Raman para os filmes de SnO₂ nanométricos são localizados em 358 cm⁻¹ e 572 cm⁻¹. Huang *et al.* [10], observaram os picos de deslocamento Raman dos filmes de SnO, SnO₂, Sn(OH)₂ e Sn(OH)₄, ver Tabela IV-1.

Composto	Localização Raman (cm ⁻¹)
SnO	470, 760
Sn(OH) ₂	470, 752 e 904
SnO ₂	470, 636 e 776
Sn(OH) ₄	580 e 750

Tabela IV-2. Localização dos picos de micro-Raman dos compostos de estanho [10].

Dentre os trabalhos que exploram as aplicações dos filmes de SnO₂, destacam-se: células solares [3-5], vários tipos de sensores de gases [7, 11-15], mostradores flexíveis [16], tela de monitores, transistores de filmes finos, eletrodos transparentes, nanofitas [17], nanocorreias [18], entres outras. No entanto, o número de trabalhos que se referem a sensores de gases com SnO₂ poroso, ainda é pequeno [19-21].

Chung *et al.* [19], depositaram filmes finos de SnO₂ poroso por evaporação térmica de grânulos de estanho metálico sobre lâminas de silício para fabricação de microsensores. Jin *et al.* [20], utilizaram a técnica de *sol-gel* para depositar filmes de óxido de estanho poroso nano-cristalino para sensores de monóxido de carbono (CO). Fukuda *et al.* [21], utilizaram prata porosa sobre filmes de SnO₂ para a detecção de pequenas quantidades de monóxido de carbono.

A tecnologia dos sensores de gases disponível na literatura [7, 11-15, 18] baseia-se principalmente em filmes finos depositados sobre superfícies planas, formadas em geral por filmes finos compactos. O princípio de funcionamento do sensor de SnO₂ poroso não depende da morfologia do substrato. No entanto, a condutividade elétrica do filme é diretamente proporcional ao aumento da área sensora. Dessa forma, para uma mesma área útil pode-se obter sensores de gases porosos muito mais eficientes que os sensores planos.

Neste Capítulo, são apresentados os resultados da deposição de filmes de SnO₂ em diferentes substratos a partir do processo de pulverização química variando a temperatura de deposição. Foram caracterizadas as propriedades morfológicas (AFM e MEV), ópticas (espectroscopia de micro-Raman) e emissividade de elétrons por campo.

2 Detalhes Experimentais

A técnica de pulverização química (*spray*), ver Capítulo I (seção 3.3), foi utilizada para a deposição dos filmes de SnO₂ sobre diferentes substratos, dos quais destacam-se: vidro (Corning glass 7059TM), silício e silício poroso. A solução de pulverização foi feita a partir da diluição de 14 g de tetracloreto de estanho pentahidratado (SnCl₄.5H₂O 98% da Alfa Easa) em 200 ml de álcool etílico (C₂H₅OH da Merck). A solução utilizada é de 1 ml/min a um fluxo de nitrogênio de 7 l/min para uma pressão de 1520 Torr. Esses parâmetros de deposição dos filmes de SnO₂ são os mesmos que foram utilizados com sucesso em diversos trabalhos [3-5].

Existem várias formas de obter filmes de óxido de estanho poroso [19-23]. No entanto, pode-se dividir o processo em duas etapas. A primeira etapa, consiste na obtenção do substrato poroso (matriz porosa) [24-26] e a segunda etapa, é utilizar a matriz porosa para depositar o filme de SnO₂ a partir de uma técnica de deposição. Dessa forma, o filme de óxido de estanho poroso é obtido indiretamente seguindo o perfil da matriz porosa, por exemplo, pelo processo de anodização eletroquímica (ver Capítulo V).

A morfologia da superfície foi analisada por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura utilizando-se, respectivamente, os equipamentos Nanoscope II e o JSM-5900 LV SEM. A espectroscopia de micro-Raman foi realizada à temperatura ambiente, utilizando-se um sistema de microsonda Renishaw, equipado com um microscópio, cujo diâmetro da área focal é de aproximadamente 2 μm de um laser de Argônio (potência de 6 mW) para λ=514,5 nm. A caracterização corrente-tensão de Fowler-Nordheim foi medida e o campo limiar foi determinado pela inclinação da tensão de limiar versus o espaçamento anodo-cátodo para uma densidade de corrente fixa de 500 nA.cm⁻².

3 Resultados e Discussões

As Figuras VI-1 (a, b, c) ilustram as imagens tridimensionais de microscopia de força atômica da superfície do filme de SnO₂ sobre substrato de vidro para diferentes temperaturas.

O processo de nucleação dos filmes de SnO₂ depositados sobre o substrato de vidro depende fortemente da temperatura. É observado nas baixas temperaturas (ver Figura VI-1 (a)), que a nucleação do filme de SnO₂ não é totalmente uniforme e apresenta muitos sítios com tamanho de grão em torno de 200 nm (ver Figura VI-1 (c)). Para as temperaturas mais altas de deposição (ver Figura VI-1 (b)), o filme de SnO₂ pode ser considerado uniforme e com tamanho médio dos grãos de aproximadamente 120 nm.

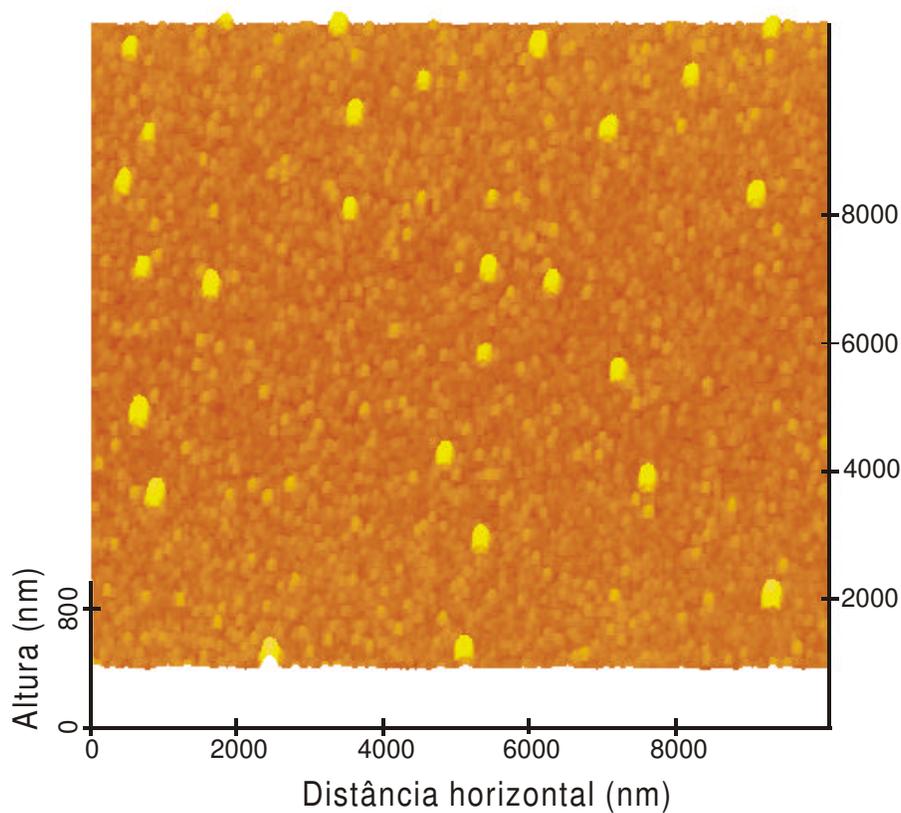


Figura VI-1 (a)

