



Síntese e caracterização do silício poroso e de novos revestimentos luminescentes

Marcelo Carvalho Tosin

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
Co-orientador: Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ademércio Antonio Paccola

Prof. Dr. Steven Frederick Durrant

Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch

Prof. Dr. Luiz Carlos Kretly

Prof. Dr. Vitor Baranauskas

Handwritten signatures in blue ink on a set of horizontal dotted lines. The signatures are: "Ademercio Paccola", "S.F. Durrant", "Peter Jürgen Tatsch", and "Luiz Carlos Kretly".

.....

.

.....

.

Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação
Universidade Estadual de Campinas
Fevereiro de 2001

Conteúdo

Dedicatória	iv
Agradecimentos	v
Resumo	vi
Capítulo I Síntese e caracterização do silício poroso e de novos revestimentos luminescentes	1
1. Silício poroso - uma visão global	1
2. O silício poroso e a optoeletrônica	3
3. A origem da luminescência no silício poroso	5
4. Síntese da tese	7
5. Organização da tese	8
6. Referências	9
Capítulo II Materiais e métodos	13
1. Introdução	13
2. Deposição de filmes de álcool polivinílico sobre silício e silício poroso	14
2.1. Preparação dos substratos de silício	14
2.2. O processo de anodização para produção do silício poroso	15
2.3. Preparação do silício poroso pelo processo de anodização	16
2.4. Processo de revestimento com álcool polivinílico	17
2.5. Pirólise dos filmes de álcool polivinílico	17
2.6. Caracterização	17
3. Silício poroso produzido por processo eletroquímico assistido por laser e suas propriedades estruturais e fotoluminescentes	19

3.1.	Preparação do silício	19
3.2.	O processo eletroquímico assistido por laser	19
3.3.	Preparação das amostras de silício poroso	21
3.4.	Caracterização	21
4.	Deposição de filmes de diamante sobre silício poroso produzido pelo processo eletroquímico assistido por laser	21
4.1.	Preparação dos substratos de silício poroso	21
4.2.	Crescimento de filmes de diamante por processo CVD assistido por filamento quente	22
4.3.	Deposição do diamante sobre o silício poroso	25
4.4.	Caracterização	26
5.	Técnicas de caracterização empregadas	26
5.1.	Espectroscopia Raman e de fotoluminescência com alta resolução espacial	26
5.2.	Microscopia de força atômica	29
5.3.	Microscopia eletrônica de varredura	30
5.4.	Micro análise por sonda eletrônica	32
6.	Referências	33

Capítulo III	Deposição de filmes de álcool polivinílico sobre silício e silício poroso	36
1.	Introdução	36
2.	Procedimento experimental	37
2.1.	Preparação do silício poroso	37
2.2.	O processo de revestimento	38
2.3.	Análise morfológica	38
2.4.	A análise Raman e de fotoluminescência	39
3.	Resultados e discussão	39
4.	Conclusões	56
5.	Referências	57

Capítulo IV	Silício poroso produzido por processo eletroquímico assistido por laser e suas propriedades estruturais e fotoluminescentes	59
1.	Introdução	59
2.	Detalhes experimentais	60
3.	Resultados e discussão	61
4.	Conclusões	74
5.	Referências	75
Capítulo V	Deposição de filmes de diamante sobre silício poroso produzido pelo processo eletroquímico assistido por laser	77
1.	Introdução	77
2.	Detalhes experimentais	78
3.	Resultados e discussão	79
4.	Conclusões	86
5.	Referências	87
Capítulo VI	Considerações finais	89
1.	Introdução	89
2.	Deposição e pirólise de filmes de álcool polivinílico sobre silício e silício poroso - Estudo de suas propriedades fotoluminescentes	89
3.	Síntese e caracterização do silício poroso obtido por processo eletroquímico assistido por laser	91
4.	Crescimento de filmes de diamante sobre silício poroso obtido por processo eletroquímico assistido por laser	93
5.	Referências	93

Dedicatória

À minha amada esposa Ana, sem a qual este trabalho não seria possível, e aos meus queridos filhos Bruna e Pedro, fontes de nossa inspiração.

Agradecimentos

Aos caros colegas Li Bin Bin, Helder Ceragioli, Zao Jingguo e Pedro Miguel Raggio Santos, pela amizade e companheirismo.

Ao meu orientador Prof Dr Vitor Baranauskas.

Ao meu co-orientador Dr Alfredo Carlos Peterlevitz.

À minha família.

Ao pessoal do Laboratório Associado de Sensores do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS-INPE), em especial ao Dr Vladimir Jesus Trava-Airoldi e Dr Evaldo José Corat, pelo incentivo e principalmente pela utilização do espectrômetro Raman e de fotoluminescência.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LME-LNLS), pela utilização do microscópio de varredura eletrônica

Ao Centro de Defesa Sanitária Vegetal da Coordenadoria de Defesa Agrapecuária (CDSV-CDA) pela utilização de sua estrutura computacional.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pelo fomento.

A todos aqueles que contribuíram para com este trabalho.

Capítulo I

Síntese e caracterização do silício poroso e de novos revestimentos luminescentes

1. Silício poroso - uma visão global

O silício poroso foi obtido pela primeira vez na década de 50, através da corrosão anódica do silício cristalino [1]. No entanto, somente no início dos anos 90, a propriedade emissora de luz do silício poroso foi descoberta [2], estimulando o interesse da comunidade científica e da indústria eletrônica para este material. Sua estrutura nanoscópica, suas propriedades emissoras de luz e sua facilidade de confecção e manuseio, estimularam o interesse por este material devido ao seu potencial de aplicação em diversas áreas. A Tabela 1 relaciona algumas propriedades do silício poroso com suas aplicações e as áreas de atuação científica.

A grande maioria das aplicações do silício poroso baseiam-se nas propriedades ópticas deste material. Entretanto, algumas questões básicas relativas ao silício poroso ainda não foram completamente elucidadas, como por exemplo os mecanismos que regem a emissão de luz neste material. Foram propostos vários modelos para explicar a luminescência: o modelo de confinamento quântico [2], o modelo de estados de superfície intrínsecos do silício [17] e o modelo baseado em centros de luminescência, onde estruturas formadas durante a corrosão do silício poderiam ser responsáveis pela luminescência neste material. Estas estruturas são: o siloxeno [18], complexos SiH_x [19], polisilanas [20], defeitos relacionados ao oxigênio [21] ou oxihidretos baseados em

silanonas [22]. Também foram propostos modelos baseados na combinação do confinamento quântico e dos centros de luminescência [23,24].

Tabela 1. Silício poroso como material multidisciplinar.

Área científica	Propriedade	Exemplo de aplicação	Referência
Optoeletrônica	Emissão de luz	Displays	[3]
Química analítica	Porosidade	Sensores	[4]
Óptica	Índice de refração ajustável	Filtros ópticos	[5]
Ultrassom	Baixa condutividade térmica	Transdutores	[6]
Ciência da superfície	Enorme área superficial	Catalista	[7]
Microbiologia	Biocompatibilidade	Bioreator	[8]
Conversão de energia	Baixa refletividade	Células solares	[9]
Astrofísica	Abundância cósmica	“Cromóforo” de pó	[10]
Microengenharia	Implantação de padrões litográficos	Microsistemas	[11]
Ciência nuclear	Conversão para o óxido	Blindagem radioativa em circuitos	[12]
Eletrônica	Propriedade dielétricas	Circuitos para microondas	[13]
Processamento de sinais	Processos dinâmicos	Controle de processos	[14]
Medicina	Resorbabilidade	Controle da injeção de drogas	[15]
Educação	Necessidade de poucos recursos laboratoriais. Facilidade no preparo.	Experiências para a introdução à nanotecnologia	[16]

Ainda que a origem da luminescência no silício seja um tópico controverso, é usualmente aceito que a estrutura da superfície e a composição do silício nanoscópico são os principais mecanismos, influenciando as propriedades fotoluminescentes no silício poroso (SP). Assim, uma variedade de métodos de tratamentos pós-síntese do SP, incluindo a oxidação térmica, a oxidação química, modificações na superfície, entre outras, tem sido utilizados na tentativa de estabilizar ou modificar as propriedades luminescentes do SP [25,26].

O silício poroso, por ser composto por estruturas nanoscópicas, é um material muito frágil. Além disso, certas propriedades deste material podem se degradar com o tempo, especialmente se exposto em condições adversas, tais como: altas temperaturas, gases ou solventes reativos, entre outros. Mesmo somente a exposição do silício poroso em atmosfera ambiente pode degradar suas propriedades luminescentes. Dependendo das aplicações, usualmente são depositados sobre este material revestimentos protetores, a fim de evitar a degradação de suas propriedades.

O processo mais usual para a obtenção do silício poroso é o processo de anodização eletroquímica do silício em solução de ácido fluorídrico. Usualmente, é utilizada uma fonte de corrente para excitar o sistema. Entretanto, também pode ser utilizada, com certas vantagens, uma fonte de luz para a excitação. Neste caso o sistema depende das lacunas geradas no semiconductor para produzir as principais reações de formação do silício poroso [27]. Como vantagem, é possível a confecção de estruturas de silício poroso em áreas selecionadas, como nos processos litográficos convencionais. Com este processo é possível alcançar resoluções submicrométricas utilizando fontes de luz coerente (laser). Este processo pode ser facilmente adaptado para a produção em larga escala.

2. O silício poroso e a optoeletrônica

O silício tem sido a matéria prima principal da microeletrônica por várias décadas. Os modelos físicos que descrevem o comportamento dos dispositivos baseados neste material, em conjunto com os processos de fabricação, tem sido significativamente

desenvolvidos e refinados. No entanto, o silício cristalino parece ser inviável para aplicações na optoeletrônica. Sua banda proibida indireta não permite a recombinação de elétrons e lacunas com energias abaixo de 3,3 eV sem a participação de fonons. Compostos do grupo III-V, tais como GaAs e InP, tem sido extensivamente utilizados devido a sua banda proibida direta. Entretanto, a utilização destes materiais conjuntamente com dispositivos baseados no silício leva a problemas relacionados com o crescimento heteroepitaxial destas estruturas sobre o silício. Também existe uma incompatibilidade entre os processos de produção VLSI do silício e os processos de produção destes materiais.

Atualmente, a computação digital é realizada eletronicamente em circuitos integrados baseados no silício, enquanto a comunicação digital é realizada opticamente em finíssimas fibras de sílica. Contudo, a interconexão destas tecnologias é ainda muito cara e complexa, deixando aberto um campo extenso para a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais fotônicos que se enquadrem nas características descritas acima [28].

Se houvesse um meio de quebrar física ou quimicamente a simetria do tipo diamante da rede cristalina do silício, de tal forma que este material pudesse ser utilizado como dispositivo eletro-óptico, então dispositivos de comunicação poderiam ser crescidos sobre “chips” de computador baseados no silício. Existem esforços no sentido de superar as limitações do silício impostas pela simetria tipo diamante, tais como a introdução de defeitos pontuais, como centros de recombinação radioativos, a produção de pequenos cristais com diâmetros entre 2 e 5 nm, de tal forma que um significativo confinamento quântico possa ser gerado, e a fabricação de super redes de Si/Ge tensionados [28,29].

Com o desenvolvimento de sofisticadas técnicas de crescimento, tais como a epitaxia por feixe molecular e a deposição de vapor químico metalorgânico, foi possível crescer diversos tipos de estruturas semicondutoras em escala nanométrica, de tal forma a se obter o confinamento quântico. Devido a suas reduzidas dimensões, estas estruturas podem ser classificadas como pontuais (estruturas *quasi* adimensionais também chamadas de pontos quânticos [30-33]), unidimensionais ou fios quânticos [30-34] e

bidimensionais (poços quânticos e super-redes) [30,33]. Em 1970, foi proposta a idéia da super rede, onde camadas de material semiconductor da ordem de 2 a 5 nanômetros de espessura seriam intercaladas [33]. Os efeitos do confinamento quântico em certas estruturas de semicondutores são bastante conhecidas e tem sido profundamente estudadas, tais quais as super redes de GaAs/AlAs, onde um dos principais efeitos do confinamento é o alargamento da banda proibida (“band gap”) do semiconductor [33].

3. A origem da luminescência no silício poroso

Em 1990 foi observado que estruturas colunares de silício fabricadas por processo eletroquímico, conhecido atualmente por silício poroso, possuíam grande luminescência no visível [2]. Este processo, aparentemente, forma fios quânticos autosustentados da ordem de 2 nanômetros de espessura, tendo sua enorme luminescência explicada como resultante de efeitos de confinamento quântico [35]. Esta conclusão sobre a luminescência do silício poroso tem sido apoiada por diversos pesquisadores [36-46]. Modelos teóricos combinados com diversas técnicas espectroscópicas tem sido utilizados para buscar dar suporte a esta idéia [34,47-49]. Contudo, este tópico ainda gera muita controvérsia, pois existem outras hipóteses sobre a origem da luminescência.

Existem vários resultados experimentais que não são consistentes com o conceito do confinamento quântico. Dentre estes, os de maior relevância são:

- i. Material luminescente similar também pode ser obtido pela corrosão anódica do silício amorfo ao invés do cristalino [50].
- ii. A luminescência química observada em amostras de silício poroso produzidas por corrosão química e também por corrosão anódica [51,52].
- iii. A influência de bases de Brownsted ou Lewis nas propriedades luminescentes do silício poroso [53,54].
- iv. Baixo decaimento da fotoluminescência após excitação pulsada, a qual é várias ordens de magnitude menor que no silício cristalino [55,56].

- v. Desvio para baixas energias do espectro de fotoluminescência quando as amostras são tratadas quimicamente [55].
- vi. Uma pequena fração de estruturas cristalinas com dimensões menores entre 2 e 3 nanômetros foram detectadas no silício poroso por microscopia eletrônica, comparada a sua grande eficiência luminescente (até 10 % a baixas temperaturas) [35,57].
- vii. As análises Raman não possuem uma clara correlação com os espectros de fotoluminescência se explicadas à luz do confinamento quântico [29,58].
- viii. Amostras de silício poroso mantém a luminescência mesmo quando submetidas a uma mudança para uma fase metálica devido à exposição a altas pressões [59-61].

Tais fatos indicam que a luminescência pode não estar associada unicamente a estrutura da camada porosa, a qual é formada durante todos os procedimentos de corrosão anódica do silício. A luminescência pode estar ligada a substâncias produzidas durante a corrosão, de tal forma que estas substâncias permaneceriam “embebidas” dentro da camada porosa. Diversos trabalhos sugerem que a origem da luminescência pode estar ligada a substâncias químicas, tais como: “clusters” de Si conectados a pontes de polisilana, espécies SiH_x [62] e siloxeno e seus derivados [29,55,63]. O siloxeno e seus derivados são conhecidos desde 1863 pelo seu comportamento luminescente. Até agora o siloxeno tem sido o único composto de silício que apresenta forte luminescência na temperatura ambiente [29,55,64-66].

Outro modelo sobre a origem da luminescência é uma combinação do modelo puramente químico com o confinamento quântico gerado pelos nanopilares. Na realidade os fios ou pilares autosustentados formados durante a corrosão anódica não possuem diâmetro constante, mas sim regiões relativamente periódicas ao longo de seu comprimento onde há um afinamento no diâmetro dos pilares. Nestas regiões, onde as dimensões (largura do pilar) são comparáveis aos comprimentos de onda eletrônicos, os portadores de carga interagem com a superfície das estruturas de silício. Assim, nesta

superfície, os portadores podem ser aprisionados e permanecem esperando por outro portador para se recombinar opticamente. A presença de moléculas específicas na superfície também possuem um papel relevante neste modelo, contribuindo para a emissão de luz [67,68].

Também foi proposto um modelo baseado nos estados de superfície intrínsecos do silício [17].

4. Síntese da tese

Este trabalho descreve o estudo dos revestimentos de carbono a partir da pirólise do álcool polivinílico sobre o silício poroso obtido por processo eletroquímico convencional. O álcool polivinílico foi empregado por ser um material de fácil obtenção, manuseio e atóxico. Entretanto, a pirólise das amostras revelou uma intensa luminescência proveniente deste material. Com isso foi possível estudar a interação do álcool polivinílico pirolisado com a estrutura do silício poroso. Foi observado um aumento na intensidade da luminescência destas amostras comparativamente com a luminescência dos filmes de álcool polivinílico pirolisados sobre silício cristalino. São mostrados indícios que este fenômeno está relacionado com a interação das estruturas ou radicais luminescentes do álcool polivinílico com a estrutura do silício poroso. Filmes de álcool polivinílico pirolisado possuem também um grande potencial de aplicações na optoeletrônica devido a alta intensidade de luminescência apresentada. Estes resultados mostram uma nova fronteira no estudo destes materiais. A confirmação dos resultados obtidos sobre a interação do silício poroso com o álcool polivinílico pirolisado poderia explicar a origem da luminescência no silício poroso. O álcool polivinílico pirolisado pode vir a ser o material capaz de interconectar a eletrônica baseada no silício e a optoeletrônica. No entanto, são necessários estudos mais profundos sobre este material para caracterizar suas propriedades.

Também foram estudadas as propriedades luminescentes do silício poroso obtido pelo processo eletroquímico assistido por laser.

Filmes de diamante crescidos pela técnica de deposição de vapor químico assistido por filamento quente, foram depositados sobre amostras do silício poroso obtidas com o auxílio de um laser de HeNe. São apresentados resultados preliminares das propriedades luminescentes destas amostras.

As amostras produzidas foram caracterizadas quanto a sua composição química pela espectroscopia Raman com alta resolução espacial e pela análise por microsonda eletrônica. Também foram realizados espectros de fotoluminescência das amostras. Quanto a sua morfologia, as amostras foram caracterizadas pelas microscopias óptica, de força atômica e de feixe de elétrons.

5. Organização da tese

Esta tese é dividida em seis Capítulos. No Capítulo I é apresentada uma introdução sobre este trabalho.

No Capítulo II são descritos os materiais e métodos para a produção e análise das amostras.

No Capítulo III são apresentados os resultados observados, discussão e conclusões sobre a deposição de filmes pirolisados a partir do álcool polivinílico sobre o silício poroso, obtido pelo processo eletroquímico convencional. Neste Capítulo é discutido o fenômeno da interação entre o silício poroso e o álcool polivinílico pirolisado. Também é apresentado um mecanismo físico provável para explicar tal fenômeno.

O Capítulo IV descreve os resultados das análises dos filmes de silício poroso obtidos através do processo eletroquímico assistido por laser. Ilustra as propriedades luminescentes destes filmes e tenta identificar os prováveis mecanismos da emissão de luz nestes filmes.

O Capítulo V descreve os resultados das experiências de deposição de filmes de diamante sobre o silício poroso produzido pelo processo eletroquímico assistido por

laser. Também mostra resultados preliminares, indicando que parte da luminescência é preservada após o processo de deposição.