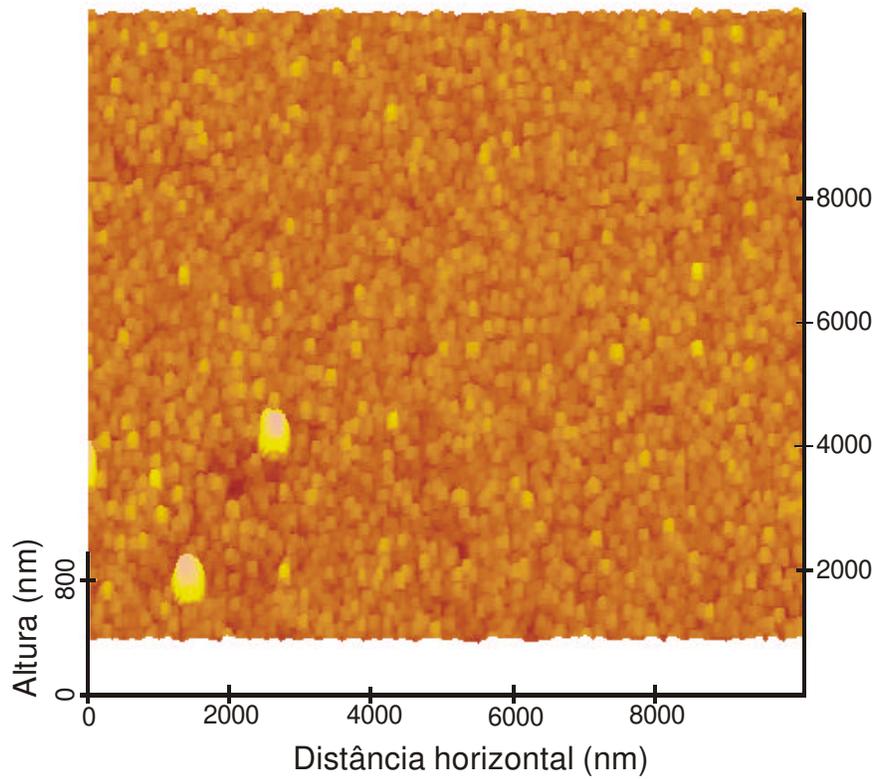


Figura VI-1 (b)

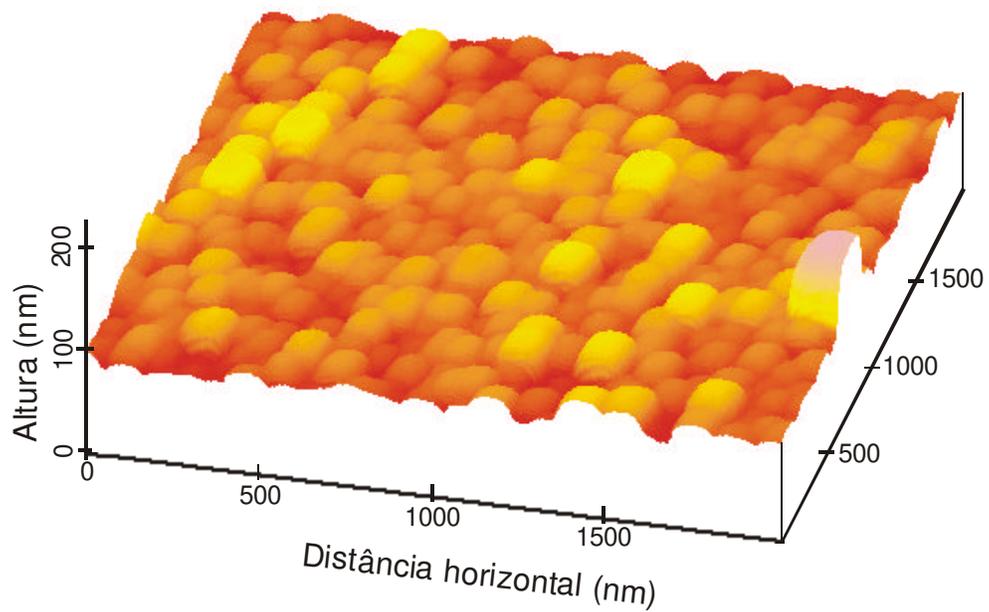


Figura VI-1 (c)

Figura VI-1. Imagens tridimensionais de microscopia de força atômica da superfície típica das amostras de SnO₂ depositadas sobre substrato de vidro a: (a) 523 K, (b) 723 K e (c) 523 K (ampliação da Figura VI-1 (a)).

A Figura VI-2 ilustra o histograma de distribuição estatística da rugosidade das amostras de SnO₂ depositadas no substrato de vidro em diferentes temperaturas.

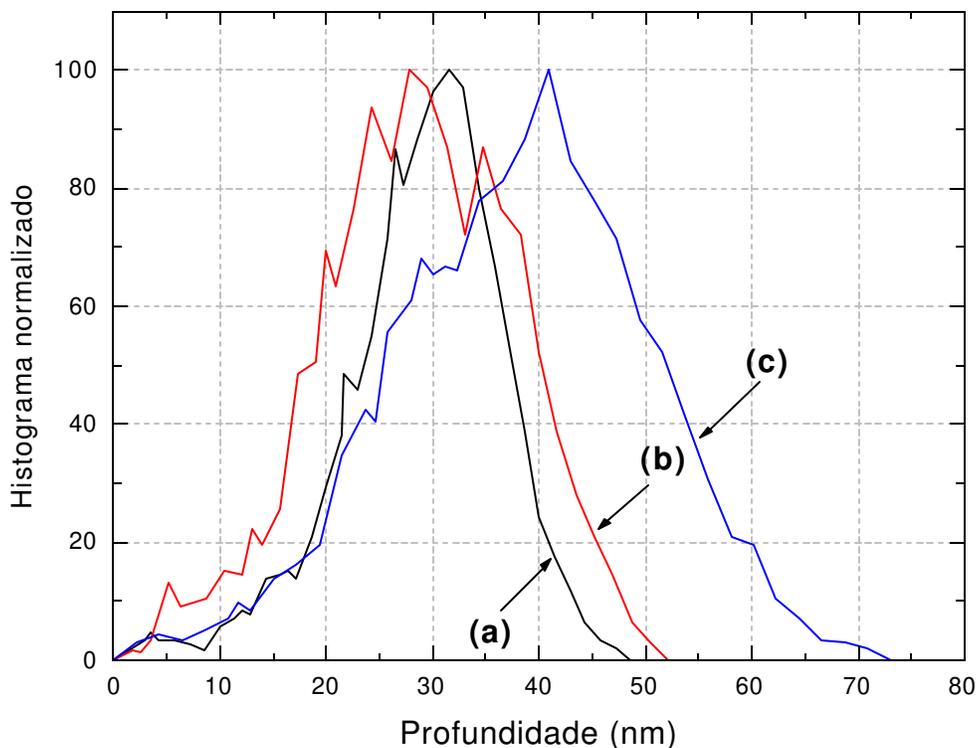


Figura VI-2. Histograma normalizado da distribuição estatística da rugosidade das amostras de SnO₂ depositadas sobre o vidro a: (a) 573 K, (b) 673 K e (c) 723 K.

O histograma normalizado da profundidade dos filmes de SnO₂ depositadas pelo processo de pulverização química indica que elas têm rugosidades semelhantes: 31,5 nm, 27,8 nm e 40,8 nm para as temperaturas de 573 K, 673 K e 723 K, respectivamente. Pode-se constatar que a dispersão da rugosidade é diretamente proporcional a temperatura de deposição, ou seja, a variação da rugosidade do filme de SnO₂ é maior para as temperaturas mais elevadas.

A Figura VI-3 apresenta os espectros de micro-Raman típicos dos filmes de SnO₂ depositados em diferentes temperaturas sobre o substrato de vidro. As curvas (a), (b) e (c) são os espectros dos filmes depositados nas temperaturas de 523 K, 623 K e 723 K, respectivamente.