Finalmente, o Capítulo VI discute os resultados mais importantes, evidenciando as principais conclusões deste trabalho.

6. Referências

- [1] A. Uhlir, Bell Syst. Tech. J., **35**, 333, (1956).
- [2] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- [3] P. M. Fauchet (ed.), IEEE J. Select. Topics Quantum Electronics **4**, 1020 (1998).
- [4] B. Lendl et al, Analyt. Chem., **69**, 2877 (1997).
- [5] G. Lerondel et al, J. Imaging Sci. Technol. **41**, 468 (1997).
- [6] H. Shinoda et al, Nature **400**, 853 (1999).
- [7] J. H. Song and M. J. Saylor, Comments Inorg. Chem. **21**, 69 (1999).
- [8] M. Wainwright et al, Lett. Appl. Microbiol., **29**, 224 (1999).
- [9] S. Strehle et al, Solar Energy Mater. Solar Cells, **58**, 399 (1999).
- [10] V. G. Zubko et al, Astrophys. J., **501** (1998).
- [11] T. E. Bell et al, J. Microtech. Microeng., **6**, 361 (1996).
- [12] V. P. Bondarenko et al, IEEE Trans. Nucl. Sci., **44**, 1719 (1997).
- [13] C. Nam et al, IEEE Microwave Guided Wave Lett., **7**, 236 (1997).
- [14] V. P. Parkhutik et al, Mater. Sci. Engng. B, **69/70**, 53 (2000).
- [15] L. T. Canham, Adv. Mater., **7**, 1033 (1995).
- [16] V. P. Parkutik et al, Phys. Stat. Sol. A, **182**, 591 (2000).
- [17] F. Foch et al, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **283**, 197 (1993).

- [18] M. S. Brandt et al, Solid State Commun., **81**, 307 (1992).
- [19] C. Tsai et al, Appl. Phys. Lett., **60**, 1700 (1992).
- [20] S. M. Prokes et al, Phys. Rev. B, **45**, 14788 (1992).
- [21] S. M. Prokes et al, Appl. Phys. Lett., **62**, 3244 (1993).
- [22] J. L. Gole et al., Phys Rev. B, **56**, 2137 (1997).
- [23] G. G. Qin and J. Q. Gia, Solid State Commun., **86**, 559 (1993).
- [24] G. G. Qin, Mater. Res. Bull., **33**, 1857 (1998).
- [25] A. G. Cullins et al, J. Appl. Phys., **82**, 909 (1997).
- [26] M. J. Saylor and E. J. Lee, Adv. Mater., **9**, 783 (1997).
- [27] V. Baranauskas et al, Appl. Surf. Sci., **86**, 398 (1995).
- [28] L. Brus, J. Phys. Chem., **98**, 3575 (1994).
- [29] H. D. Fuchs, M. Stutzmann, M. S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitschwerdt, P. Deák, and M. Cardona, Phys. Rev. B., **48**, 11, 8172 (1993).
- [30] A. D. Yoffe, Advances in Physics, **42**, 2, 173 (1993).
- [31] J. M. Ferreyra, C. R. Proetto, Phys. Rev. B, **60**, 15 (1999).
- [32] O. Schoenfeld et al., Sol. St. Elec., **40**, 1-8, 605 (605).
- [33] Peter Y. Yu and Manuel Cardona, Fundamentals of Semiconductors - Physics and Materials Properties, Springer (1995).
- [34] J. W. Mintmire, J. Vac. Sci. Technol. A, **11**, 4 (1993).
- [35] A. G. Cullins and L. T. Canham, Nature, **353**, 335, (1991).
- [36] P. M. M. C. Bressers et al, Appl. Phys. Lett., **61**, 108 (1992).
- [37] J. C. Campbell et al, Appl. Phys. Lett., **60**, 889 (1992).
- [38] M. W. Cole et al, Appl. Phys. Lett., **60**, 2800 (1992).

- [39] Y. Kanemitsu et al, Phys. Rev. B, **46**, 3916 (1992).
- [40] A. Nakajima et al, Appl. Phys. Lett., **61**, 46 (1992).
- [41] T. van Buren et al, Appl. Phys. Lett., **60**, 3013 (1992).
- [42] M. Voos et al., Appl. Phys. Lett., **61**, 1213 (1992).
- [43] I. Sagnes et al, Appl; Phys. Lett.,**62**, 1155 (1993).
- [44] Y. Monin et al, Thin Solid Films, **255**, 188 (1995).
- [45] N. Koshida and H. Koyama, Jap. J. Appl. Phys., **30**, L1221 (1991).
- [46] W. H. Lee et al, J. Non-Cryst. Sol., **198-200**, 911 (1996).
- [47] A. J. Read et al., Phys. Rev. Lett., **69**, 1232 (1992).
- [48] F. Buda, Phys. Rev. Lett., **69**, 1272 (1992).
- [49] G. D. Sanders and Y. C. Chang, Appl. Phys. Lett., **60**, 2525 (1992).
- [50] E. Burstarret et al, Solid State Comun., **83**, 461 (1992).
- [51] P. McCord, S. Yau and A. J. Bard, Science, **257**, 68, (1992).
- [52] E. A. Meulenkaamp et al, Appl. Surf. Sci., **64**, 283 (1993).
- [53] J. K. M. Chun et al, in Microcrystalline Semiconductors - Materials Science and Devices, MRS Symposia Proceedings No 233 (1993).
- [54] J. L. Coffey et al, in Microcrystalline Semiconductors - Materials Science and Devices, MRS Symposia Proceedings No 233 (1993).
- [55] H. D. Fuchs et al, in Light Emission from Silicon, 159, Solid State Commun. **81**, 307 (1992).
- [56] J. C. Adams et al, J. Appl. Phys. **71**, 4470 (1992).
- [57] M. Stutzman et al., Adv. Solid. State Phys., **32**, 179 (1992).
- [58] J. Zuk et al, Thin Solid Films, **297**, 106 (1992).

- [59] A. K. Sood et al, J. Appl. Phys., **72**, 4963 (1992).
- [60] J. Zeman et al, Europhys. Lett., **26**, 625 (1994).
- [61] J. Zeman et al, Thin Solid Films, **255**, 35 (1995).
- [62] S. M. Prokes et al, Appl. Phys. Lett., **60**, 3295 (1992).
- [63] M. S. Hybertson, in Light Emission from Silicon, MRS Symposium Proceedings **256**, 179 (1992).
- [64] H. Kautsky and H. Zocker, Z. Phys., **9**, 267 (1922).
- [65] A. Weiss et al, Z. Naturforsch., **34b**, 25 (1979).
- [66] J. R. Dahn et al, Bull. Am. Phys. Soc. **38**, 56 (1993).
- [67] F. Kozlowski et al, J. Lum., **57**, 163 (1993).
- [68] T. Matsumoto et al., Thin Solid Films, **297**, 31 (1997).

Capítulo II

Materiais e métodos

1. Introdução

Os filmes de silício poroso possuem propriedades luminescentes no visível, com promissoras aplicações em dispositivos eletroluminescentes. No entanto, dificuldades tecnológicas ainda impedem que estes filmes sejam utilizados em larga escala. Os principais problemas são a extrema fragilidade das estruturas porosas e a degradação das propriedades luminescentes com o tempo. Na tentativa de minimizar os problemas forma depositados filmes de diamante sobre substratos de silício poroso [1]. Dependendo das condições de crescimento, parte da luminescência foi aparentemente conservada [2].

Quase a totalidade dos trabalhos publicados até agora tem utilizado o processo eletroquímico convencional para produzir o silício poroso, onde uma fonte de corrente é utilizada para anodizar o silício em uma célula eletroquímica. Entretanto, este processo possui algumas limitações quanto à produção seletiva de estruturas com formas pré-definidas. O processo eletroquímico assistido por laser possui a grande vantagem de poder ser utilizado para a produção seletiva de estruturas de silício poroso, o que seria de grande relevância para a produção em larga escala de dispositivos eletroluminescentes baseados neste material [3,4]. Neste processo, apenas as regiões do substrato de silício cristalino iluminadas pelo laser são transformadas em silício poroso [5]. Foi observado que a luminescência foi aparentemente preservada após a deposição de diamante sobre amostras de silício poroso produzidas por este processo fotoquímico.

Também foram depositados filmes de álcool polivinílico (PVOH) sobre substratos de silício e silício poroso convencional, através da imersão em solução aquosa [6]. Após pirólise em atmosfera de hélio em temperaturas em torno de 513 K, as amostras tornaram-se muito luminescentes. As amostras depositadas sobre silício poroso eram menos espessas que as depositadas sobre silício, devido a menor área de contato e, conseqüentemente, menor tensão superficial. Também não foi encontrado PVOH pirolisado no interior dos poros. No entanto, observou-se que as amostras crescidas sobre silício poroso eram significativamente mais luminescentes que as amostras crescidas sobre silício. A pirólise em temperaturas altas produz filmes com maior quantidade de ligações sp^3 , com espectro Raman característico dos filmes de DLC (diamond like carbon). Os filmes obtidos nestas condições também apresentaram uma drástica redução na luminescência se comparados aos filmes produzidos em temperaturas menores.

2. Deposição de filmes de álcool polivinílico sobre silício e silício poroso

2.1. Preparação dos substratos de silício

A preparação do silício poroso consiste em retirar eventuais partículas de poeira e gordura da lâmina previamente ao crescimento. Inicialmente, a lâmina de silício <100> é clivada em pedaços aproximadamente quadrados com área maior que 4 cm^2 . A seguir, os substratos são limpos em tricloroetileno fervente durante 5 minutos, seguido de enxágue em acetona e a seguir etanol. As lâminas são secas sob um jato de nitrogênio e acondicionadas em um recipiente limpo e hermeticamente fechado até o uso. A superfície do silício oxida rapidamente quando exposta a atmosfera ambiente, deste modo a remoção do óxido, quando necessária, é realizada imediatamente antes da utilização da lâmina de silício. Para a remoção do óxido, o substrato de silício é mergulhado em solução de HF a 10 % (vol.) e posteriormente enxaguado em água deionizada e etanol, sendo seco sob um jato de nitrogênio.

2.2. O processo de anodização para produção do silício poroso

O silício poroso é produzido por um processo de anodização do silício cristalino [7]. Neste trabalho, o processo foi realizado em solução aquosa de etanol e ácido fluorídrico (HF), em uma célula eletroquímica de teflon com um contra eletrodo de grafite pirolítico de alta pureza. A Figura II-1 mostra o esquema do reator eletroquímico.

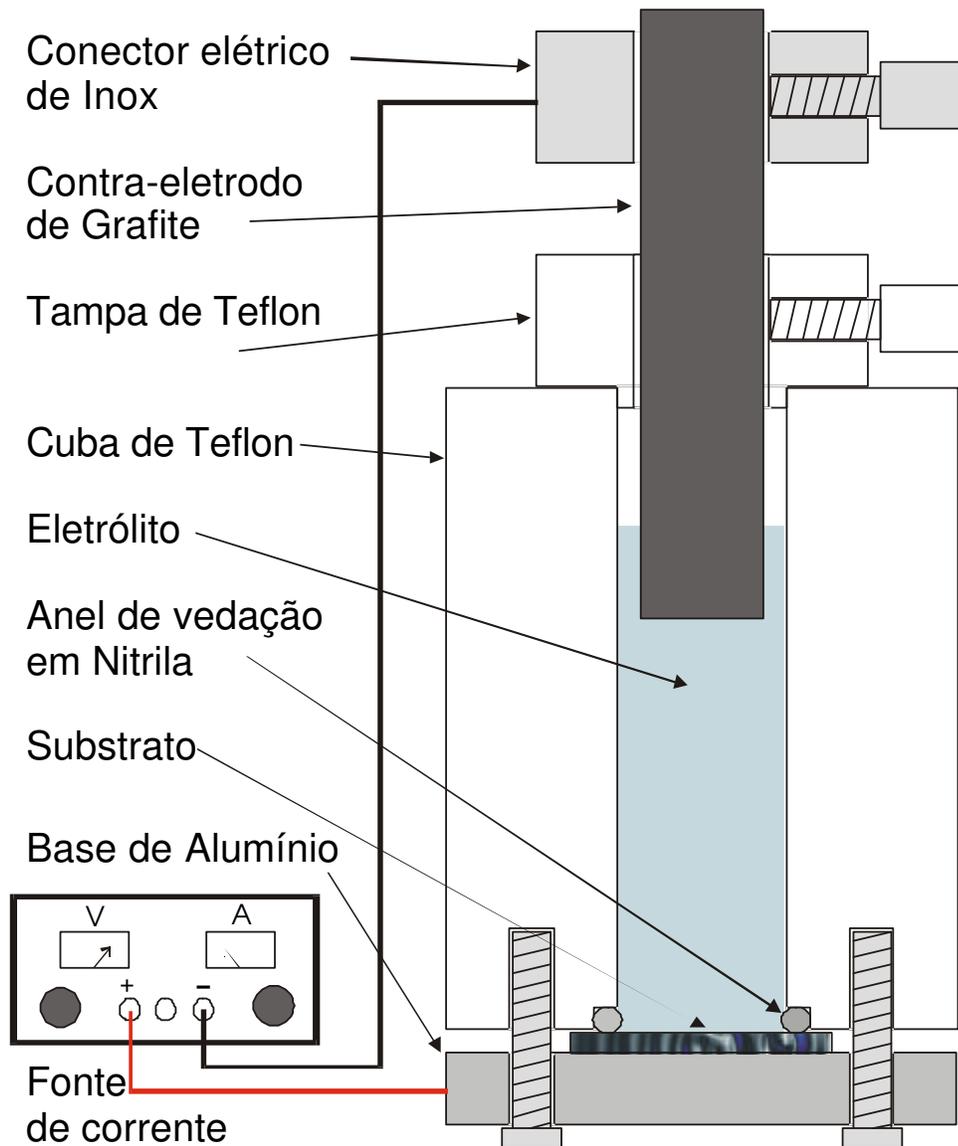


Figura II-1. Esquema básico do reator eletroquímico utilizado para produzir amostras de silício poroso.

Como pode ser observado, o substrato é o anodo e é mantido na posição horizontal, sendo o sistema vedado por um anel de nitrila. A área de contato do anodo com o eletrólito possui diâmetro de 1 cm. O eletrólito é preenchido e o contra eletrodo inserido e fixo através de uma tampa de teflon. A distância entre os dois eletrodos pode ser regulada através de um parafuso com função de trava, também em teflon, transversal ao eixo do contra-eletrodo e rosqueado na tampa. Esta tampa serve também para fechar a cuba eletroquímica, evitando que impurezas e luz penetrem diretamente na cuba durante o processo. O contato elétrico no anodo é realizado através de uma flange de alumínio que pressiona o substrato de silício contra o anel de vedação da cuba. Parafusos passantes rosqueados na estrutura da cuba mantêm a flange de alumínio fixa. O contato elétrico do contra eletrodo de grafite consiste de uma bucha de aço inox que é conectada na porção externa do eletrodo de grafite, sendo fixada ao eletrodo através de um parafuso de inox rosqueado transversalmente à bucha. Uma fonte estabilizada de corrente é utilizada para promover a anodização.

2.3. Preparação do silício poroso pelo processo de anodização

Para a produção das amostras de silício poroso foram utilizados substratos de silício cristalino tipo *p* com orientação cristalográfica <100> e resistividade 0,6 Ωcm. O eletrólito é uma mistura de HF (PA, 48%), etanol (PA, 98%) e água deionizada na proporção de (1:2:2). Os eletrodos são polarizados com uma densidade de corrente de 10 mA/cm² e o processo decorre no escuro durante 2 horas. Após o término da anodização e antes de serem retirados da cuba os substratos são tratados em banhos sucessivos com diferentes compostos, com o objetivo de minimizar os danos por estresse no silício poroso. Imediatamente após ser retirado o eletrólito, a cuba é preenchida com água deionizada (DI). A seguir a água é retirada e a cuba preenchida com uma mistura de etanol e água DI na proporção de (1:1). Este procedimento é repetido com os seguintes compostos: etanol (PA), etanol (PA) e pentano (PA) (1:1) e finalmente pentano PA, sendo então o substrato seco em nitrogênio. Estas amostras de silício poroso são utilizadas como substrato para o revestimento de álcool polivinílico e posterior pirólise.

2.4. Processo de revestimento com álcool polivinílico

As amostras de silício cristalino e silício poroso foram revestidas com álcool polivinílico por imersão em solução aquosa, na proporção de 25 g/l, permanecendo imersas na posição vertical durante 24 horas. Após serem retirados da solução, foram colocadas sobre uma chapa quente à temperatura de 333 K por 10 minutos, onde são secas. Deste modo, um filme uniforme e sem rachaduras se forma sobre o substrato.

2.5. Pirólise dos filmes de álcool polivinílico

O processo de pirólise é realizado em um tubo de quartzo no qual é inserido o substrato acondicionado sobre um porta substrato também de quartzo. O tubo de quartzo é, então, inserido em um forno tubular para o aquecimento, como pode ser visto na Figura II-2. Inicialmente o sistema é evacuado a uma pressão de 1 mbar através de uma bomba de palhetas rotativas. A seguir, o sistema é purgado em fluxo de hélio de 100 sccm (centímetros cúbicos por minuto nas condições normais de temperatura e pressão) durante 2 horas. Antes do início do aquecimento o fluxo de hélio é reduzido para 25 sccm e a pressão ajustada para 60 Torr, através de uma válvula limitadora da impedância de bombeamento. A temperatura é medida através de um termopar inserido no forno e posicionado fora do tubo de quartzo logo abaixo do substrato. A temperatura é elevada lentamente durante duas horas, até a temperatura final de pirólise, permanecendo nesta temperatura por mais 2 horas, sendo então reduzida até a temperatura ambiente na mesma taxa. Os filmes produzidos neste trabalho foram pirolisados a temperaturas entre 513 K e 843 K.

2.6. Caracterização

Os filmes foram caracterizados quanto a sua constituição e propriedades estruturais pela espectroscopia Raman com alta resolução espacial (micro-Raman). Também foram realizados espectros de fotoluminescência com alta resolução espacial (micro-fotoluminescência). Foi utilizado um sistema Renishaw equipado com

microscópio de diâmetro focal mínimo de 2 μm e um laser de argônio de 6 mW como fonte de excitação, em $\lambda = 514,6 \text{ nm}$. Foram utilizados tempos de integração entre 60 s e 300 s. Também foi realizada a micro-análise por sonda eletrônica (EPMA) conjuntamente com as imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM), com tensão de aceleração eletrônica de 15 kV. O sistema de processamento de sinais da micro análise permitia apenas a análise qualitativa dos elementos presentes nas amostras.