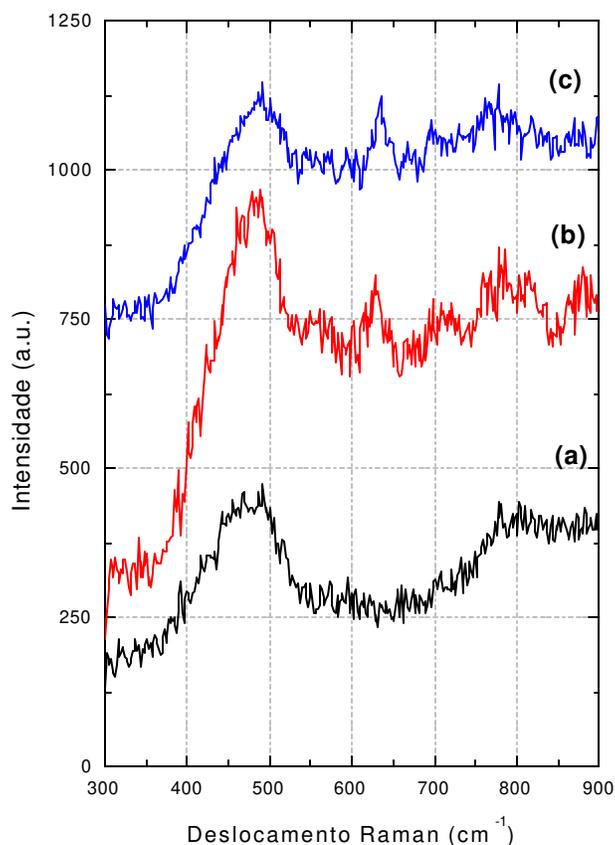


Figura VI-3. Espectros de micro-Raman típicos dos filmes de SnO₂ depositados sobre vidro em diferentes temperaturas: (a) 523K, (b) 623K e (c) 723K.

No caso da deposição a menor temperatura (ver curva (a)), o filme depositado provavelmente é um composto da fase SnO, devido a localização dos picos de micro-Raman em torno de 470 cm⁻¹ e 760 cm⁻¹ [10]. Para as temperaturas de deposição de 623 K e 723 K, respectivamente as curvas (b) e (c), os espectros de deslocamento Raman apresentam três picos, localizados em 470 cm⁻¹, 636 cm⁻¹ e 776 cm⁻¹ que correspondem aos filmes de SnO₂ [10].

As Figuras VI-4 (a, b, c, d) mostram imagens tridimensionais típicas de MFA da superfície do filme de SnO₂ sobre substrato de silício para diferentes temperaturas de deposição. Observa-se que os filmes de SnO₂ depositados sobre substrato de silício apresentam uma forte dependência do tamanho de grão com a temperatura. O tamanho médio dos grãos dos filmes de SnO₂ em função da temperatura de deposição, estão apresentados na Figura VI-5. Para baixas temperaturas (T = 523 K), o tamanho médio dos grãos é aproximadamente 10 nm. No entanto, para temperaturas maiores que 573 K o

tamanho dos grãos dos filmes de SnO₂ é comparável o tamanho dos grãos dos filmes de SnO₂ depositados sobre substrato de vidro, isto é, em torno de 90 a 120 nm.

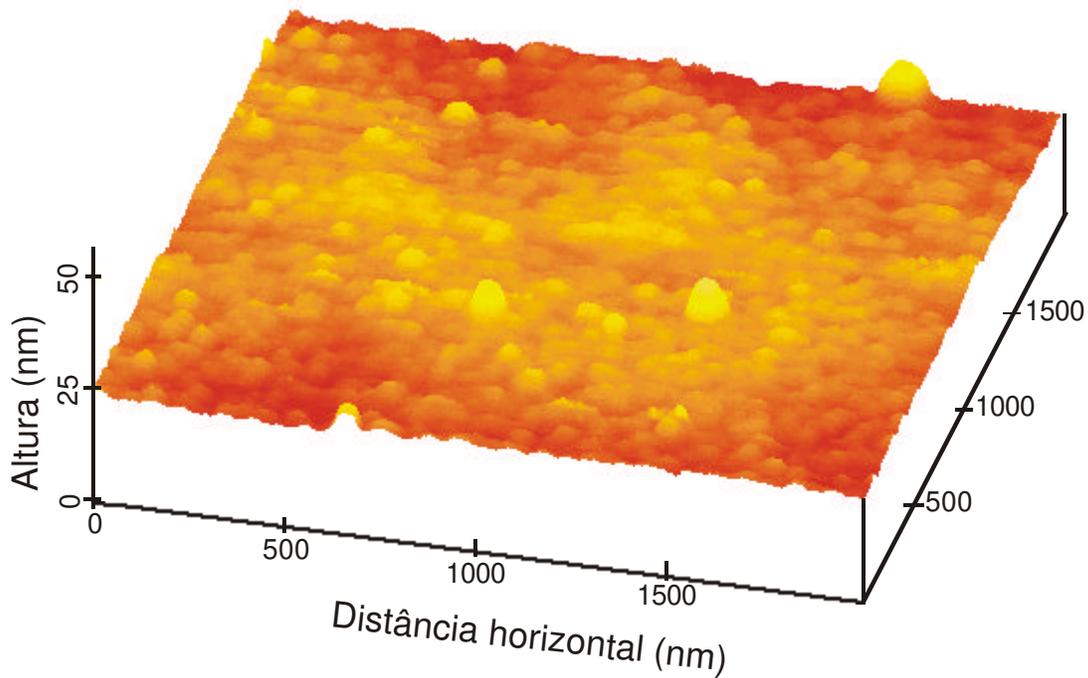


Figura VI-4 (a)

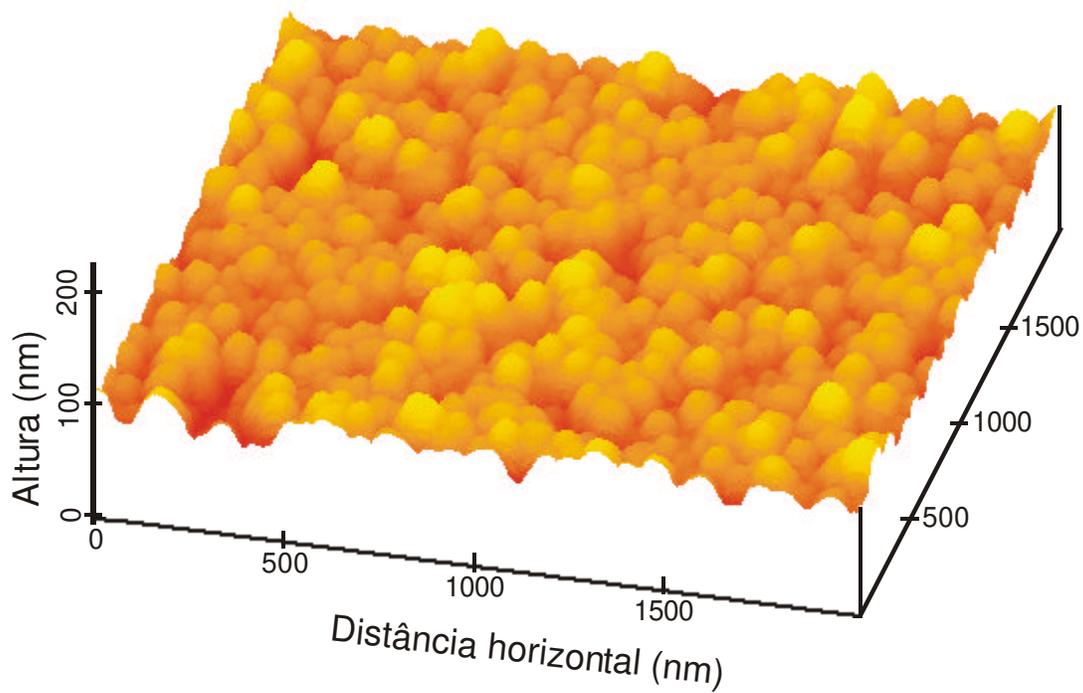


Figura VI-4 (b)

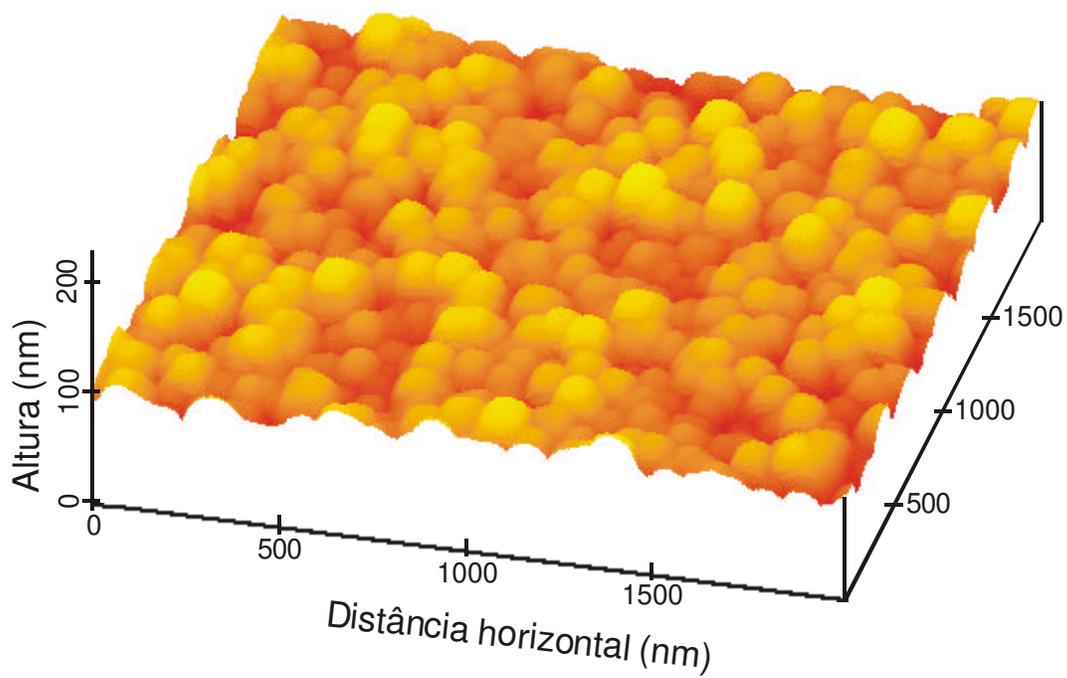


Figura VI-4 (c)

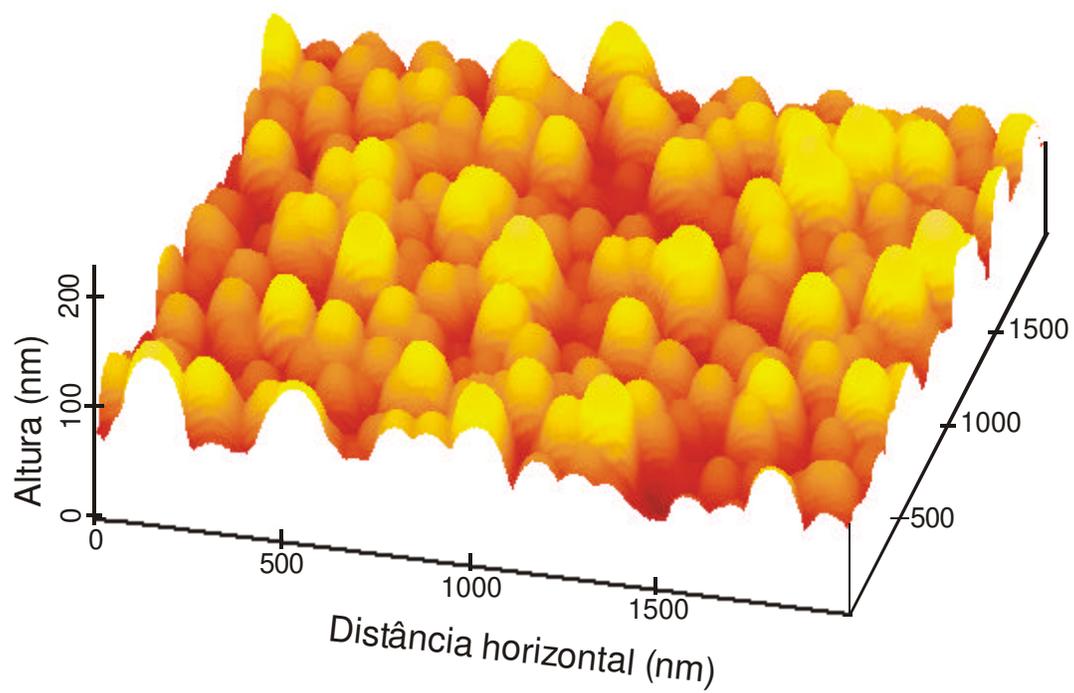


Figura VI-4 (d)

Figura VI-4. Imagens tridimensionais típicas de MFA das amostras de SnO₂ depositadas sobre substrato de silício em diferentes temperaturas: (a) 523 K, (b) 573 K, (c) 623 K e (d) 673 K.

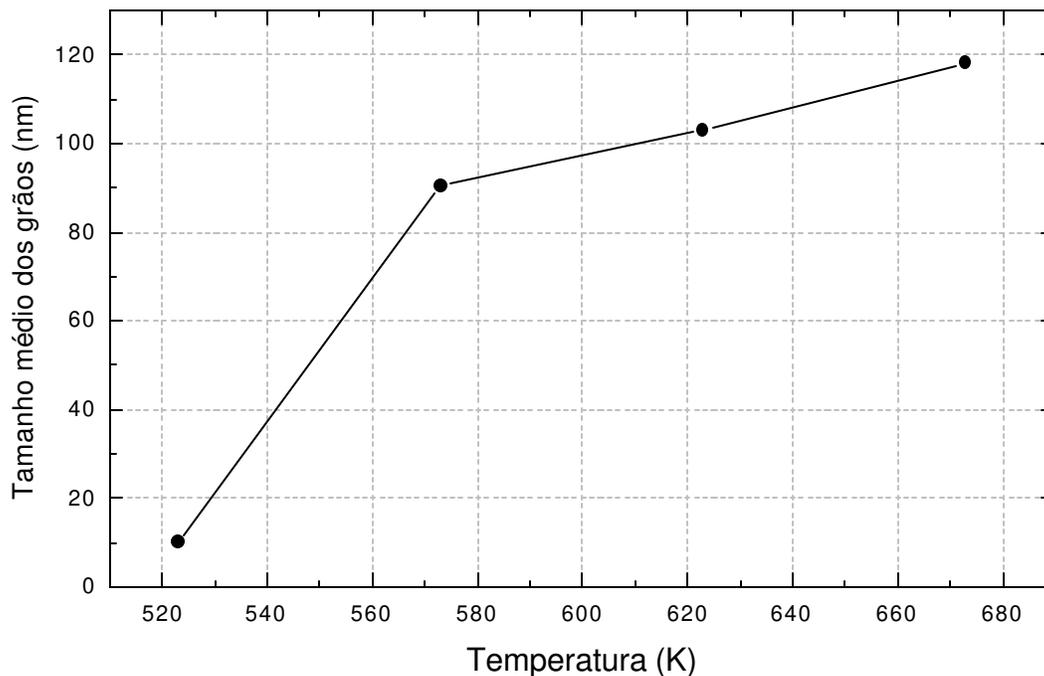


Figura VI-5. Dependência do tamanho dos grãos dos filmes de SnO₂ com a temperatura de deposição.

A Figura VI-6 apresenta os espectros de micro-Raman típicos do substrato de silício (curva a) e dos filmes de SnO₂ depositados sobre silício para diferentes temperaturas (curvas b, c, d). A alta intensidade do pico de deslocamento Raman do silício (em 519 cm⁻¹) ofusca os picos de interesse de SnO₂. Pode-se constatar que os picos localizados em 302 cm⁻¹, 430 cm⁻¹, 620 cm⁻¹ e 824 cm⁻¹, ver Figura VI-6 (curva d), são compostos de SnO₂ depositados sobre o silício. Dentre os picos de deslocamento Raman, o aparecimento do pico em 302 cm⁻¹ provavelmente deve-se a interação estanho/silício ou estanho/óxido de silício, pois esse pico de deslocamento Raman não é associado a nenhum subproduto dos óxidos de estanho.