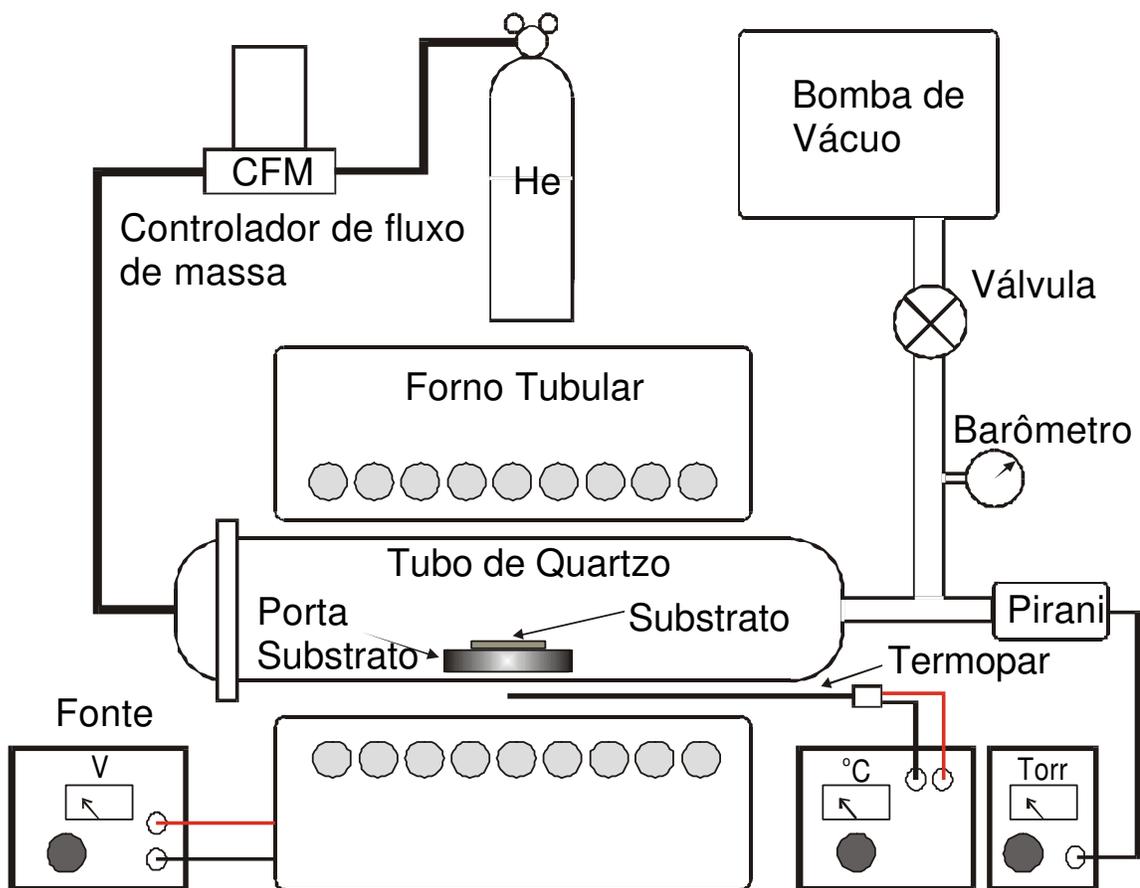


Figura II-2. Esquema do forno com atmosfera e temperatura controladas utilizado para a pirólise dos filmes de álcool polivinílico.

A morfologia das amostras foi caracterizada por microscopia óptica, microscopia de força atômica (AFM) e microscopia de feixe de elétrons (SEM). Na microscopia óptica foi utilizado um microscópio Leica modelo DMRHC, com aumento máximo de

2000X e equipado com câmera digitalizadora. A microscopia de força atômica foi realizada no Nanoscope II da Digital Instruments equipado com o cabeçote J, que possibilita analisar áreas uma área de $120 \mu\text{m}^2$. As imagens SEM e a micro análise foram realizadas em um microscópio Jeol modelo JSM 5900 LV. Uma camada fina de ouro de alguns nanômetros foi depositada por pulverização catódica (sputtering) sobre o topo das amostras para possibilitar uma melhor resolução.

3. Silício poroso produzido por processo eletroquímico assistido por laser e suas propriedades estruturais e fotoluminescentes

3.1. Preparação do silício

A preparação dos substratos de silício cristalino segue o mesmo procedimento descrito anteriormente (II.2.1.).

3.2. O processo eletroquímico assistido por laser

No processo eletroquímico assistido por laser foi utilizada a mesma cuba eletroquímica ilustrada na Figura II-1. Apenas foi confeccionado um novo contra-eletrodo de grafite na forma de tubo, dentro do qual foi focalizado o feixe laser através do eletrólito até o substrato de silício cristalino. O laser foi montado na posição horizontal e seu feixe focalizado através de dois espelhos, de tal forma que incidisse perpendicularmente ao plano do substrato através do contra eletrodo. O laser empregado possui potência de 1 mW e feixe com distribuição gaussiana com diâmetro de 2 mm. A Figura II-3 ilustra este sistema. O contra-eletrodo foi ligado eletricamente ao substrato através de um amperímetro.

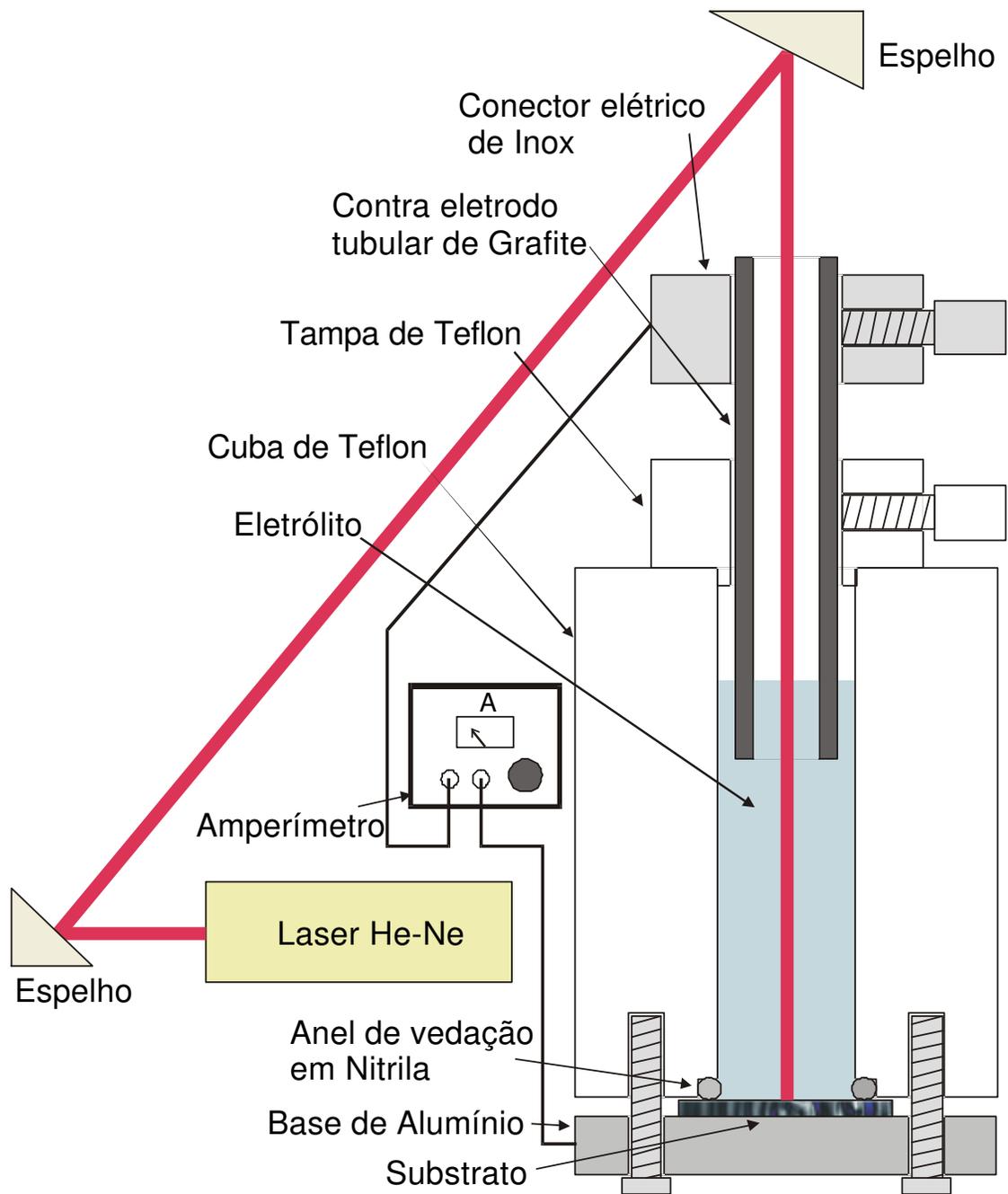


Figura II-3. Esquema da montagem experimental do processo eletroquímico assistido por laser para produção de silício poroso.

3.3. Preparação das amostras de silício poroso

Na preparação do silício poroso foram utilizados substratos de silício cristalino aproximadamente quadrados com área de $\sim 4 \text{ cm}^2$. Os substratos eram do tipo *p* com orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$ e resistividade de $0,6 \text{ } \Omega\text{cm}$. O eletrólito foi uma mistura de HF (PA, 48%), etanol (PA, 98%) e água deionizada, sendo utilizado nas proporções de (1:1:1) e (1:1:2). O procedimento para evitar danos por estresse é o mesmo descrito no item II.2.3.

3.4. Caracterização

Os filmes foram caracterizados quanto a sua morfologia por microscopia de força atômica com um Nanoscope II da Digital Instruments. Também foram realizadas imagens de microscopia de feixe de elétrons SEM, utilizando um microscópio Jeol modelo JSM 5900 LV.

Os filmes também foram caracterizados quanto a sua constituição e propriedades, através da espectroscopia micro-Raman. Também foram realizados espectros de micro-fotoluminescência. Foi utilizado um sistema Renishaw de configuração idêntica a descrita anteriormente (II.2.6.). Os tempos de integração empregados foram entre 30 s e 60 s.

4. Deposição de filmes de diamante sobre silício poroso produzido pelo processo eletroquímico assistido por laser

4.1. Preparação dos substratos de silício poroso

Os substratos de silício poroso foram preparados pelo processo eletroquímico assistido por laser, da mesma forma que a descrita anteriormente (II.2.1.). Foi utilizado o sistema ilustrado na Figura II-3. O eletrólito utilizado foi uma mistura de HF, etanol e água deionizada na proporção de (1:1:2).

4.2. Crescimento de filmes de diamante por processo CVD assistido por filamento quente

O crescimento de diamante por deposição de vapor químico (CVD) é um processo metaestável, pois nas condições de pressão e temperatura normalmente empregadas (20 - 200 Torr, 700 - 900 K) a fase estável para a deposição de carbono é o grafite. Neste processo, hidrogênio molecular é utilizado como diluente para uma fonte provedora de carbono (~ 99,5 % vol.), normalmente hidrocarbonetos. O vapor diluído é dissociado promovendo a formação de radicais de carbono e de hidrogênio atômico. Os processos de dissociação podem ser: descargas elétricas (contínua, microondas, rádio frequência), radiação (lâmpadas de alta potência luminosa, lasers), combustão, térmico catalítico (filamento quente de tungstênio ou rênio), entre outros [8-17]. A Figura II-4 ilustra o esquema básico do processo CVD. Os reagentes são dissociados formando radicais de carbono e hidrogênio atômico. Estes radicais difundem-se através da região reativa, sendo depositados no substrato. O hidrogênio atômico tem um papel fundamental neste processo, favorecendo a deposição do carbono em sua hibridização sp^3 e promovendo a remoção de eventuais depósitos de carbono grafítico (sp^2), os quais são regaseificados na forma de carboxilas durante a reação com o hidrogênio atômico [8,18-20]. Os hidrocarbonetos originados da regaseificação do carbono depositado e aqueles oriundos da recombinação dos radicais, antes mesmo de atingirem o substrato, formam uma barreira de difusão próxima ao substrato, dificultando a chegada dos radicais à região de deposição. Deste modo, grande quantidade de radicais e principalmente hidrogênio atômico tem que ser formada em uma região próxima ao substrato, de tal forma que uma parte destes compostos excitados consigam se difundir através desta barreira e se depositar, conforme ilustra a Figura II-5. Os hidrocarbonetos regaseificados podem ser novamente dissociados formando uma reação cíclica [8]. A deposição do diamante sobre substratos não diamantíferos, tal qual o silício, se dá em duas etapas. Na primeira, devido a heterogeneidade dos materiais, há a deposição de um núcleo crítico de diamante na superfície do substrato. Esta etapa denomina-se nucleação. A partir deste

núcleo, ocorre a segunda etapa que é o crescimento do diamante, onde existe uma

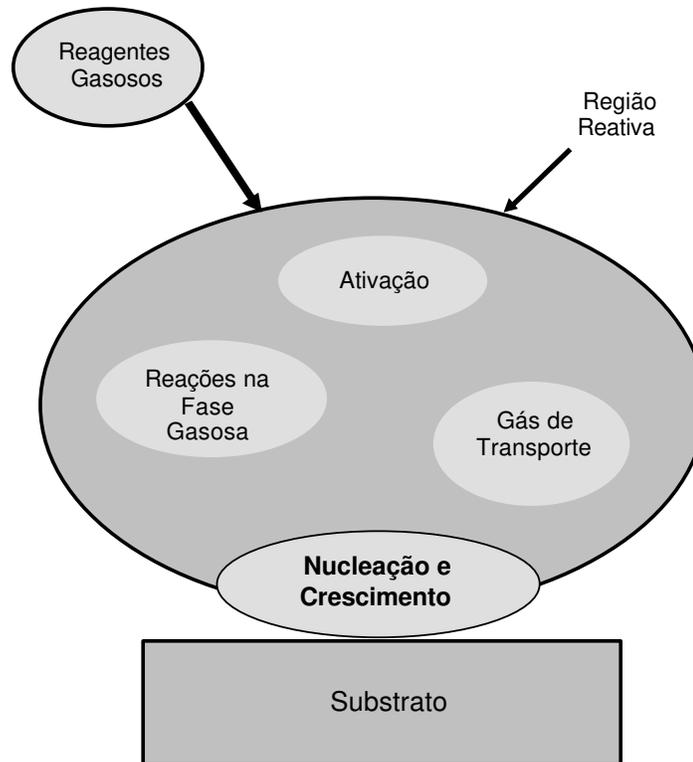


Figura II-4. Diagrama simplificado do processo CVD para a deposição de diamante [8].

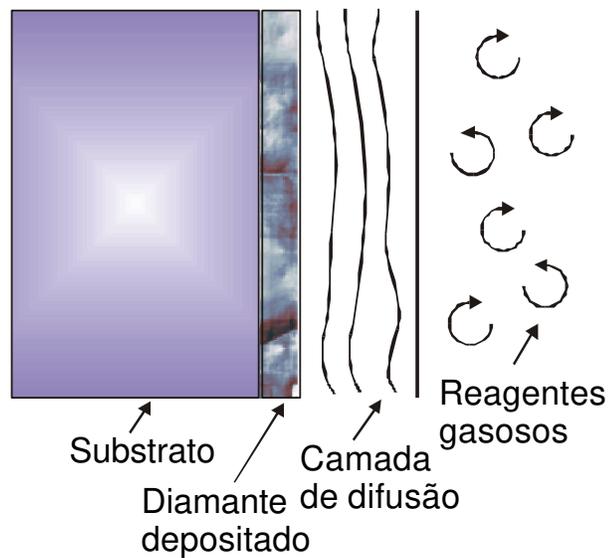


Figura II-5. Região de difusão formada entre o diamante depositado e a fase de vapor [8].

heterogeneidade de fase (fase vapor – fase gasosa). No entanto, o processo de nucleação possui grande influência sobre o filme de diamante a ser formado, e é um processo relativamente lento. Normalmente, o substrato é imerso em uma solução coloidal de pó de diamante micrométrico em n-hexano, previamente submetida a um banho ultrasônico para dispersão dos colóides [1]. Desta forma, o substrato é impregnado de maneira uniforme com partículas de diamante e o crescimento do diamante é prontamente iniciado a partir destas partículas.

A Figura II-6 ilustra o reator CVD assistido por filamento quente utilizado para depositar filmes de diamante nas amostras de silício poroso estudadas neste trabalho [21].

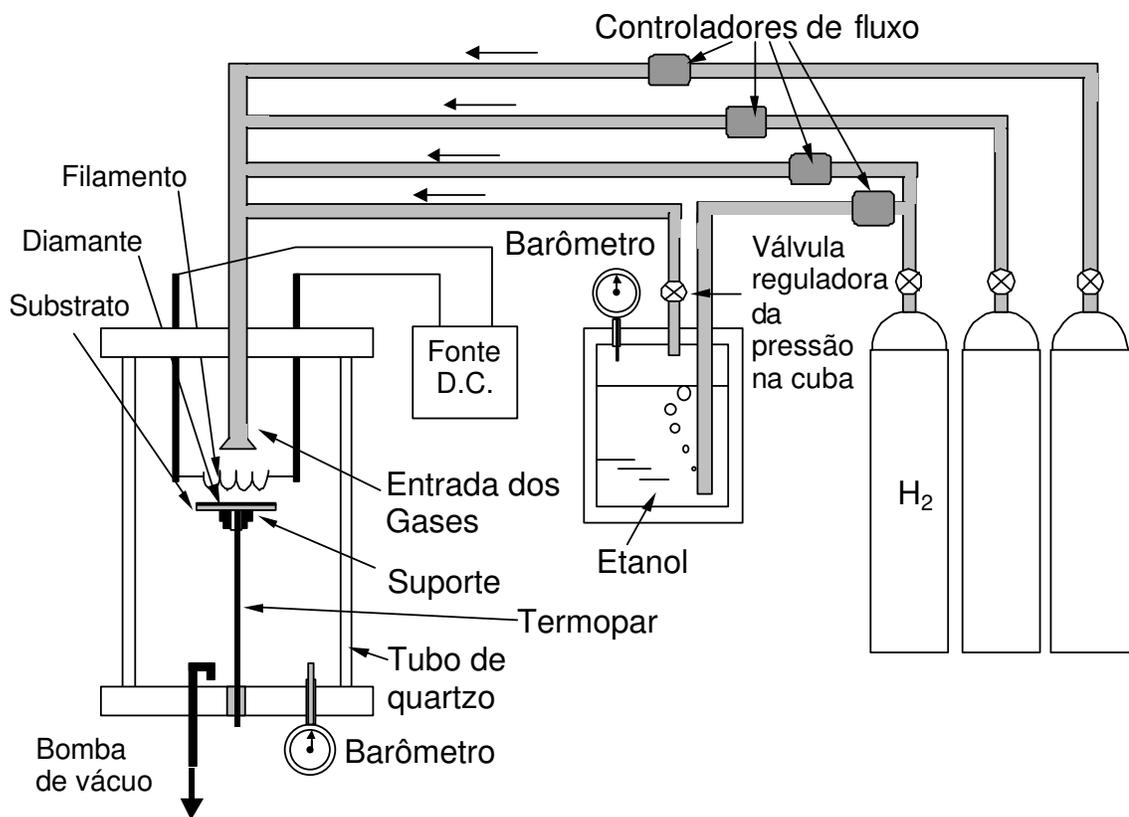


Figura II-6. Diagrama esquemático do sistema CVD assistido por filamento quente, utilizado neste trabalho para depositar diamante.