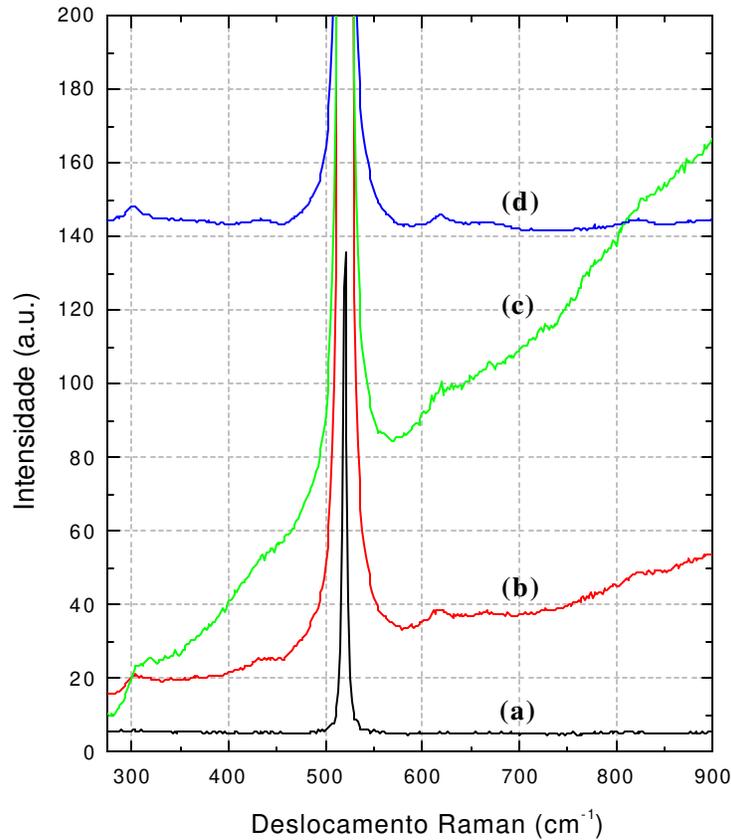


Figura VI-6. Espectros de micro-Raman típicos: (a) substrato de silício e filme de SnO₂ depositadas sobre silício em diferentes temperaturas (b) 523 K, (c) 623 K e (d) 673 K.

O campo limiar foi determinado a partir da regressão linear dos pontos da tensão de limiar versus o espaçamento anodo-cátodo (ver interior da Figura VI-7 (a)). A inclinação da reta determina o campo de limiar dos filmes de SnO₂ depositados sobre silício a diferentes temperaturas. Pode-se constatar que o campo de limiar dos filmes de SnO₂ é inversamente proporcional a temperatura de deposição, ou seja, quanto maior a temperatura de deposição menor é o campo de emissão (ver Figura VI-7 (a)). Essa característica pode ser facilmente explicada observando o tamanho médio dos grãos do filme (ver Figura VI-5). A propriedade de emissão dos filmes de SnO₂ depende fortemente do fator de enriquecimento (β), pois para as temperaturas mais altas (632 K e 673 K) encontram-se os maiores valores de β devido as menores áreas de emissão dos grãos. O diagrama de Fowler-Nordheim (ver Figura VI-7 (b)), apresentam as características típicas dos filmes de SnO₂ depositados sobre o substrato de silício para uma distância fixa de 25 μm . Os valores médios do gradiente de

Fowler-Nordheim são $5,7 \cdot 10^3$ V e $1,8 \cdot 10^4$ V para os filmes depositados a temperatura de 623 K e 523 K, respectivamente, enquanto que os valores médios de interceptação foram $-25,7$ e $-24,6$; respectivamente. Esses resultados indicam que a emissão de elétrons dos filmes de SnO₂ para 623 K ocorre para pontos com maior fator de enriquecimento e com uma menor área de emissão comparada com a amostra que utilizou 523 K como temperatura de deposição [27].

As Figuras VI-8 (a, b, c) mostram imagens tridimensionais típicas de MFA da superfície do filme de SnO₂ sobre substrato de silício poroso para diferentes temperaturas de deposição. O substrato de silício poroso tem poros com tamanho de aproximadamente 1 μm. Essa característica aumenta consideravelmente a área útil de deposição, comparada com os substratos de silício. Pode-se observar que os grãos dos filmes de SnO₂ são mais evidentes para as altas temperaturas.

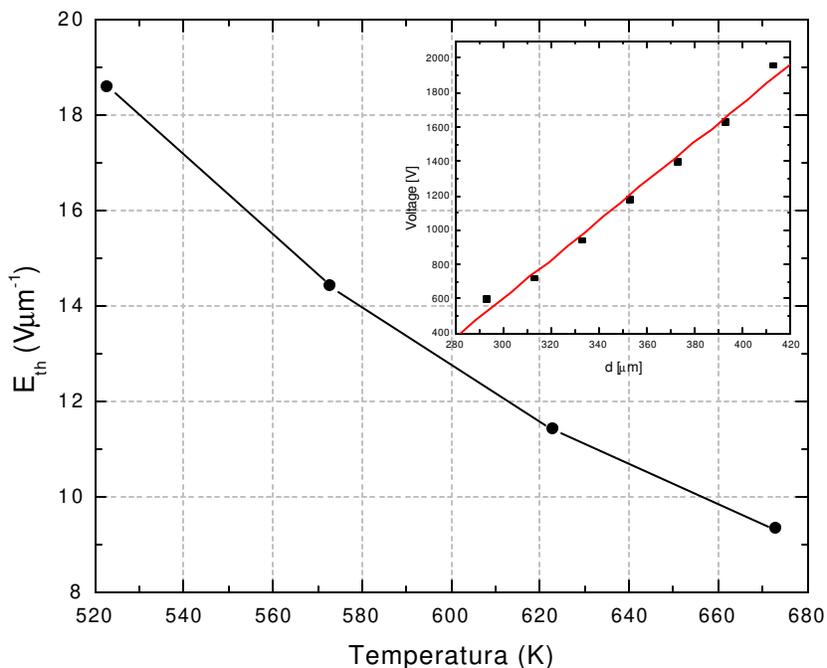


Figura VI-7 (a)

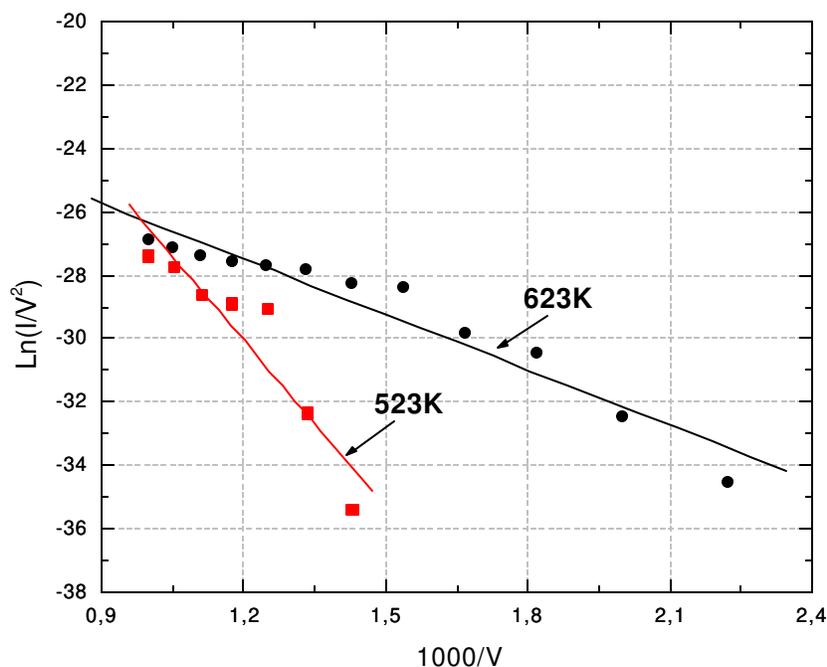


Figura VI-7 (b)

Figura VI-7. Característica de emissão dos filmes de SnO₂ depositados sobre silício para diferentes temperaturas de deposição. (a) dependência do campo de limiar versus a temperatura de deposição e (b) curvas típicas I-V no diagrama de Fowler-Nordheim.