O reator consiste de um tubo de quartzo de 100 mm de diâmetro montado sobre flanges de alumínio seladas com anéis de vedação de nitrila. Esta câmara possui

passantes elétricos refrigerados a água onde é parafusado o filamento de tungstênio com diâmetro de 272 μm e enrolado de forma a possuir 4 espiras com diâmetro aproximado de 4 mm. O filamento é alimentado por uma fonte DC estabilizada em corrente ou tensão (Tectrol, modelo TCA 4050), com capacidade máxima de 40 Amperes em 50 Volts. O porta substrato, confeccionado em aço inox, possui diâmetro de 6 mm e é sustentado pelo termopar, de tal forma que o termopar encoste sua ponta na superfície inferior do substrato, através de um furo passante no eixo de simetria do porta substrato. A distância do substrato ao filamento pode ser regulada externamente a câmara através do próprio termopar, que é fixado a câmara através de uma bucha com 2 anéis de vedação em nitrila, para melhor estabilidade mecânica. O sistema de bombeamento consiste em uma bomba de palhetas rotativas Edwards, com capacidade de 15 m^3/h . A pressão da câmara é ajustada por uma válvula conectada entre a bomba e a câmara de deposição. O sistema possui um Pirani e um barômetro do tipo Bourdon para a medida da pressão interna na câmara. O sistema também possui controladores de fluxo de massa (MKS modelo 1149) para a injeção de gases na câmara. Os controladores são conectados a um controle central (MKS modelo 247C). A fonte de carbono utilizada é o etanol, que é acondicionado em um recipiente fechado. O vapor de etanol é arrastado para a câmara pelo fluxo controlado de hidrogênio pelo recipiente. Controlando a pressão no recipiente é possível conhecer com exatidão a quantidade de carbono introduzida na câmara durante os crescimentos. Além do hidrogênio, outros gases podem ser injetados na câmara. Neste trabalho apenas etanol diluído em hidrogênio foi utilizado para o crescimento dos filmes de diamante.

4.3. Deposição do diamante sobre o silício poroso

Antes da deposição os substratos de silício poroso foram mergulhados em uma solução coloidal de pó de diamante, diluído em n-hexano e previamente disperso em banho ultrasônico. Este procedimento, também chamado de “semeadura”, aumenta consideravelmente a quantidade de núcleos de diamante formados. Os filmes de diamante foram depositados a partir de uma mistura de vapor de etanol em hidrogênio

(99,5% vol), onde o fluxo total na câmara era de 100 sccm. A temperatura do substrato foi mantida em torno de 885 K e a pressão no interior da câmara em 20 Torr. A distância do substrato ao filamento foi ajustada em ~ 4 mm.

4.4. Caracterização

Quanto a morfologia, os filmes foram caracterizados por microscopia de força atômica e microscopia de feixe de elétrons (SEM) com um Nanoscope II da Digital Instruments equipado com o cabeçote J e um microscópio Jeol modelo JSM 5900 LV, respectivamente.

Foram realizadas espectroscopias Raman de fotoluminescência com alta resolução espacial à temperatura ambiente utilizando um espectrômetro Renishaw equipado com microscópio cujo diâmetro focal mínimo era de 2 μm . Foi empregado um laser de argônio de 6 mW com linha espectral em 514,5 nm.

5. Técnicas de caracterização empregadas

5.1. Espectroscopia Raman e de fotoluminescência com alta resolução espacial

Quando um fóton incide sobre uma molécula, dependendo de sua frequência e das características da molécula, ele pode ser absorvido e em seqüência provocar a emissão de um novo fóton, que pode ter energia igual ou menor que o fóton incidente.

Três processos distintos de interação entre os fótons incidentes e as moléculas podem ser observados. O primeiro processo, denominado de espalhamento de Rayleigh, é quando o estado da energia final da molécula é o mesmo que o estado inicial. Neste caso ocorre um choque perfeitamente elástico entre o fóton incidente e a molécula, não havendo diferença de energia entre o fóton incidente e o retro-espalhado.

Os outros processos ocorrem quando há uma interação inelástica entre os fótons incidentes e as moléculas, com emissão de fótons de energias diferentes dos fótons incidentes. Se o estado de energia final da molécula for maior que o estado inicial, os fótons emitidos terão, pela conservação da energia, energias menores do que os fótons incidentes. O processo neste caso é conhecido como fotoluminescência. Entretanto, se o estado de energia final da molécula for menor que o estado inicial, os fótons emitidos terão energias maiores do que os fótons incidentes. Este processo é conhecido como efeito Raman [22].

No caso do Raman, em geral, o estado final da molécula tem energia vibracional ou rotacional diferente do estado inicial, sem alteração na energia eletrônica. A diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado pode, no caso vibracional, ser diretamente relacionada com a força de ligação química específica entre os átomos da molécula.

A medida da energia dos fótons emitidos permite então identificar as possíveis ligações químicas da molécula. Por exemplo, no caso das moléculas de carbono as ligações C-C do tipo sp^2 tem forças bem diferentes das forças de ligação C-C sp^3 e, portanto, podem ser facilmente distinguíveis no espectro de espalhamento Raman.

A intensidade do pico de espalhamento Raman depende da quarta potência da diferença entre a frequência do fóton incidente e a frequência do fóton espalhado. Mas, como em geral estas duas frequências são muito próximas, a intensidade do espalhamento Raman pode ser menor que, por exemplo, a própria intensidade de fotoluminescência do material, o que pode impedir sua identificação. É importante observar também que como a diferença entre as frequências incidentes e emitidas é maior no caso das ligações C-C sp^2 do que no caso das ligações C-C sp^3 , o espalhamento Raman é comparativamente muito mais sensível para a detecção das ligações C-C sp^2 . Estima-se que esta diferença de intensidades é da ordem de 50 vezes, o que torna a técnica de espalhamento Raman bastante eficiente para avaliar a qualidade diamantífera de uma amostra de carbono.

A Figura II-7 apresenta o esquema básico do equipamento para a obtenção dos espectros de espalhamento Raman e de fotoluminescência.

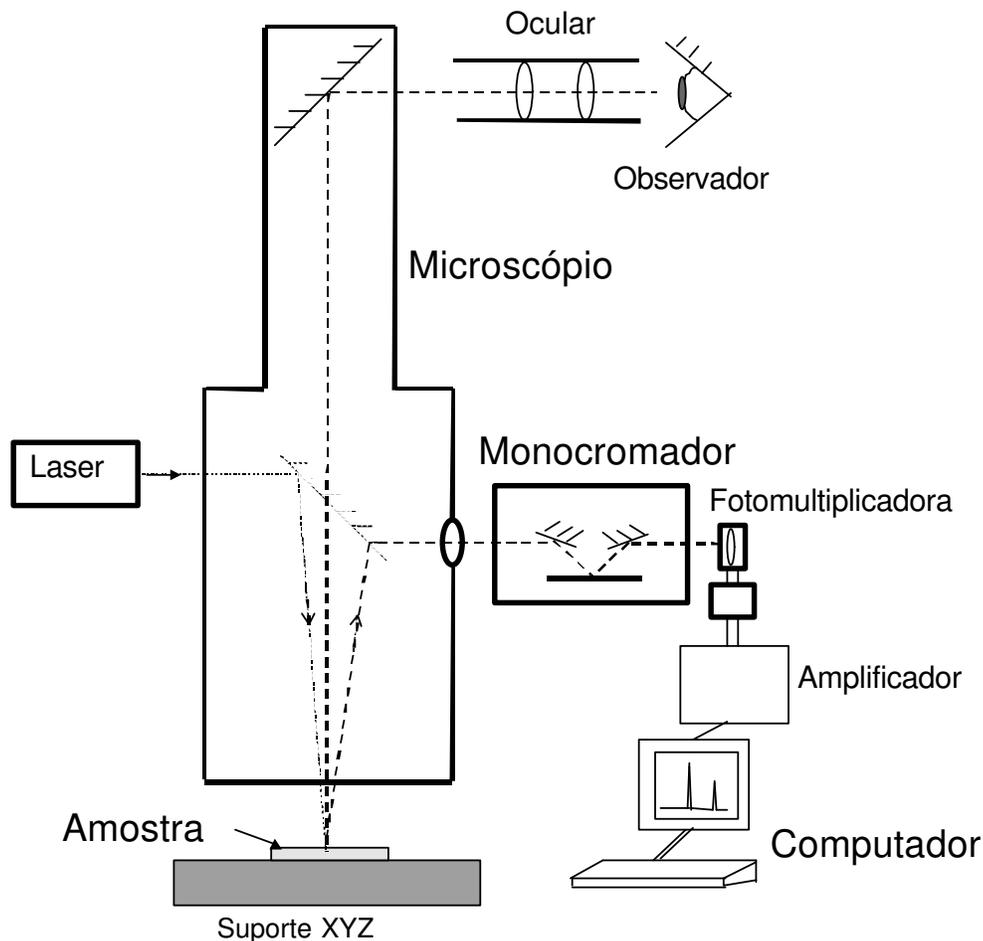


Figura II-7. Esquema básico do espectrometro Raman e de fotoluminescência com alta resolução espacial.

Os fótons incidentes provém de um laser de Ar⁺ com potência de 6 mW e comprimento de onda de $\lambda = 514,5$ nm, o qual incide através de um espelho parcialmente transmissor acoplado a um microscópio óptico. Pode-se com isto focalizar o feixe até o diâmetro de 2 μm o que permite a realização de micro-análises espectrométricas sobre áreas específicas como, por exemplo, nos espaços intergranulares ou mesmo sobre um único grão de diamante da amostra. Os fótons emitidos pela amostra são coletadas pelo próprio sistema de lentes do microscópio, que no caso inverso age como um telescópio, e

enviados para um monocromador de rede que permite a separação espectral das frequências. Os fótons separados são detectados por um sensor foto-multiplicador e os sinais elétricos digitalizados e armazenados em um microcomputador. Os espectros de espalhamento Raman e de fotoluminescência foram feitos com o mesmo sistema, em diversas faixas de frequência.

5.2. Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica é uma técnica eficiente para o estudo de superfícies, pois permite alta resolução, tanto lateral quanto vertical, em dimensões nanométricas [7]. O princípio de funcionamento do microscópio de força atômica é bastante simples, conforme ilustra a Figura II-8.

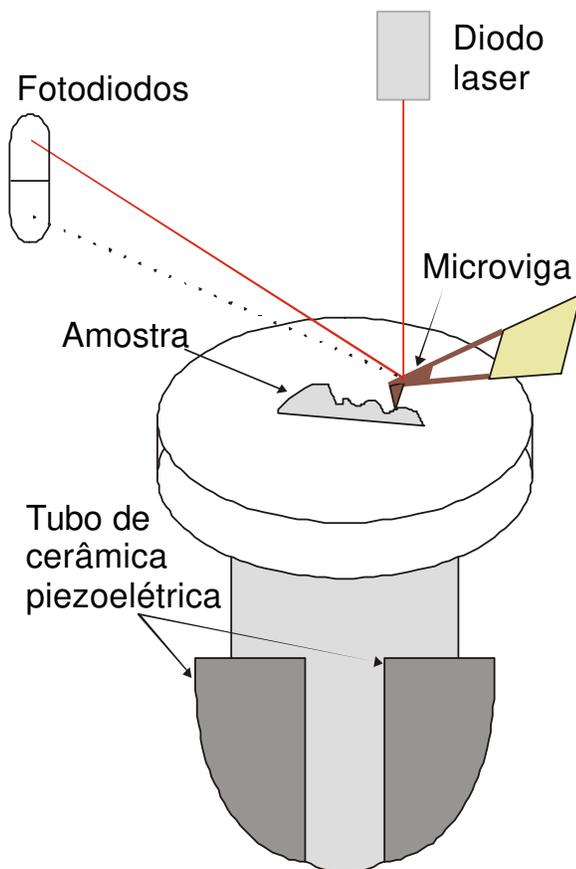


Figura II-8. Esquema ilustrativo do funcionamento do microscópio de força atômica.

Uma microviga (cantilever) possui na parte inferior de sua extremidade uma micropona fabricada por processo litográfico. No caso do microscópio de contato, que foi utilizado neste trabalho, esta ponta encosta sobre a superfície da amostra. Cerâmicas piezoelétricas, funcionando com um posicionador x-y-z e capazes de mover o substrato nanometricamente, movimentam a amostra sob a micropona produzindo oscilações na microviga. Estas oscilações são captadas por um feixe laser que incide sobre a microviga e é refletido sobre um conjunto de fotodiodos. Utilizando um microcomputador para processar os sinais dos fotodiodos em conjunto com as informações sobre o posicionamento da amostra é possível montar uma imagem com detalhes nanométricos da superfície da mesma.

5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

No microscópio eletrônico de varredura (MEV) a imagem é formada indiretamente por um feixe de elétrons que varre a amostra. A interação deste feixe com a amostra pode produzir: Raios-X, luz visível (catodoluminescência), elétrons elasticamente espalhados, elétrons transmitidos e inelasticamente espalhados, elétrons retro-espalhados, elétrons secundários e elétrons absorvidos e conduzidos pela amostra, os quais podem ser detectados por sensores específicos [25]. A Figura II-9 ilustra o resultado da interação entre o feixe de elétrons incidente e a amostra, produzindo elétrons e fótons em uma gama diversa de energias. A imagem é formada associando a posição do feixe eletrônico na amostra com a intensidade do sinal obtido de um dos sensores ou de uma combinação destes, ou seja, cada pixel da imagem formada corresponde à intensidade do sinal de um ou mais sensores.

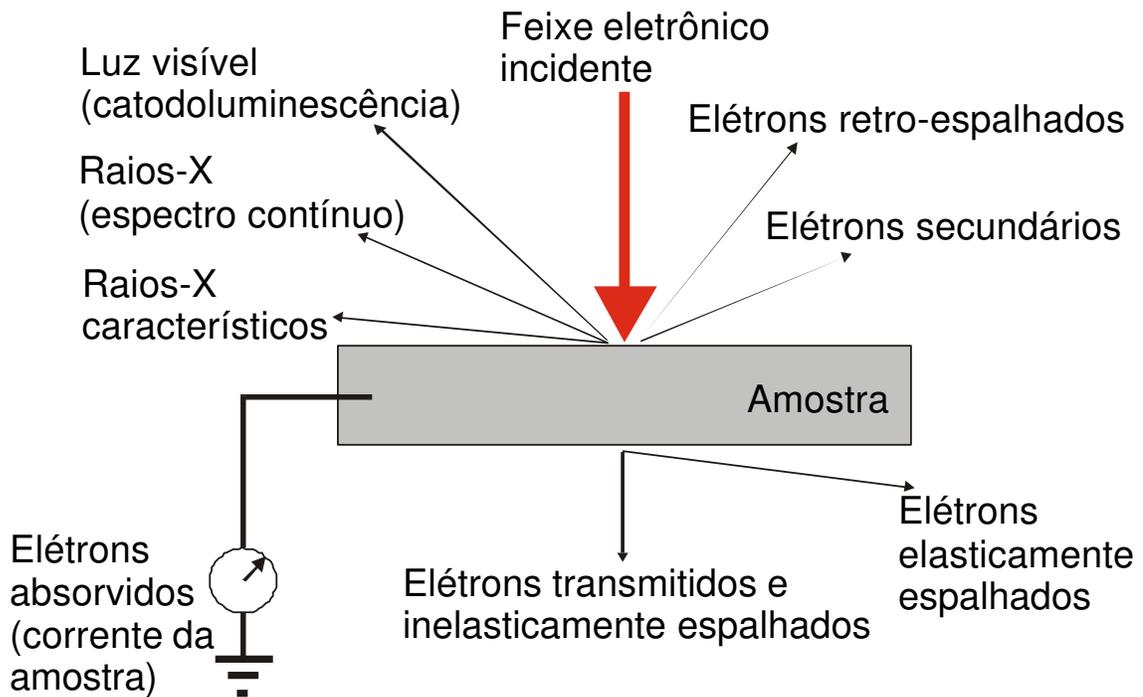


Figura II-9. Resultado da interação entre o feixe eletrônico incidente e a amostra nos microscópios de varredura eletrônica.

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura é ilustrado na Figura II-10 [24]. O feixe de elétrons é gerado por um canhão de elétrons e direcionado até a amostra através de um conjunto de lentes eletromagnéticas, produzindo um pincel eletrônico que varre a superfície da amostra. O gerador de varredura produz um sinal eletrônico que faz mover o pincel eletrônico sobre a amostra em um padrão linha a linha, de forma a percorrer uma dada área superficial da mesma. Este mesmo sinal de varredura também é responsável pela formação da imagem e um tubo de raios catódicos ou em um sistema de aquisição digital de imagens. Deste modo, cada ponto da amostra percorrido pelo pincel eletrônico corresponde a um único ponto na imagem formada. Durante a varredura, a intensidade de cada ponto formador da imagem ou pixel é modulada pelo sinal amplificado resultante de um ou mais sensores, construindo assim a imagem.

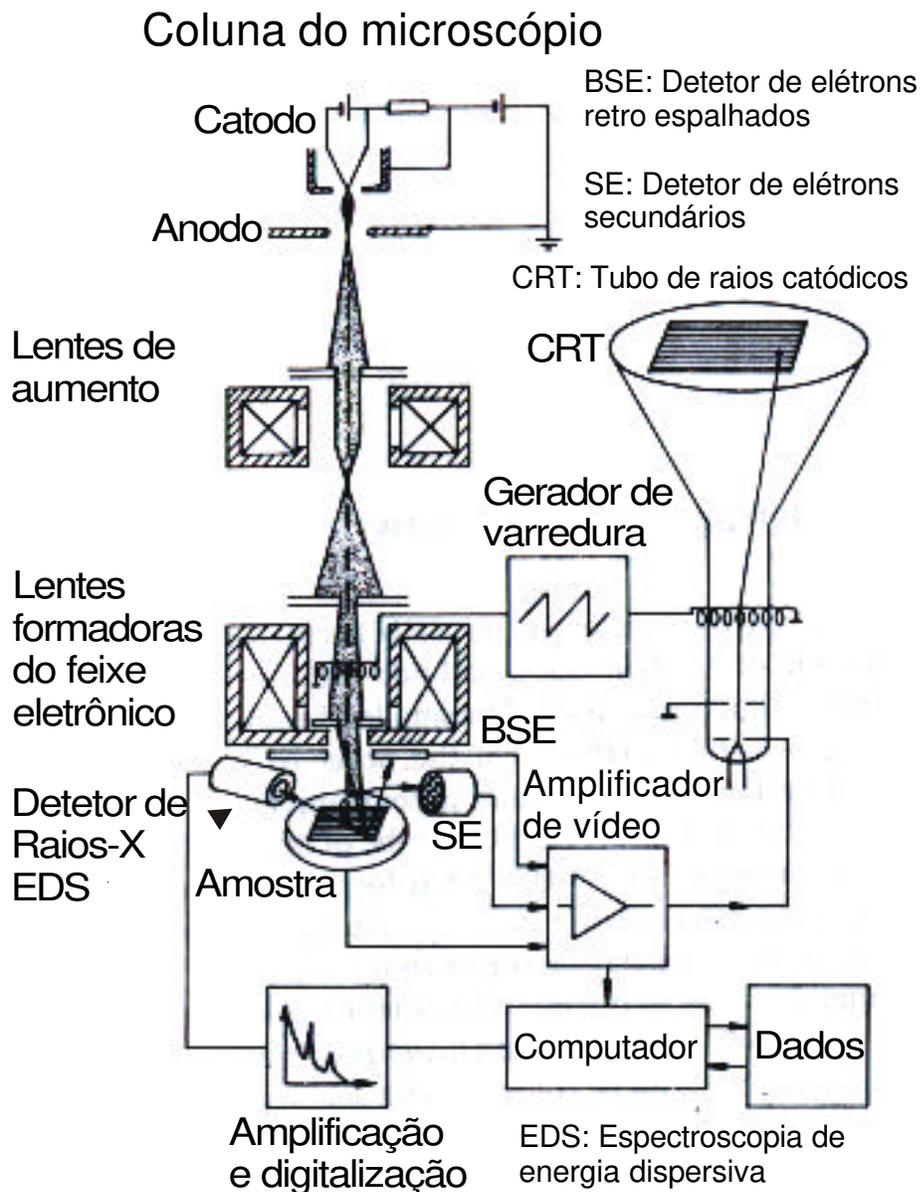


Figura II-10. Esquema básico do microscópio de feixe de elétrons.

5.4. Micro análise por sonda eletrônica

O MEV é frequentemente equipado com um espectrômetro capaz de detectar os Raios-X emitidos pela amostra durante o bombardeio por elétrons [23] (ver Figura II-10). O espectro de Raios-X tem energia e comprimento de onda característicos dos átomos constituintes das amostras, e podem se utilizados para revelar a composição

elemental. A habilidade singular do MEV de combinar informações sobre a morfologia das superfícies com a micro-análise por Raios-X, torna este tipo de equipamento praticamente indispensável para a ciência dos materiais. A micro-análise por Raios-X pode ser realizada em uma grande variedade de amostras contendo os mais diversos elementos da tabela periódica. Entretanto, elementos leves, tais como o hidrogênio, boro e lítio não são detectados por esta técnica. Existem dois tipos básicos de micro-análise por Raios-X que podem ser realizadas em conjunto com o MEV. A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e a espectroscopia de comprimento de onda dispersivo (WDS), os quais discriminam entre energias e comprimentos de onda dos Raios-X, respectivamente. No entanto, WDS não é tão comumente encontrado nos MEV quanto o EDS. O sensor utilizado nos espectrômetros por dispersão de energia é um diodo de silício dopado com lítio, o qual detecta os Raios-X. Este diodo é reversamente polarizado com 1000 V formando uma região de depleção. Os Raios-X que penetram nesta região produzem pares elétron-lacunas, que são depletados pela polarização e reaparecem na forma de pulsos de carga nos contatos elétricos do diodo. A magnitude destes pulsos corresponde a energia do Raio-X incidente. Este sinal é posteriormente amplificado e analisado em um computador, onde é obtido o resultado da composição elemental da amostra analisada. Neste trabalho os dados obtidos da análise EDS foram apenas qualitativos, ou seja, os picos correspondentes aos elementos indicam apenas sua presença, sem relação com sua quantidade na amostra.

6. Referências

- [1] V. Baranauskas, B. B. Li, A. C. Peterlevitz, M. C. Tosin and S. F. Durrant, *Thin Solid Films* **355-356**, 233-238 (1999).
- [2] V. Baranauskas, M. C. Tosin, A. C. Peterlevitz, H. J. Ceragioli and S. F. Durrant, *Materials Science and Engineering* **B 69-70**, 171-176 (2000).
- [3] V. Baranauskas, G. P. Thim and A. Peled, *Appl. Surf. Sci.* **86**, 398 (1995).

- [4] A. Peled, L. Grantman, M. Ochayon and A. A. Friesem, *Appl. Surf. Sci.*, **106**, 306-310 (1996).
- [5] V. Lehmann, *Appl. Surf. Sci.*, **106**, 402-405 (1996).
- [6] M. Sugiyama and Y. Maeda, *Physica B*, **213-214**, 739-741 (1995).
- [7] D. C. Chang, *Estudo da Morfologia do Silício Poroso Luminescente com Nucleação Diamante*. Tese de doutorado, FEEC-UNICAMP (1999).
- [8] K. E. Spear and J. P. Dismukes, editors, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*, John Wiley & Sons Inc., New York (1994).
- [9] J. C. Angus, C. C. Hayman, *Science* **241**, 913 (1988).
- [10] S. Yugo, T. Kaimura, T. Muto, *Appl. Phys. Lett.* **58(10)**, 1036 (1991).
- [11] S. Matsumoto, *Diamond and Diamond-like Films*, (J. Dismukes, et al., eds.), *Electrochem. Soc. Proc. Vol. PV89-12*, Pennington, NJ, 50 (1989).
- [12] P. K. Bachmann, R. Messier, *Chemical & Engineering News* **67(20)**, 24 (1989).
- [13] K. Kurihara K. Sasaki, M. Kawarada, N. Koshino, *Appl. Phys. Lett.* **62(6)**, 437 (1988).
- [14] V. Busch John, P. Dismukes John, *Diamond and Related Materials* **3**, 295 (1994).
- [15] Y. Hirose, N. Kondo, *Program and Book of Abstracts, Japan Applied Physics, Spring meeting (March 29, 1988)*.
- [16] M. A. Cappelli, P. H. Paul, *J. Appl. Phys.* **67 (5)**, 2596 (1990).
- [17] M. Frenklach, R. Kematick, D. Huang, W. Howard, K. E. Spear, A. W. Phelps, R. Koba, *J. Appl. Phys.* **66(1)**, 395 (1989).
- [18] E. Vietzke, V. Philipps, K. Flaskamp, P. Koidl, Ch. Wild, *Surface and Coatings Technology* **47**, 156 (1991).
- [19] S. Scaglione, R. Giorgi, J. C. Lascovich, G. Ottaviani, *Surface and Coatings Technology* **47**, 287 (1991).

- [20] R. Ressler, A. R. Badzian, T. Badzian, K. E. Spear, P. Bachmann, R. Roy, *Thin Solid Films* **153**, 1 (1987).
- [21] B. B. Li, *Contribuição ao Crescimento e Caracterização do Diamante Dopado Visando Futuras Aplicações em Eletrônica*. Tese de doutorado, FEEC-UNICAMP (2000).
- [22] C. V. Raman, K. S. Krishnan, A New Type of Secondary Radiation, *Nature* **121** (1928).
- [23] B. L. Gabriel, *SEM: A User's Manual for Materials Science*, American Society of Metals, 4 ed (1995).
- [24] Ludwig Reimer, *Scanning Electron Microscopy – Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer-Verlag (1984).
- [25] Pochow T. G., P. A. Tucker, *Introduction to microscopy by means of light, electrons, X Rays, or acoustics*, Plenum Press 2 ed (1994).

Capítulo III

Deposição de filmes de álcool polivinílico sobre silício e silício poroso

1. Introdução

Novos materiais nanoporosos tem 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].

O silício poroso (SP), em particular, tem atraído uma atenção crescente desde a descoberta de sua luminescência no visível, o que poderá permitir seu uso na optoeletrônica baseada no silício [3]. Para o progresso da optoeletrônica baseada no silício poroso, existe uma necessidade de revestimentos protetores ou até mesmo de revestimentos ativos para as conexões ópticas ou elétricas ao SP, onde os filmes finos de carbono são materiais promissores para tais revestimentos. O silício poroso (SP) é um proeminente exemplo dos materiais nano-estruturados luminescentes. Como silício

e carbono são membros do mesmo grupo na tabela periódica, estruturas de carbono poroso deveriam também possuir propriedades ópticas interessantes, incluindo luminescência. As dificuldades tecnológicas em se produzir tais materiais carbonáceos porosos estão em como induzir e controlar a porosidade, o grau de hidrogenação, a composição dos radicais adsorvidos e sua nano-cristalinidade. Recentemente, uma técnica ultrasônica foi utilizada para depositar carbono nanoporoso (CP) sobre aço inoxidável, a fim de ser utilizado como membrana para separação de gases [4]. O Álcool polifurfuril, $(C_4H_3OCH_2OH)_n$, foi utilizado como precursor do carbono. No entanto, estes filmes são bem espessos ($> 10 \mu\text{m}$) e nenhuma informação sobre sua micro-estrutura ou suas potenciais propriedades ópticas foram reveladas.

Neste trabalho, foi utilizado álcool polivinílico ($-CH_2CHOH-$) como precursor do carbono para a deposição de filmes finos de CP altamente luminescentes sobre uma matriz de silício poroso e também sobre silício cristalino (Si-c). O álcool polivinílico (PVOH) foi escolhido devido 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). A superfície do SP foi infiltrada com álcool polivinílico somente por difusão, formando uma filme de carbono molhado na superfície do SP, o qual foi convertido para CP por uma subsequente pirólise em atmosfera de hélio. Foi obtida uma cobertura completa da superfície do SP com boa adesão à estrutura do SP. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), micro-análise por sonda eletrônica (EPMA - electron probe micro-analysis), espectroscopia Raman e fotoluminescência à temperatura ambiente.

2. Procedimento experimental

2.1. Preparação do silício poroso

As amostras de silício poroso foram formadas pela anodização de lâminas de silício tipo *p*, com orientação cristalina <100> e resistividade 0,6 Ωcm. O eletrólito usado foi uma mistura de HF (48 %), etanol (98%) e água deionizada na proporção de (1:2:2). Para a anodização foi aplicada polarização entre a parte de trás da lâmina e um contra-eletródo de grafite imerso no eletrólito. As amostras (com 1 cm de diâmetro na área de anodização) foram corroídas no escuro com uma densidade de corrente aplicada de 10 mAcm⁻² durante 2 horas. Para isto foi utilizada uma célula eletroquímica cuja área de anodização possui diâmetro de 1 cm, conforme descrito no Capítulo de Materiais e métodos. Este procedimento permitiu a deposição simultânea de filmes de PVOH tanto sobre o SP (área central do substrato) como sobre o Si-c polido (restante do substrato). O SP formado sob estas condições possui poros profundos (>100 μm) [5]. Finalmente, as amostras foram lavadas em etanol e secas em chapa quente a 443 K por 2 horas.

2.2. O processo de revestimento

Após secas, as amostras de SP foram imediatamente imersas em álcool polivinílico diluído em água deionizada em uma concentração de 25 g/l, e permanecendo em repouso por 24 horas na posição vertical. Após, as amostras foram cuidadosamente removidas da solução e colocadas em uma chapa quente a uma temperatura de 333 K, por 10 minutos para secagem. A pirólise foi realizada em um forno em atmosfera de hélio a pressão constante de 60 Torr e fluxo total de 20 sccm. A temperatura do forno foi elevada da temperatura ambiente a temperatura final de pirólise em 2 horas, e reduzida à mesma taxa, perfazendo um tempo total de processamento de 4 horas. Estas taxas de aquecimento e resfriamento reduzidas foram utilizadas para minimizar os estresses térmicos dos revestimentos e do substrato de SP. Foram produzidos filmes com temperaturas de pirólise máxima entre 513 K e 843 K.

2.3. Análise morfológica

As morfologias das amostras foram analisadas por microscopia óptica, microscopia de força atômica (AFM – atomic force microscopy) e microscopia eletrônica de varredura (SEM - scanning electron microscopy), utilizando o Nanoscope II AFM e o JSM-5900 LV SEM. Suas composições químicas foram avaliadas a partir do espectro de raios-X elemental obtido das amostras durante o bombardeamento por elétrons (micro-análise por sonda eletrônica – EPMA acoplado ao SEM). Durante as análises EPMA foi utilizada uma voltagem de aceleração de 15 kV.

2.4. A análise Raman e de fotoluminescência

As espectroscopias Raman e de fotoluminescência, ambas com alta resolução espacial (micro-Raman e micro-fotoluminescência, respectivamente) foram realizadas usando um sistema da marca Renishaw equipado com um microscópio cujo diâmetro focal era em torno de 2 μm , operando a temperatura ambiente. Foram realizadas cinco medidas com tempos de integração entre 60 e 300 segundos cada. Um laser de Ar^+ (6mW) foi utilizado como fonte de excitação com $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ para ambas as medidas de micro-Raman e de micro-fotoluminescência.

3. Resultados e discussão

A Figura III-1 mostra uma imagem SEM típica da seção de corte de uma amostra deliberadamente fraturada de CP depositado sobre Si-c. A temperatura de pirólise foi de 513 K. Pode ser observado que o filme apresenta uma estrutura com paredes verticais. Tais estruturas podem estar relacionadas com os planos cristalinos do polímero PVOH. Uma alta porosidade pode ser observada na interface CP/Si-c. Adicionalmente, o topo da superfície do filme de CP é praticamente plano, com espessura do filme em torno de 17 μm . A Figura III-2 mostra uma imagem AFM tridimensional típica do topo da superfície da amostra de CP pirolisada a uma temperatura de 743 K (também depositada sobre Si-c). A estrutura da superfície

apresenta formações arredondadas com diâmetro de aproximadamente 35 nm, que contém pequenos poros com diâmetro aproximado de 5 nm, com uma distribuição polimodal.

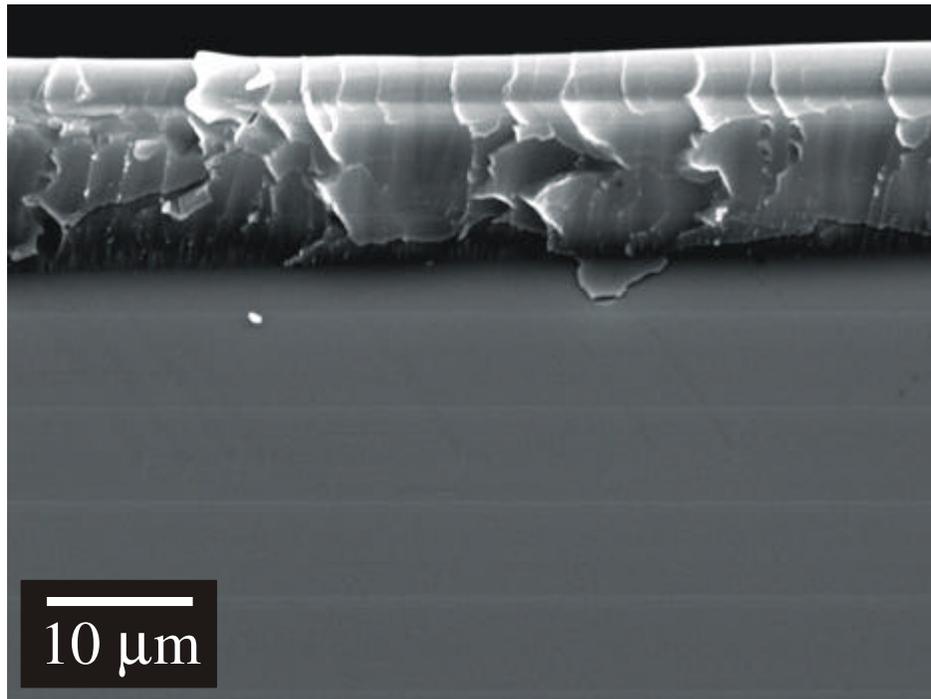


Figura III-1. Imagem SEM típica da seção de corte da interface CP/Si-c. Esta amostra foi pirolisada a 513 K.

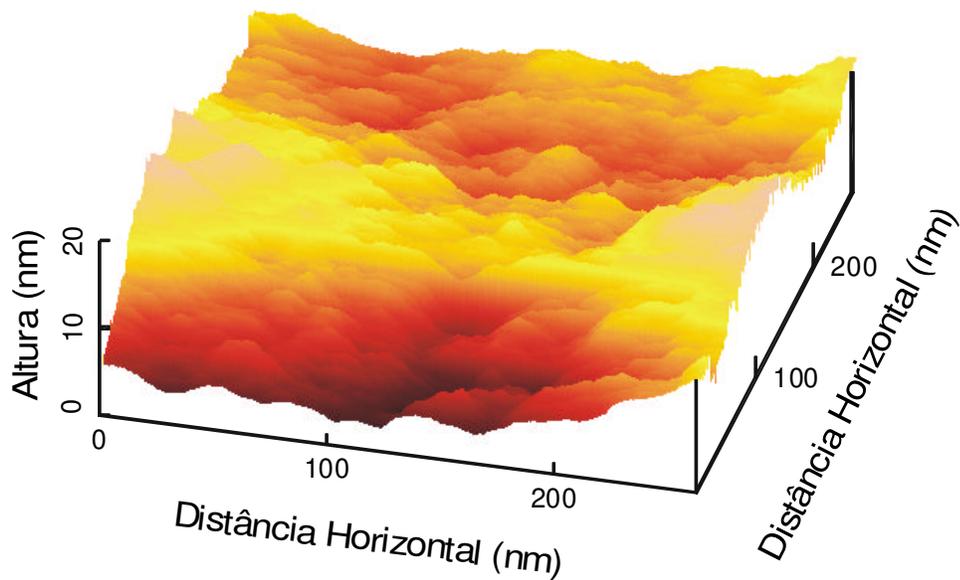


Figura III-2. Imagem AFM típica do topo da superfície de uma amostra de CP depositada sobre Si-c e pirolisada a 743 K.

Os filmes de SP são relativamente muito espessos, com poros colunares se estendendo de 130 μm a 220 μm a partir da superfície original do Si-c, como ilustra a Figura III-3. Os tamanhos dos poros vão desde a escala nanométrica até a escala micrométrica, com uma alta densidade de poros. Os macroporos são facilmente identificados na superfície, pois suas bordas tem o formato em cruz, acompanhando a orientação cristalina $\langle 100 \rangle$ do substrato de Si-c.