A Figura VI-9 apresenta os espectros de micro-Raman típicos do substrato de silício poroso (curva a) e dos filmes de SnO₂ depositados sobre silício poroso para diferentes temperaturas (curvas b, c, d). A alta intensidade do pico do silício (em 519 cm⁻¹) provavelmente ofusca os picos de deslocamento Ramam do SnO₂. No entanto, é verificado que o mesmo composto de SnO₂ depositados sobre o silício (ver Figura VI-6, curva d) foi depositado sobre o silício poroso (ver Figura VI-9, curva d). Os picos de deslocamento Raman localizados em 302 cm⁻¹, 430 cm⁻¹, 620 cm⁻¹ e 824 cm⁻¹ são, também, encontrados nos filmes depositados sobre o substrato de silício poroso. Pode-se constatar, que o pico Raman localizado em 302 cm⁻¹ é mais evidente, provavelmente, devido a interação estanho/óxido de silício.

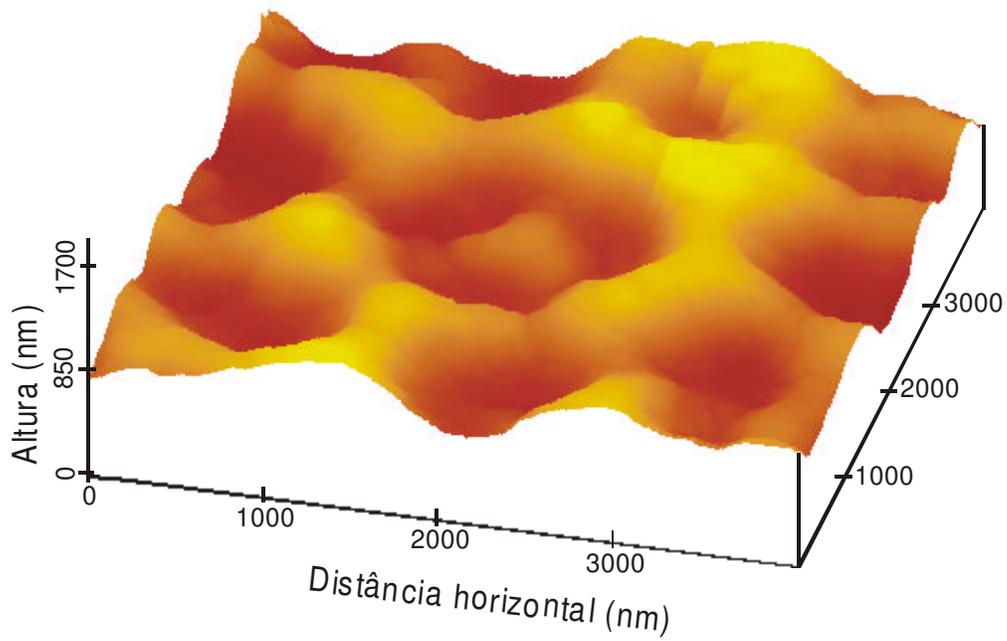


Figura VI-8 (a)

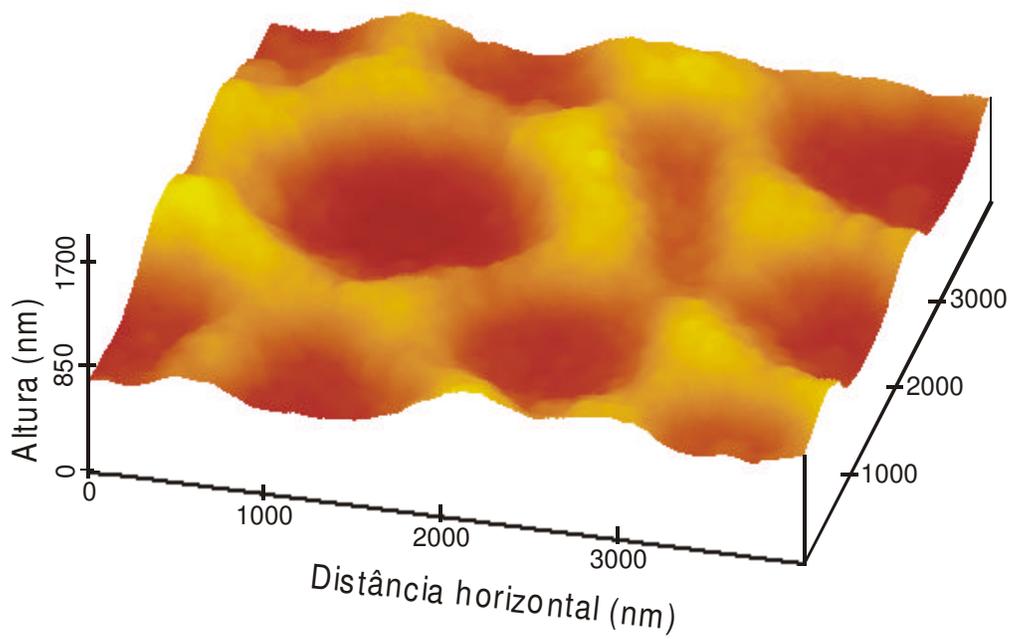


Figura VI-8 (b)

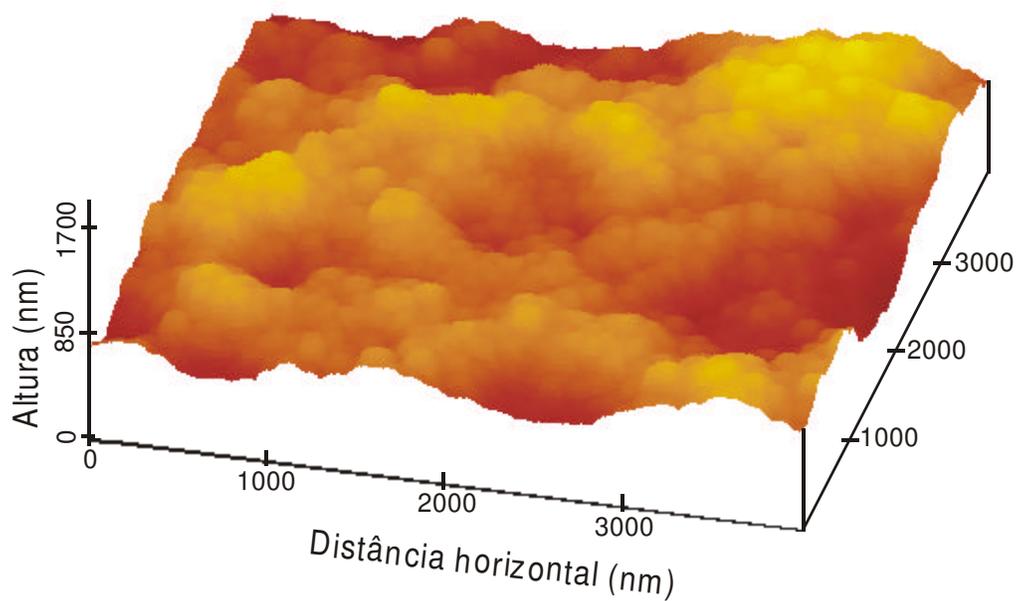


Figura VI-8 (c)

Figura VI-8. Imagens tridimensionais típicas de MFA das amostras de SnO₂ depositadas sobre substrato de silício poroso em temperaturas de: (a) 523 K, (b) 623 K e (c) 723 K.