Pode ser observado uma boa adesão entre o álcool polivinílico e a superfície do SP, facilitando a cobertura uniforme de toda a área imersa do SP. Após a pirólise, verificou-se através de microscopia óptica que os revestimentos apresentam boa transparência óptica e também mantém boa aderência com a superfície do SP, com poucos defeitos e baixo estresse mecânico, como mostra a Figura III-4.

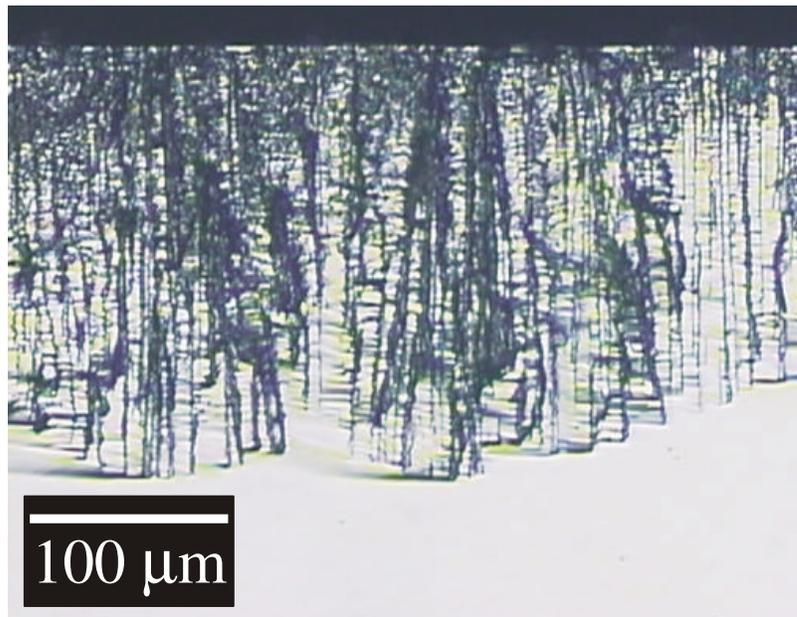


Figura III-3. Micrografia óptica típica da seção de corte de um filme de SP crescido sobre Si-c, ilustrando a profundidade dos poros das amostras utilizadas neste trabalho.

As imagens SEM típicas das amostras (ver Figuras III-5 (a) e (b)) revelam que o revestimento é transparente aos elétrons, pois as bordas dos macroporos do SP (em forma de cruz com $\sim 2 \mu\text{m}$) ainda podem ser observadas. Várias estruturas arredondadas com $\sim 0,2 \mu\text{m}$ de diâmetro também estão presentes sobre a superfície polimerizada do filme. Como pode ser observado na Figura III-5 (b), o filme provavelmente encobre as superfícies abertas dos macroporos. Imagens SEM das seções de corte da estrutura da interface revestimento/SP (as amostras foram deliberadamente fraturadas) são mostradas nas Figuras III-6 (a), (b) e (c). Pode ser observado que os poros crescem tanto na posição vertical quanto na horizontal no cristal de Si.

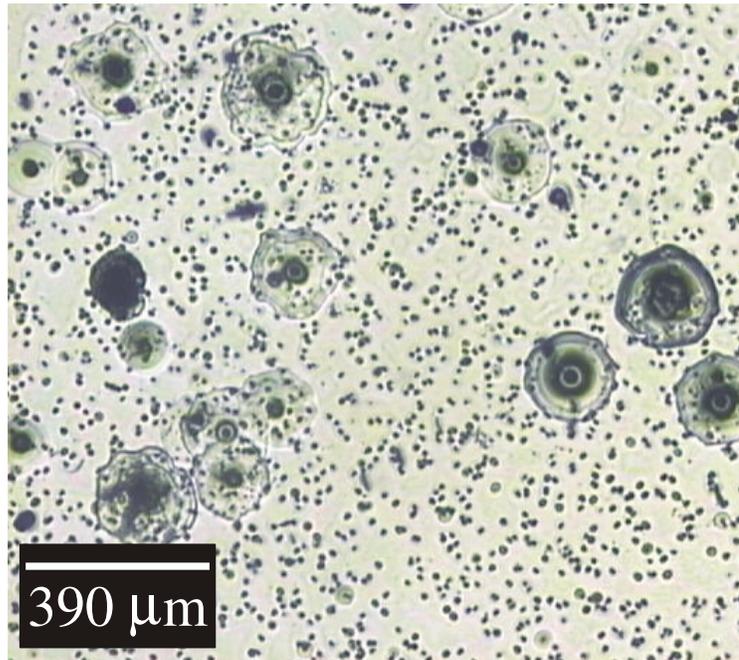


Figura III-4. Micrografia óptica típica dos filmes de CP depositados sobre Si-c. Os filmes apresentam boa transparência permitindo a observação dos poros e também boa aderência ao SP com poucos defeitos. Imagem da amostra pirolisada a 743 K.

A Figura III-6 (a) mostra que o revestimento quase que recobre completamente os poros do SP na superfície, mas parece não penetrar verticalmente a grande profundidade dentro da estrutura do SP. A Figura III-6 (b) ilustra uma vista interessante de um grande poro vertical com profundidade $> 30 \mu\text{m}$. Aparentemente, o revestimento também recobre o topo da superfície deste grande poro, pois nenhuma descontinuidade na camada de revestimento pode ser observada. A Figura III-6 (c) mostra uma visão aumentada da interface revestimento/SP, onde o perfeito assentamento ou mesmo a intercalação de ambos os materiais na interface pode ser visto.

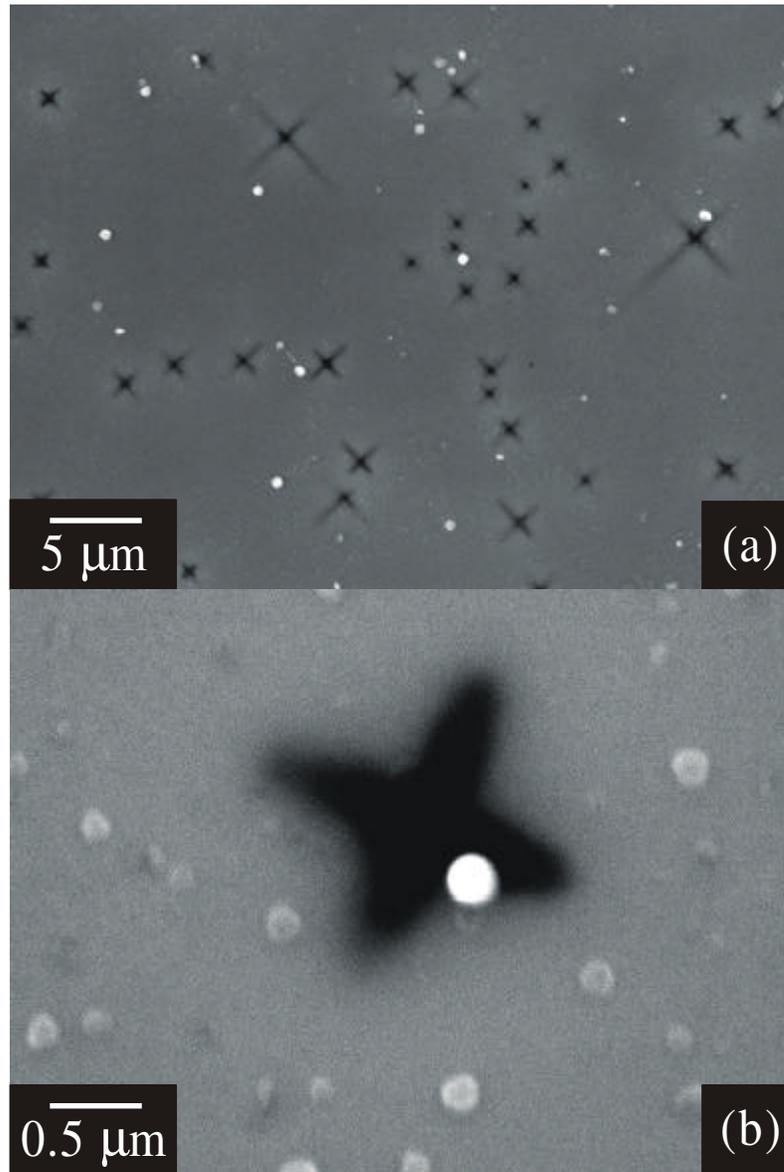


Figura III-5. Micro-estruturas típicas reveladas por imagens SEM de topo. O revestimento exibe transparência eletrônica, permitindo a observação que os macroporos de SP provavelmente tem sido recobertos pelo filme de carbono (esta amostra foi pirolisada a 743 K). Adicionalmente, varias estruturas com formato esférico e diâmetro aproximado de $0,2 \mu\text{m}$ estão aleatoriamente distribuídas pela superfície polimerizada do filme. (b) é uma ampliação de (a) para mostrar detalhes do revestimento nas bordas de um macroporo.

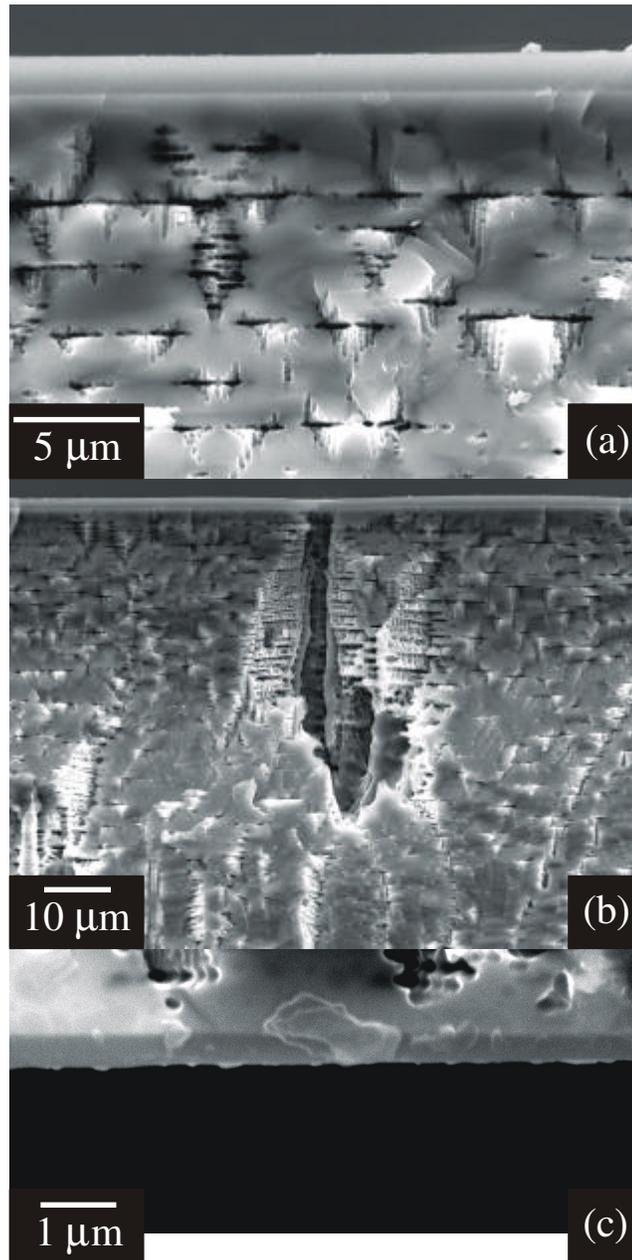


Figura III-6. Imagens SEM típicas da seção de corte da estrutura revestimento/SP (estas amostras foram pirolisadas a 743 K); (a) o revestimento aparentemente recobre todos os nanoporos do SP com um filme de espessura uniforme; (b) visão geral da seção de corte, revelando o revestimento de um largo (e profundo) macroporo; (c) Aumento mostrando que aparentemente todos os nanoporos na superfície tem sido cobertos, mesmo nas áreas de alta porosidade. Alguma penetração do filme de carbono na estrutura do SP pode ter ocorrido.

Pode ser observado que o filme adere perfeitamente à superfície do SP, formando um filme com espessura aproximadamente constante. A resolução da micrografia SEM não permite que sejam obtidos detalhes mais precisos, devido a efeitos de carregamento eletrostático no filme. Observa-se também que a espessura do filme de CP na superfície do SP é em torno de 1,5 μm e, no entanto, muito menor que a espessura dos filmes de CP sobre Si-c.

A espessura uniforme dos filmes é devido à característica inerente do processo de cristalização do PVOH. Quando a lâmina de silício é removida da solução diluída de PVOH, as forças moleculares de adesão entre o polímero e o Si são suficientemente grandes para manter a uniformidade do filme nesta superfície. Expondo o filme em atmosfera ambiente, o estresse superficial na interface PVOH-ar, induz um aumento local nas ligações poliméricas e quase toda camada superficial (casca) sofre imediata cristalização [6]. A superfície do filme adquire propriedades vítreas, enquanto seu interior permanece na forma gelatinosa, ajustando-se perfeitamente na superfície do Si até sua completa cristalização. Após a pirólise, o filme continua mantendo uma espessura uniforme, indicando que as forças de adesão entre o polímero e o Si são suficientes para prevenir a ruptura, mesmo após as dilatações e contrações térmicas induzidas pelo aquecimento e resfriamento. A espessura menor observada nos filmes de CP depositados sobre SP, em comparação com os filmes de CP depositados sobre Si-c, pode ser devido às forças de adesão menores entre o polímero e o SP ou à perda de parte do material polimérico no interior dos poros.

A micro-análise por sonda eletrônica (EPMA) do revestimento (ver Figura III-7) revelou a presença de carbono ($K_{\alpha} = 0,282 \text{ keV}$), oxigênio ($K_{\alpha} = 0,523 \text{ keV}$), sódio ($K_{\alpha} = 1,04 \text{ keV}$) e silício ($K_{\alpha} = 1,74 \text{ keV}$). Contaminação por sódio ocorreu, provavelmente, como resultado da manipulação das amostras ou possivelmente contaminação dentro do forno. O oxigênio, provavelmente, origina-se dos radicais OH do álcool polivinílico, usado como precursor e parece fazer parte da composição do revestimento, em conjunto com o carbono.

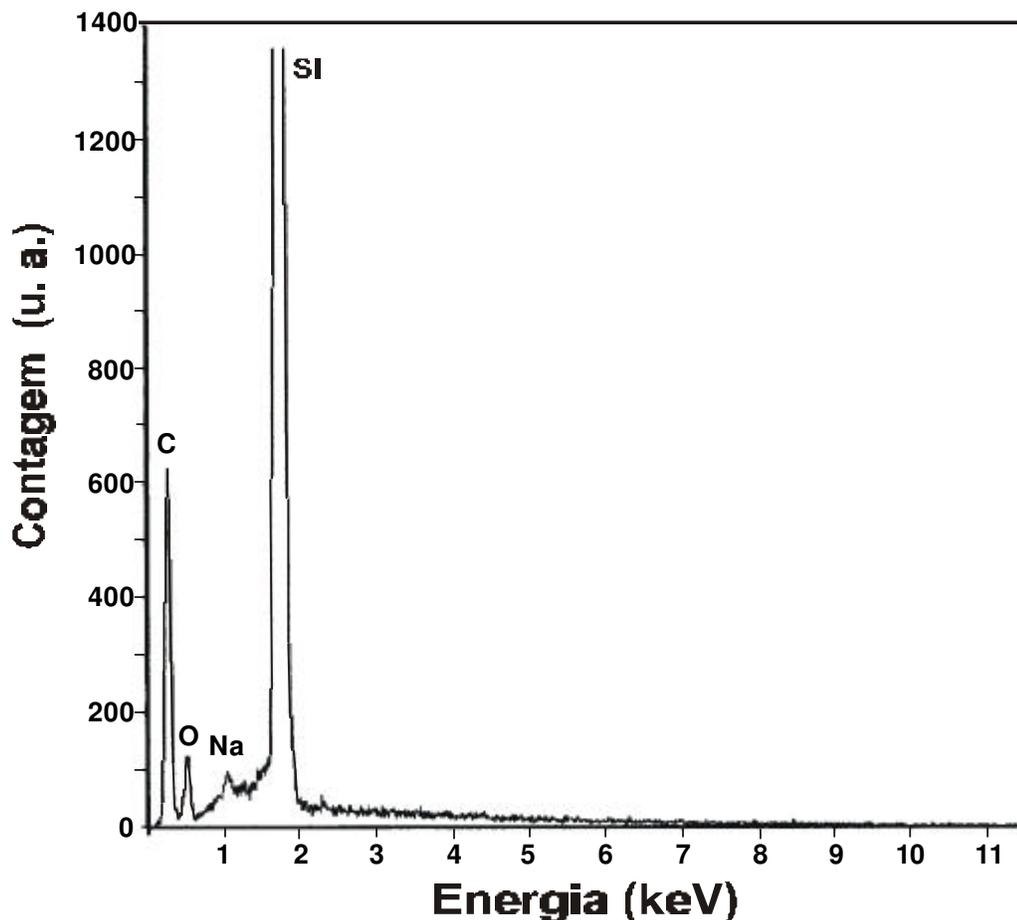


Figura III-7. Espectro EPMA típico da estrutura revestimento/SP após a pirólise.

As Figuras III-8 (a, b, c) apresentam espectros Raman típicos de alta resolução espacial das amostras preparadas as temperaturas de 333 K, 743 K e 843 K, respectivamente. Estes espectros são idênticos tanto para as amostras preparadas sobre SP quanto para as amostras preparadas sobre Si-c. Os espectros Raman das amostras preparadas nas temperaturas de 513 K e 623 K não puderam ser obtidos devido à intensa luminescência observada. Os espectros dos filmes secos a temperatura ambiente (333K - veja Figura III-8(a)) apresentam um pico pouco intenso em 1434 cm^{-1} inerente ao PVOH, o qual não se sabe a que é atribuído. Seguindo com a pirólise, mais dois picos largos aparecem, um intenso em torno de 1601 cm^{-1} e outro menor em torno de 1364 cm^{-1} , com uma pequena componente em 1434 cm^{-1} (veja Figuras III-8(b) e (c)). A largura do pico em 1601 cm^{-1} é em torno de 70 cm^{-1} , e é praticamente a

mesma nas amostras pirolisadas a 743 K e 843 K. No espectro das amostras pirolisadas a 843 K, um pequeno pico em 1963 cm^{-1} , de origem desconhecida, é também observado. Os picos em torno de 1364 cm^{-1} e 1601 cm^{-1} são consistentes com o espectro Raman do carbono vítreo e de filmes de carbono tipo diamante (DLC - diamond like carbon), os quais apresentam dois picos largos em torno de $1345 - 1355\text{ cm}^{-1}$ (banda D) e $1574 - 1591\text{ cm}^{-1}$ (banda G) [7-9]. A presença de uma componente em 1434 cm^{-1} pode estar relacionada a ligações O-H presentes nas amostras, e que formam parte da estrutura do PVOH (veja Figura III-8(a)).

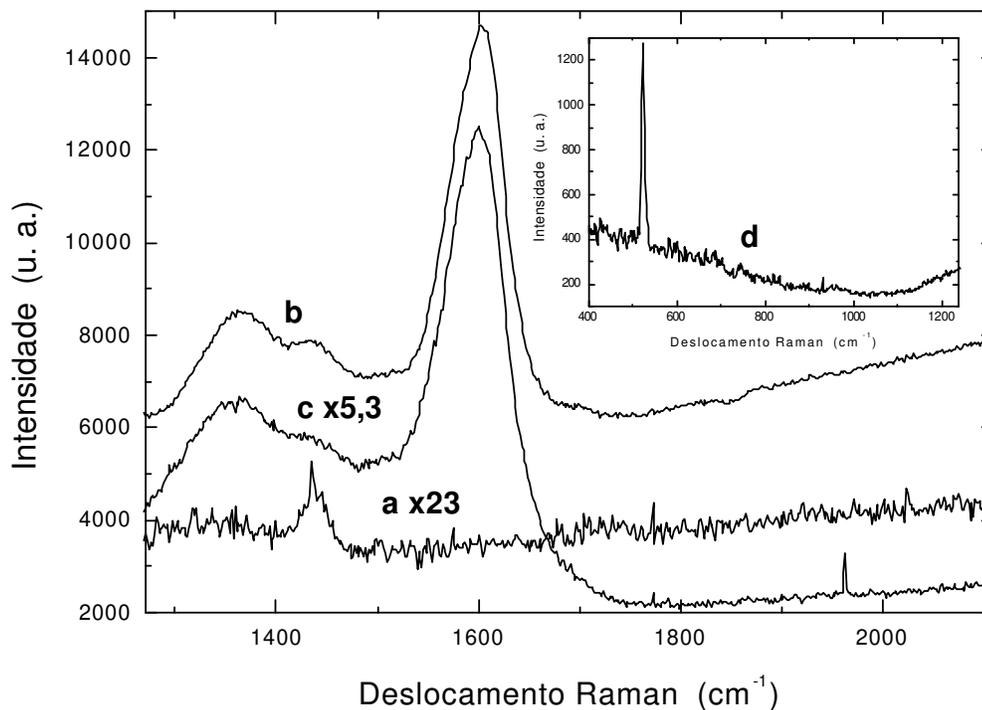


Figura III-8. Espectros Raman com alta resolução espacial (micro-Raman), típicos do topo da superfície das amostras de CP depositadas sobre Si-c e sobre SP como função da temperatura da pirólise; (a) 333 K, (b) 743 K, (c) 843 K. Estes espectros são idênticos tanto para filmes de CP depositados sobre Si-c quanto sobre SP. (d) espectro Raman típico do topo da superfície dos filmes de CP depositados sobre CP, na região entre 400 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} .

A espectroscopia Raman foi também realizada na região entre 400 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} , mas para todas as amostras depositadas sobre Si-c nenhum pico foi observado. Para as amostras depositadas sobre SP, como a espessura da camada de CP era menor, foi possível identificar o pico em $520,5\text{ cm}^{-1}$, conforme ilustra a Figura III-8(d), correspondente ao fonon Raman óptico longitudinal do Si-c [10].

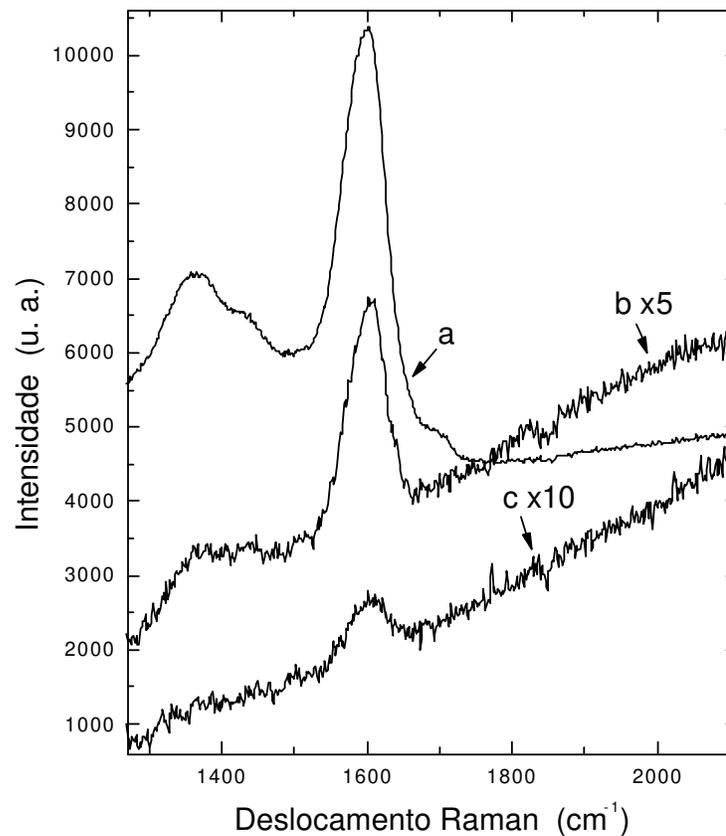


Figura III-9. Espectros Raman típicos de alta resolução espacial (micro-Raman) da seção de corte da estrutura revestimento/SP. Estes espectros foram obtidos da amostra pirolisada a 743 K. (a) Espectro realizado próximo à superfície do revestimento, (b) espectro realizado no revestimento, próximo à interface do revestimento com o SP; (c) espectro realizado no SP, próximo a interface do filme.

A Figura III-9 compara as medidas de espectroscopia Raman com alta resolução espacial realizadas na seção de corte da estrutura revestimento/SP preparada a uma temperatura de pirólise de 743 K. O espectro Raman típico do topo do filme (ver curva

(a)) mostra a presença de 3 picos, centrados em torno de 1350 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} (pequeno) e 1600 cm^{-1} (intenso). O pico pequeno em 1410 cm^{-1} também está presente nos filmes depositados anteriormente à pirólise, e é de origem desconhecida. Os picos em 1350 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} são consistentes com o espectro Raman dos filmes de carbono vítreo (1343 cm^{-1} , 1591 cm^{-1}) e DLC ($1345\text{-}1355\text{ cm}^{-1}$, $1574\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$) [7-9]. As medidas Raman efetuadas abaixo da superfície do revestimento, mas muito próximas da interface revestimento/SP, mostram apenas uma banda intensa em torno de 1600 cm^{-1} (ver curva (b)). Este pico é muito próximo de 1580 cm^{-1} atribuído ao modo C-C E_{2g} do grafite cristalino [11]. A intensidade deste pico diminui conforme as medidas Raman são realizadas em áreas mais distantes da interface (ver curva (c)) e, finalmente, cai a zero a uma distância de $2\text{ }\mu\text{m}$ da interface. Estes resultados indicam que o filme possui uma composição próxima daquela encontrada em materiais DLC, e que há indícios de alguma penetração de carbono grafítico dentro do filme de SP, próximo à interface revestimento/SP.

A Figura III-10 mostra as medidas de luminescência realizadas ao longo da seção de corte do revestimento/SP pirolisado a 743 K . No topo da superfície do revestimento (ver Figura III-10 (a)) a luminescência é muito intensa, com um perfil largo e gaussiano, centrado em 670 nm . Os dois picos estreitos presentes neste espectro correspondem às linhas Raman da estrutura DLC. Medidas realizadas próximo da interface revestimento/SP (ver Figura III-10 (b)) mostram espectro similar, mas a intensidade da luminescência decai rapidamente. Medidas realizadas na camada de SP (ver Figura III-10(c)) mostram um pico largo e gaussiano centrado em torno de 650 nm , que corresponde à luminescência característica do SP, observado anteriormente à deposição do revestimento. O pequeno pico na região de baixo comprimento de onda está relacionado somente com a linha Raman do silício ($520,5\text{ cm}^{-1}$) e claramente indica que não há luminescência associada com contaminação por carbono. Portanto, pode-se concluir que as propriedades do SP são preservadas após o revestimento.

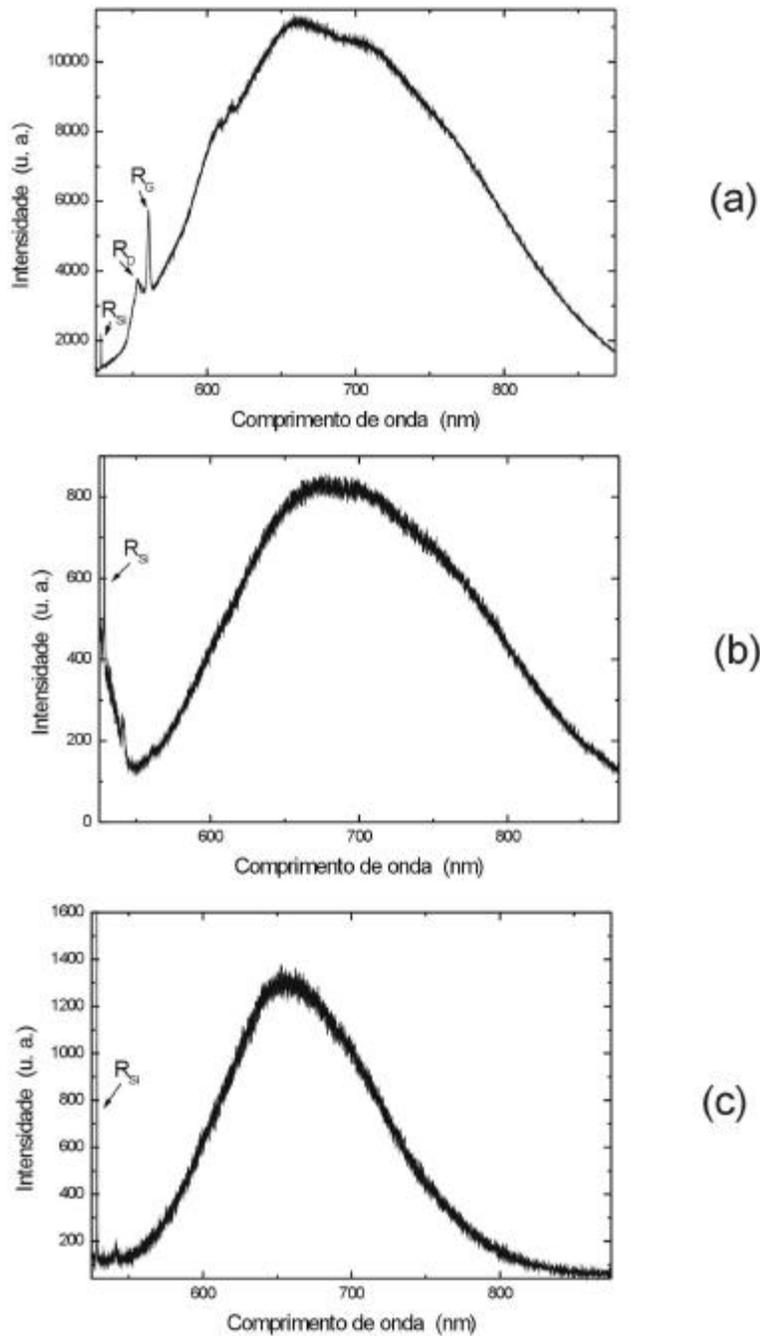


Figura III-10. Espectros típicos de fotoluminescência realizados na seção de corte da estrutura revestimento/SP. (a) Espectro realizado no filme, próximo ao topo da superfície; (b) espectro realizado na interface filme/SP; (c) espectro realizado na micro-estrutura do SP. Estes espectros foram obtidos na amostra pirolisada a 743 K.

Adicionalmente, também é interessante observar que a luminescência do revestimento é muito mais intensa que a luminescência intrínseca do SP.

A Figura III-11 compara os efeitos da temperatura de pirólise com a luminescência do revestimento. O revestimento formado após a secagem do álcool polivinílico sobre o SP não é luminescente antes da pirólise. Entretanto, pode ser observado na curva (a), que após a pirólise a 513 K o revestimento se torna altamente luminescente, com uma forma gaussiana centrada em torno de 600 nm. Aumentando a temperatura da pirólise para 623 K, a intensidade de luminescência decresce e produz um pequeno desvio para o vermelho no espectro. (ver curva (b)). A 743 K (ver curva (c)) ocorre uma grande atenuação na intensidade e um aumento no desvio para o vermelho (~70nm), se comparado com a amostra preparada a 513 K. Os dois picos estreitos que aparecem no espectro são correspondentes às linhas Raman do DLC (como pode ser visto na Figura III-9(a)). A 843 K (ver curva (d)) a luminescência do revestimento praticamente desaparece. Adicionalmente às linhas Raman do DLC, dois picos largos podem ser observados. O pico largo em torno de 600 nm é provavelmente relacionado as ligações luminescentes remanescentes do revestimento e o pico largo, de menor intensidade, em torno de 650 nm, pode ser associado à luminescência característica do SP.

A Figura III-12 compara a luminescência das amostras preparadas a diversas temperaturas sobre Si-c, como indicado. Os picos estreitos que aparecem à esquerda do espectro correspondem aos modos ativos Raman D e G da estrutura do carbono. A amostra seca a 333 K (curva (a)) é praticamente não luminescente, exceto pelo pequeno pico em ~605 nm. A maior luminescência foi observada para amostras pirolisadas a 513 K (curva (b)). O espectro destas amostras é praticamente gaussiano, centrado em ~630 nm, com uma componente em torno de 608 nm. Com o aumento da temperatura da pirólise há um decréscimo na intensidade da luminescência, mas mantendo o mesmo perfil gaussiano centrado em ~630 nm, como indicado no espectro da amostra pirolisada a 623 K (curva (c)). Para maiores temperaturas de pirólise a

luminescência continua a decrescer, como pode ser visualizado nas curvas (d) e (e), cujos espectros correspondem às amostras preparadas a 738 K e 843 K, respectivamente. Nestes 2 últimos espectros podem ser observadas a presença de 2 picos em torno de ~605 nm e a presença de outro em ~658 nm (largo).

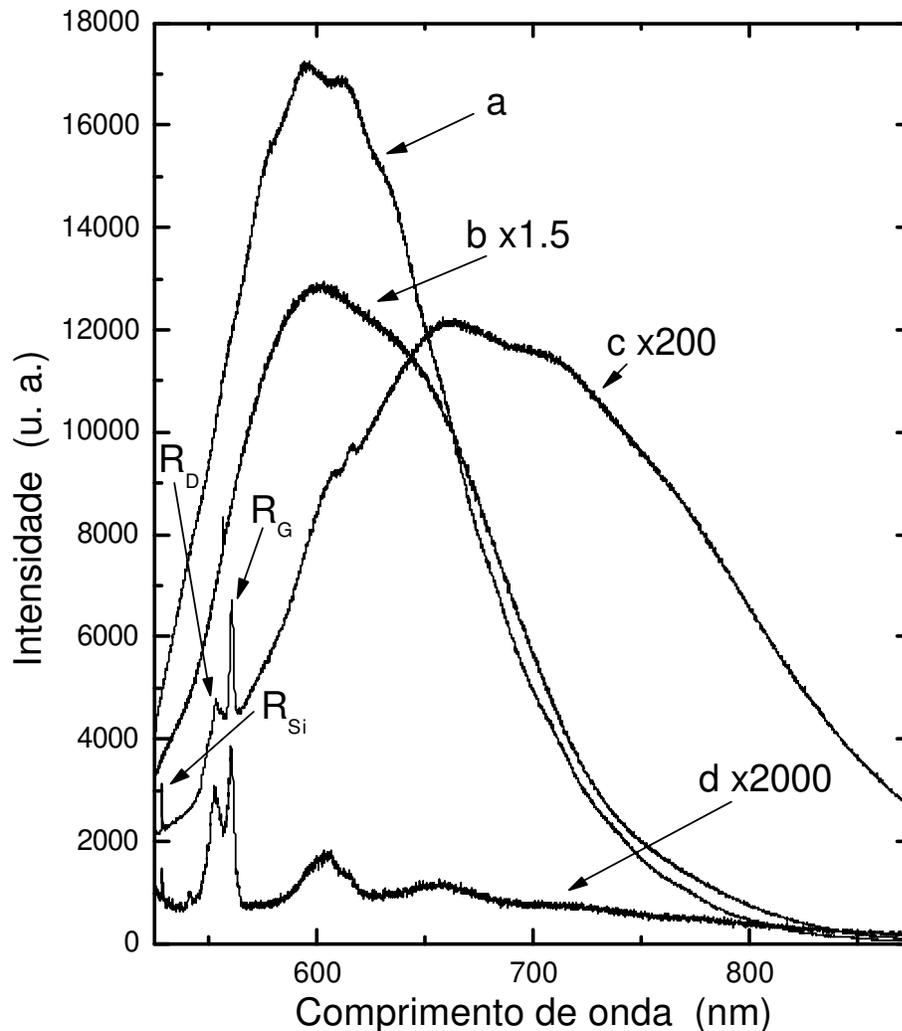


Figura III-11. Dependência típica das propriedades luminescentes da estrutura revestimento/SP versus a temperatura de pirólise utilizada na preparação das amostras. As amostras foram pirolisadas em (a) 513 K; (b) 623 K; (c) 743 K e (d) 843 K. Os filmes produzidos a 513 K e 623 K são altamente luminescentes à temperatura ambiente, sendo impossível a identificação de sua estrutura pela

espectroscopia Raman. As amostras preparadas a temperaturas maiores (743 K e 843 K) mostram linhas Raman correspondentes à estrutura DLC, como indicado em (c) e (d).