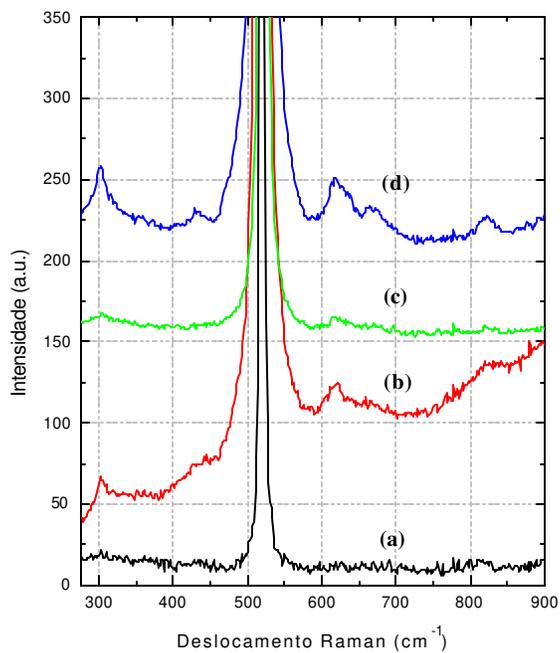


Figura VI-9. Espectros de micro-Raman típicos de: (a) substrato de silício poroso e filme de SnO₂ depositadas sobre silício em temperaturas de (b) 523 K, (c) 623 K e (d) 723 K.

A Figura VI-10 ilustra uma imagem típica de microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme de SnO₂ depositado a 673 K sobre silício poroso.

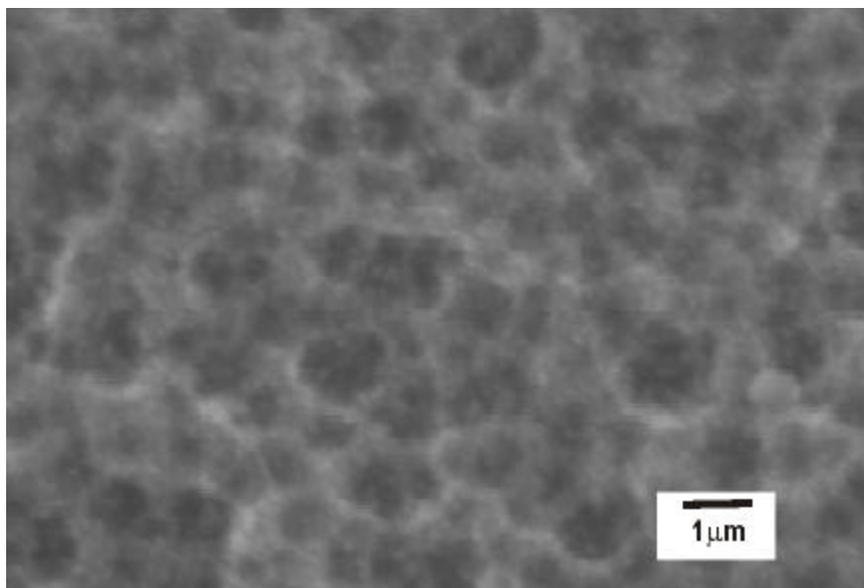


Figura VI-10. Imagem típica de microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme de SnO₂ depositado a 673 K sobre silício poroso.

Pode ser observado que o filme de SnO₂ foi depositado sobre toda a superfície do substrato poroso. A morfologia do filme, aparentemente com formas hexagonais, é definida pela matriz porosa e o tamanho dos poros é aproximadamente de 1 μm. Utilizando a sonda de dispersão de raio X (EDS) do microscópio eletrônico de varredura, a Figura VI-11 apresenta o espectro do filme de SnO₂ depositado a 673 K sobre um substrato de silício poroso.

Pode-se constatar picos de diferentes intensidades na espectroscopia de dispersão de raio X. O pico de maior intensidade, localizado em 1,75 keV, é referente ao silício. Os demais picos são correlacionados com diferentes linhas do estanho, dentre as quais destacam-se: as linhas 1, a1, b2 e b2 localizadas em 3,05 keV, 3,45 keV, 3,68 keV e 3,93 keV, respectivamente. Dessa forma, pode-se definitivamente concluir que o processo de pulverização química é adequado para depositar filmes e/ou compostos de SnO₂ sobre diferentes tipos de substratos e diferentes temperaturas.

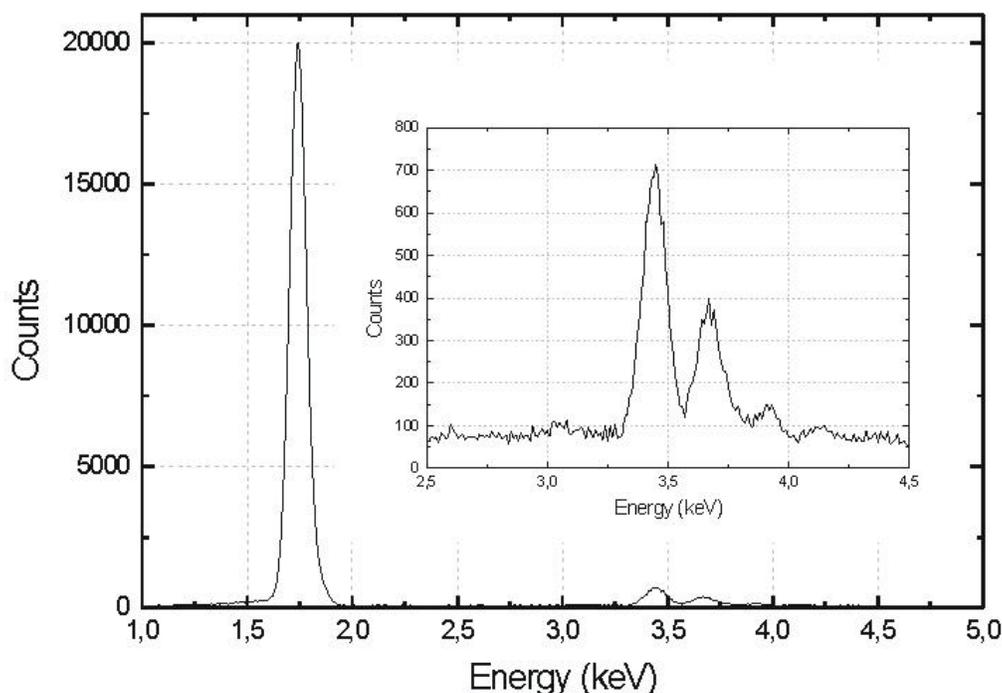


Figura VI-11. Espectro típico da dispersão de raio X (EDS) do filme de SnO₂ depositado sobre silício poroso a temperatura de 673 K.

4 Conclusões

Os filmes de SnO₂ foram depositados sobre diferentes substratos (vidro, silício e silício poroso) sobre substratos a diferentes temperaturas. As propriedades físico-químicas destes filmes foram analisadas. Destaca-se o aparecimento de um pico no deslocamento Raman localizado em 302 cm⁻¹ para os filmes de SnO₂ depositados sobre os substratos de silício e silício poroso. Concluimos que essa característica é devido a interação estanho/silício ou subprodutos da combinação destes dois materiais.

Verificamos que a propriedade de emissão de elétrons dos filmes de SnO₂ depositados sobre substrato de silício apresenta o campo de limiar de emissão inversamente proporcional a temperatura de deposição. O campo é aproximadamente reduzido a metade do valor (passa de 18,3 Vμm⁻¹ para 9,3 Vμm⁻¹) enquanto que a temperatura de deposição aumenta 150 K (passando de 523 K para 673 K). Os filmes de SnO₂ podem ter suas propriedades de emissão otimizadas para altas temperaturas de deposição dos filmes.

Os filmes de SnO₂ são muito utilizados na construção de sensores de gás. Demostramos que o substrato de silício poroso, com tamanho de poros suficientemente grandes (da ordem de micrometros), é totalmente coberto pelo filme de SnO₂. Neste caso, é evidente o aumento da área útil de detecção dos filmes de SnO₂ quando é utilizado o substrato de silício poroso comparado com os filmes depositados sobre substratos planos. Dessa forma, demonstrou-se que é possível obter um sensor de gás com filmes de SnO₂ poroso utilizando a técnica de anodização para o silício e a técnica de pulverização química para o depósito de dióxido de estanho.

5 Referências

- [1] G. Sanon, R. Rup, A. Massing; *Thin Solid Films*, **190** (1990) 287.
- [2] L. Bruno, C. Pijolat, R. Lalauze; *Sensors and Actuators B*, **18-19** (1994) 195.
- [3] F.C. Marques; *IEEE Transactions on Electron Devices* **45** (1998) 1619.
- [4] Z.M. Jarzebski and J.P. Marton; *Journal of the Electrochemical Society* **123** (1976) 199.
- [5] Z.M. Jarzebski and J.P. Marton; *Journal of the Electrochemical Society* **123** (1976) 333.
- [6] H.L. Hartnegel, A.L. Dawar, A.K. Jain and C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*, Paston Press Ltd, (1995).
- [7] C. Cobianu, C. Savaniu, P. Siciliano, S. Capone, M. Utriainen And L. Niinisto; *Sensors and Actuators B: Chemical*, **77** (2001) 496.
- [8] V. Baranauskas, T.E.A. Santos, M.A. Schreiner, Z. Jingguo, A.P. Mammana and C.I. Z. Mammana, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **85** (2002) 90.
- [9] J. Zuo, C. Xu, X. Liu, C. Wang, C. Wang, Y. Hu and Y. Qian; *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 1835.
- [10] B.X. Huang, P. Tornatore and Y.-S. Li; *Electrochimica Acta* **46** (2001) 671.
- [11] C. Cané, I. Gràcia, A. Götz, L. Fonseca, E. Lora-Tamayo, M. C. Horrillo, I. Sayago, J. I. Robla, J. Rodrigo and J. Gutiérrez; *Sensors and Actuators B: Chemical*, **65** (2000) 244.
- [12] M. C. Horrillo, I. Sayago, L. Arés, J. Rodrigo, J. Gutiérrez, A. Götz, I. Gràcia, L. Fonseca, C. Cané and E. Lora-Tamayo; *Sensors and Actuators B: Chemical*, **58** (1999) 325.

- [13] E. Comini, A. Cristalli, G. Faglia and G. Sberveglieri, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **65** (2000) 260.
- [14] G. Zhang and M. Liu; *Sensors and Actuators B: Chemical*, **69** (2000) 144.
- [15] Q.I. Pan, J. Xu, X. Dong and J. Zhang; *Sensors and Actuators B: Chemical*, **66** (2000) 237.
- [16] V. Brinzari, G. Korotcenkov and V. Golovanov; *Thin Solid Films* **391** (2001) 167.
- [17] E. R. Leite, J. W. Gomes, M. M. Oliveira, E. H. Lee, E. Longo, J. A. Varela, C. A. Paskocimas, T. M. Boschi, F. Lanciotti Jr., P. S. Pizani and P. C. Soares Jr; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2** (2002) 125.
- [18] Z. R. Dai, Z. W. Pan and Z. L. Wang; *Solid State Communications* **118** (2001) 351.
- [19] W.-Y. Chung, T.-H. Kim, Y.-H. Hong and D.-D. Lee; *Sensors and Actuators B: Chemical*, **25** (1995) 482.
- [20] Z. Jin, H.-J. Zhou, Z.-L. Jin, R.F. Savinell and C.-C. Liu; *Sensors and Actuators B: Chemical*, **52** (1998) 188.
- [21] A.F. Craievich, C. V. Santilli and S. H. Pulcinelli; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **97** (1995) 78.
- [22] H. Fukuda, K. Kasama and S. Nomura; *Sensors and Actuators B: Chemical* **64** (2000) 163.
- [23] B. Kamp, R. Merkle, J. Maier; *Sensors and Actuators B* **77** (2001) 534.
- [24] D.C. Chang; Tese de doutorado, FEEC/UNICAMP, (1999).
- [25] A.F. Beloto, M. Ueda, E. Abramof, J.R. Senna, M.D. Da Silva, C. Kuranaga, H. Reuther, S. Ferreira Da Silva and I. Pepe; *Surface and Coatings Technology* **156** (2002) 267.
- [26] V. Baranauskas, M.C. Tosin, A.C. Peterlevitz, H.J. Ceragioli and S.F. Durrant; *Thin Solid Films* **377/378** (2000) 315.
- [27] E.C. Boswell, M. Huang, G.D.W. Smith and P.R. Wilshaw; *J. Vac. Sci. Technol B* **14** (1996) 1895.

Capítulo VII

Considerações Finais

Neste trabalho desenvolveu-se um estudo detalhado de três tipos de filmes porosos, a saber: filmes porosos de carbono (pirólise térmica do álcool polivinílico e do álcool polietilenoglicol e deposição química a partir da fase vapor de materiais nanoestruturados do tipo diamantífero), matrizes porosas de silício (anodização eletroquímica do silício) e filmes de SnO₂ poroso (pulverização química).

A pirólise térmica dos álcoois polivinílico e polietilenoglicol mostraram que os novos filmes de carbono poroso podem ser úteis para aplicações em optoeletrônica, devido a forte luminescência a temperatura ambiente. Para os filmes de álcool polivinílico pirolisados foi observado que é possível otimizar simultaneamente as propriedades ópticas e mecânicas, tal que sejam obtidos filmes altamente luminescentes com propriedades de dureza típicas de filmes poliméricos. No caso dos filmes de polietilenoglicol foi constatado que as propriedades ópticas (luminescência e energia da banda proibida) são fortemente dependentes da temperatura de pirólise, também foi verificado que é possível otimizar ao mesmo tempo a luminescência e energia da banda proibida, ou seja, maior luminescência dos filmes a temperatura ambiente com menor energia da banda proibida.

O crescimento de materiais carbônicos do tipo diamantífero nanoestruturados foi realizado pelo processo de deposição química a partir da fase vapor (CVD) utilizando concentrações elevadas de argônio (95 % - 65 %) como diluente da fonte de carbono. Os filmes nanoestruturados depositados com argônio apresentam uma dependência direta entre a concentração de argônio e o campo limiar de emissão de elétrons. De modo geral, as amostras apresentam uma boa emissão de elétrons ($9,4 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ - $5,9 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$) e uma estrutura morfológica bastante interessante de dimensões nanométricas. A propriedade de emissão destes filmes pode ser otimizada a partir dos parâmetros de deposição, tais como: concentração dos gases, temperatura do substrato, pressão interna do reator, entre outros.

Os filmes de SnO₂ foram depositados sobre diferentes tipos de substratos (vidro, silício e silício poroso) utilizando a técnica de pulverização química. A espectroscopia Raman detectou a presença de óxido de estanho independentemente do tipo de substrato. É observado que os filmes de SnO₂ depositados sobre o substrato de vidro e silício apresentam uma porosidade natural com tamanho de grãos na ordem de 100nm. No caso do substrato de silício poroso (com formas hexagonais e tamanho de poros de ~1μm), o filme depositado cobriu totalmente a matriz porosa sem modificar o tamanho dos grãos de SnO₂. Dessa forma, os filmes de SnO₂ sobre substratos porosos apresentam uma maior área útil que podem resultar em sensores muito mais eficientes, confiáveis e compactos.

A otimização dos sensores e/ou dispositivos eletrônicos é necessária devido as novas expectativas do mercado consumidor. Dessa forma, as propriedades dos filmes porosos apresentados neste trabalho devem motivação para que no futuro próximo possam ser utilizados novos materiais na fabricação de sensores e/ou dispositivos.

De modo geral, espera-se estas considerações finais sirvam de estímulo para que outros pesquisadores se dediquem aos novos filmes porosos para aplicação na área de sensores. Finalmente, não poderia deixar de agradecer aos vários professores, pesquisadores, estudantes e amigos do Laboratório de Semicondutor, Instrumentos e Fotônica da FEEC/UNICAMP que me auxiliaram neste trabalho.