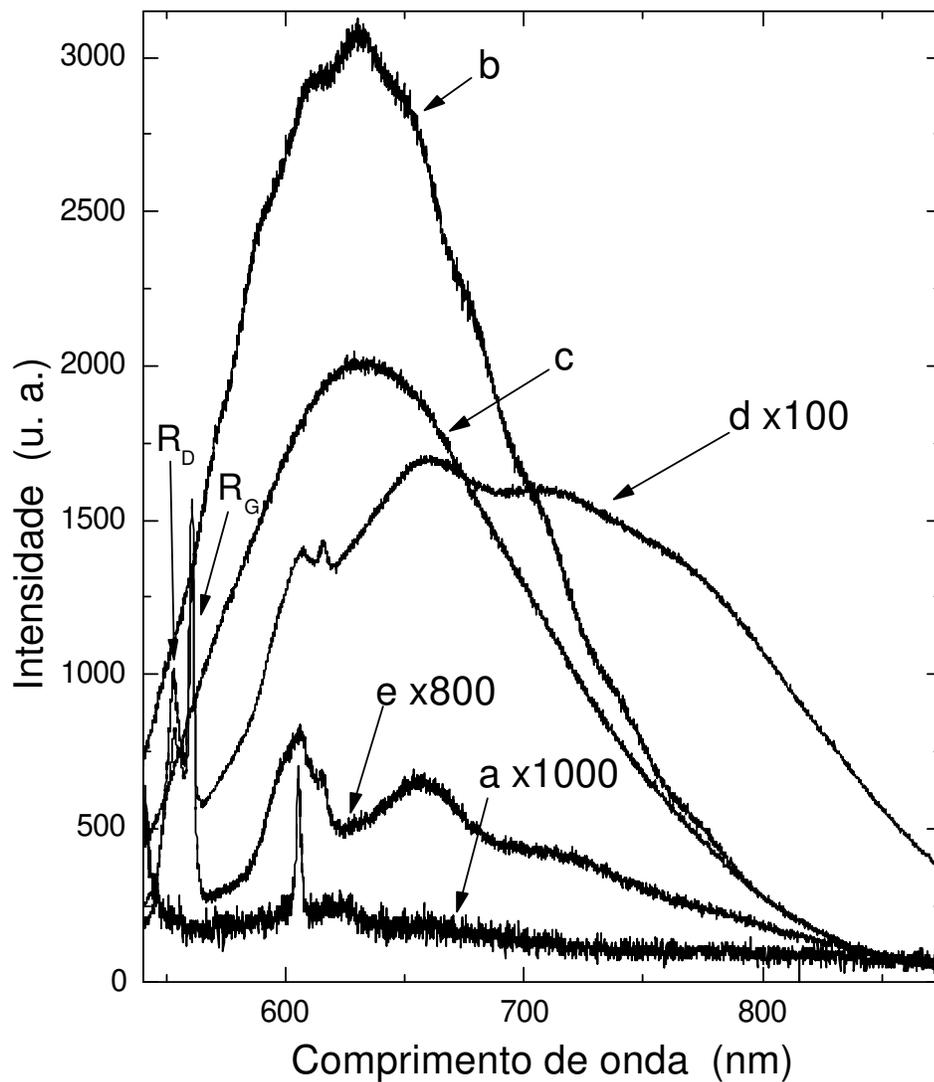


Figura III-12. Espectros de luminescência com alta resolução espacial típicos dos filmes de CP depositados sobre Si-c como função da temperatura da pirólise a, (a) 333 K, (b) 513 K, (c) 623 K, (d) 743 K e (e) 843 K.

A origem da luminescência destes filmes em 605 nm pode ser atribuída à estrutura do PVOH, pois este pico está presente em quase todas as amostras, da

amostra seca a 333 K até a amostra pirolisada a 843 K. O perfil gaussiano intenso da luminescência observada nas amostras pirolisadas a 513 K e 623 K, pode ser atribuído às estruturas de carbono hidrogenadas presentes nos filmes após pirólise. Em altas temperaturas (743 K e 843 K) a perda de hidrogênio durante a pirólise pode ser maior e, no entanto, pode estar relacionada ao decréscimo na luminescência.

A Figura III-13 permite a comparação da luminescência das amostras depositadas sobre Si-c e SP. Os procedimentos de deposição foram absolutamente os mesmos, pois as superfícies do Si-c e do SP formavam parte do mesmo substrato, tendo sido processados simultaneamente. Os espectros (a) e (b) representam a luminescência das amostras de CP depositadas sobre SP e sobre Si-c, respectivamente, e pirolisadas a uma temperatura de 513 K. Pode ser observado que a luminescência das amostras depositadas sobre SP tem aproximadamente o triplo da luminescência que as amostras depositadas sobre Si-c, e também um pequeno deslocamento para o azul (~30 nm) no pico do espectro. Estas diferenças também são observadas nas amostras preparadas a temperatura de 623 K, onde o espectro (c) corresponde ao CP depositado sobre SP e o espectro (d) corresponde ao espectro de CP depositado sobre Si-c. A maior intensidade observada nas amostras depositadas sobre SP não pode ser atribuída à luminescência intrínseca do SP, o qual (para o SP usado neste estudo) possui, comparativamente, uma intensidade 10 vezes menor que a intensidade das amostra de CP. Outro fato intrigante é que a aparente espessura do CP depositado sobre o SP é menor que a do filme de CP depositado sobre o Si-c. No entanto, esta luminescência deveria ser menor, pois a espessura do filme sobre SP (~1,5 μm) é bem menor que a espessura sobre o Si-c (~17 μm) e a profundidade de foco do laser de diagnóstico é maior que 2 μm . Aparentemente, não há penetração do CP dentro dos poros (ver Figura III-6 e Figura III-9), mesmo naqueles com diâmetro maior, descartando a hipótese que o PVOH se difunde pelos poros do SP, aumentando a espessura efetiva do filme de carbono muito acima da espessura avaliada através da medida de profundidade realizada na interface polímero/SP. Apesar das análises micro-Raman e

de micro-fotoluminescência não indicarem a presença do CP nos poros do SP, a uma profundidade considerável, isto não significa que não exista a interação destes materiais na interface dos mesmos, produzindo uma luminescência muito intensa, pois também é possível produzir filmes de SP altamente luminescentes e com espessuras ínfimas, da ordem de algumas dezenas de nanômetros. Estes resultados sugerem que o polímero pode estar se difundindo dentro da estrutura do silício poroso próximo a interface e ativando suas propriedades luminescentes.

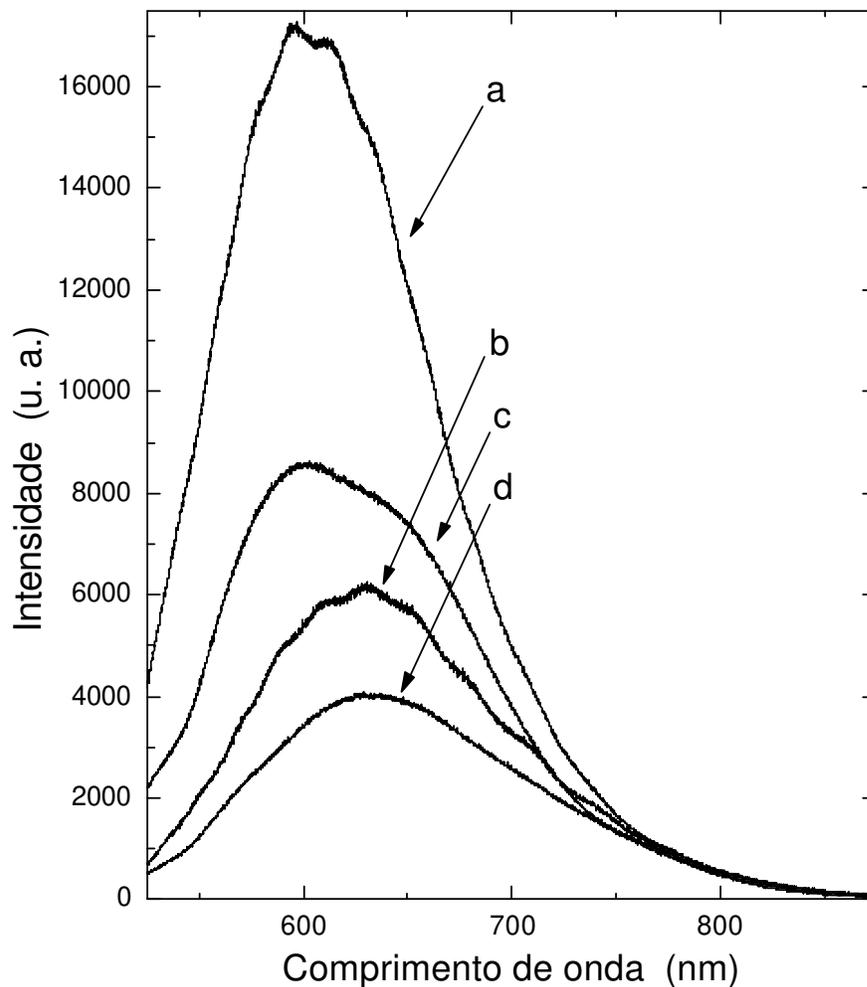


Figura III-13. Espectros de fotoluminescência dos filmes de CP depositados sobre SP (curvas (a) e (c)) ou sobre Si-c (curvas (b) e (d)) em diferentes temperaturas. As curvas (a) e (b) correspondem a pirólise a temperatura de 513 K, e as curvas (c) e (d) a pirólise a temperatura de 623 K.

4. Conclusões

Foram obtidos filmes de CP altamente luminescentes pela pirólise de PVOH cristalino. Estes filmes possuem uma espessura uniforme, são aderentes tanto à superfície do Si-c quanto à do SP, possuem uma distribuição polimodal dos poros e pequenas partículas esféricas (com alguns nanômetros) dispersas sobre suas superfícies. Tais revestimentos de CP aparentemente recobrem muito bem a superfície do SP, incluindo a superfície horizontal dos macroporos. Entretanto, há pouca penetração do carbono na estrutura do SP. As análises Raman com alta resolução espacial das amostras preparadas a diferentes temperaturas revelaram um modo Raman ativo em 1434 cm^{-1} , provavelmente relacionado com a estrutura original do PVOH, e picos largos em $\sim 1364\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1601\text{ cm}^{-1}$, os quais são compatíveis com a estrutura do carbono vítreo ou DLC. As análises de EPMA detectaram a presença de oxigênio e a contaminação das amostras com sódio. A pirólise do PVOH a 513 K ativa fortemente sua luminescência, produzindo um espectro gaussiano centrado em $\sim 630\text{ nm}$ com uma componente em $\sim 608\text{ nm}$. Temperaturas de pirólise mais altas diminuem a luminescência, ocorrendo o aparecimento de pequenos picos em $\sim 605\text{ nm}$, $\sim 615\text{ nm}$ e $\sim 658\text{ nm}$. O pico em $\sim 605\text{ nm}$ está presente em quase todos os espectros, mesmo naquele em que a amostra é preparada a 333 K, o que sugere que este pico pode ser atribuído às estruturas presentes nos cristais de PVOH. A pirólise dos filmes a altas temperaturas provoca grande perda (efusão) de hidrogênio, e como eles mostram um decréscimo na luminescência, isto sugere que a forte luminescência pode ser devida à ativação das estruturas hidrogenadas das fases cristalinas do PVOH, que podem ocorrer em temperaturas na faixa de $\sim 513\text{ K}$ a $\sim 623\text{ K}$. A luminescência dos filmes de CP depositados sobre SP é muito maior que a luminescência dos filmes de CP

depositados sobre Si-c. Tal aumento não pode ser atribuído somente à luminescência intrínseca do SP, pois o tipo de SP utilizado possuía uma baixa luminescência. Entretanto não foi possível explicar com clareza qual a natureza de tal efeito. As análises micro-Raman e de micro-fotoluminescência efetuadas na seção de corte fraturada das amostras de CP/SP não apresentam informações adicionais sobre a interface destes dois materiais, o que não significa que tal efeito não possa ser proveniente da interface. Devido à pequena espessura do filmes de CP sobre SP (~1,5 μm) e ao diâmetro (2 μm) do feixe laser de análise, não foi possível inferir com precisão espacial se este efeito é proveniente da interface CP/SP. Um possível mecanismo pode ser a difusão molecular do polímero ou de suas componentes para dentro da estrutura do silício poroso, ativando suas propriedades luminescentes nesta interface, durante a pirólise. A confirmação experimental deste mecanismo levaria a uma conclusão muito importante quanto a origem da luminescência no silício poroso. Se é possível induzir a luminescência neste material através da inserção de estruturas moleculares ou radicais em seus poros, isto significaria que estes radicais presentes na superfície interna dos poros, ou uma possível interação destes radicais com a estrutura nanométrica dos poros, seriam a origem da luminescência nestes materiais. No entanto, o desvio para energias mais altas do espectro de fotoluminescência nas amostras de PVOH sobre SP, conforme a Figura III-13, indicaria uma interação entre estrutura do silício poroso e o material difundido. Contudo, ainda é necessário um maior esforço experimental para confirmar tal suposição.

5. Referências

- [1] L. T. Canham and D. Bellet, in: Proceedings of New Developments in Porous Silicon, Thin Solid Films **297**, xi (1997).
- [2] V. Parkhutik and L. T. Canham, in: Proceedings of Porous Semiconductors - Science and Technology in Porous Silicon, J. of Porous Mater. **7**: (1/2/3), 9

(2000).

- [3] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
- [4] M. B. Shiflett, H. C. Foley, *Science*, **285** 1902 (1999).
- [5] V. Baranauskas, M. C. Tosin, A. C. Peterlevitz, H. J. Ceragioli and S. F. Durrant, *Materials Science and Engineering B* **69-70**, 171 (2000).
- [6] M. O. Ngui, and S. K. Mallapragada, *J. of Polymer Science* **36**, 2771 (1998).
- [7] R. J. Nemanich and S. A. Solin, *Phys. Rev. B* **20**, 392 (1979).
- [8] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, M. Ono, and K. Matsumura, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2608 (1989).
- [9] D. S. Knight and W. B. White, *J. Mater. Res.* **4 (2)**, 385 (1989).
- [10] Z. Iqbal and S. Veprek, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **15**, 46 (1982).
- [11] F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, **53** 1126 (1970).

Capítulo IV

Silício poroso produzido por processo eletroquímico assistido por laser e suas propriedades estruturais e fotoluminescentes

1. Introdução

O processamento de materiais com laser para a produção de novos tipos de micro-estruturas, através da deposição ou remoção controlada de filmes, tem grande importância científica e um vasto potencial tecnológico de aplicações [1-4]. Uma destas aplicações é a eletroquímica assistida por laser para a modificação de superfícies de semicondutores. A superfície do semicondutor pode ser localmente excitada com o laser e então reagir com o eletrólito, para produzir a deposição ou remoção de materiais de áreas selecionadas, com ou sem polarização elétrica externa. Um resultado interessante, quando esta técnica é aplicada a cristais de silício (Si-c), é a possibilidade da obtenção de camadas de silício poroso (SP) [5-6], ou mesmo efetuando a “impressão direta” de estruturas de SP sobre o Si-c [7]. O silício poroso tem atraído muita atenção desde a descoberta de sua intensa emissão de luz visível a temperatura ambiente [8], sugerindo seu uso em dispositivos óticos ativos, tais quais células solares, sensores, displays, guias de onda, etc.

Neste trabalho foi estudado o crescimento de SP com um laser de He-Ne, objetivando a produção de filmes espessos (~50 μm) com estruturas colunares e poros profundos sem a completa destruição da estrutura do Si-c. O uso de um laser de baixa

potência (1mW) foi a única fonte de excitação empregada, o que possibilitou a minimização do dano térmico na estrutura destes filmes. Análises Raman e de fotoluminescência, ambas com alta resolução espacial, foram realizadas simultaneamente, tanto no topo da superfície dos filmes como em suas seções de corte. Foi possível correlacionar as estruturas observadas por micro-Raman (Raman com alta resolução espacial) com a luminescência das amostras, tanto no interior do silício poroso quanto em sua superfície.

2. Detalhes experimentais

Para a produção dos filmes de silício poroso foram utilizadas lâminas de silício do tipo *n* com orientação cristalina $\langle 100 \rangle$ e resistividade de 0,6 Ωcm . Para remover a camada natural de óxido, as lâminas foram mergulhadas em uma solução de HF e posteriormente limpas em metanol e água deionizada. As lâminas foram montadas na posição horizontal em uma célula eletroquímica de PTFE com diâmetro interno de 1 cm, a qual foi preenchida com o eletrólito (ver Figura II-2). Um eletrodo de grafite foi montado coaxialmente sobre a parte superior da célula, onde um feixe laser incidia verticalmente sobre o substrato imerso através de um furo no contra-eletrodo de grafite (maiores detalhes no Capítulo Materiais e Métodos). A superfície posterior do substrato de silício (a qual não entrava em contato com o eletrólito) era eletricamente conectada ao contra eletrodo através de um amperímetro. Nenhuma fonte externa foi utilizada, sendo apenas o laser a única fonte necessária para a excitação do sistema. Maiores detalhes deste sistema também podem ser encontrados na literatura [7]. O eletrólito foi uma mistura de HF (48% em peso), etanol (98% em peso) e água deionizada (DI) nas proporções (1:1:1) ou (1:1:2). A fonte de excitação empregada foi um laser de He-Ne com potência de 1mW e linha principal de emissão $\lambda = 633\text{nm}$, distribuição gaussiana sobre a superfície de reação com diâmetro gaussiano aproximado de 2 mm.

A morfologia da superfície foi examinada através da microscopia de varredura eletrônica (JSM-5900 SEM) e microscopia de força atômica (Nanoscope II AFM). A taxa de crescimento dos filmes de SP foi obtida pela medida da espessura na seção de

corte das amostras fraturadas. As espectroscopias Raman e de fotoluminescência de alta resolução espacial foram realizadas a temperatura ambiente usando um sistema Renishaw, equipado com microscópio cujo diâmetro focal do feixe era de 2 μm e empregando um laser de Ar^+ (6 mW de potência) com linha de excitação em $\lambda = 514,5$ nm.

3. Resultados e discussão

A Figura IV-1 (a, b) mostra imagens SEM típicas da seção de corte de amostras deliberadamente fraturadas. Pode ser observado que o filme de SP apresenta poros verticais profundos (linhas brancas) estendendo-se da superfície e adentrando ao silício cristalino (ver Figura IV-1(a)). Também pode ser observado que o diâmetro destes poros decresce com a profundidade. As imagens SEM obtidas em grandes ampliações (ver Figura IV-1(b)) permitem estimar que, próximo da superfície, estes poros profundos possuem diâmetros entre ~ 50 nm e ~ 200 nm. Entretanto, devido ao carregamento eletrônico destas amostras, a resolução foi insuficiente para observar detalhes da estrutura dos poros. Por consequência, foi utilizada a microscopia de força atômica para se conseguir grandes ampliações em ambas as direções vertical e horizontal (ver Figura IV-2 (a, b)). A Figura IV-2 (a) mostra uma imagem AFM típica da superfície do SP produzido com eletrólito nas proporções (1:1:1) após 10 minutos de crescimento. A superfície apresenta estruturas arredondadas com poros de diferentes dimensões. Através do uso da transformada de Fourier bidimensional aplicada à imagem, foi possível determinar que o diâmetro médio dos poros maiores é de ~ 72 nm. A Figura IV-2 (b) apresenta uma imagem AFM de uma amostra de SP produzida sob as mesmas condições que a amostra da Figura IV-2 (a), mas com tempo de corrosão de 60 minutos. A escala das duas Figuras é a mesma. Pode ser observado que existem mudanças na estrutura da superfície e um aumento no diâmetro dos poros, sendo que este diâmetro médio aumentou para ~ 92 nm. A Figura IV-2 (c) mostra um histograma da rugosidade vertical, também medida por AFM, para as amostras apresentadas na Figura IV-2 (a, b). Verifica-se que a amostra preparada com tempo de corrosão de 10 minutos (curva (a)) apresenta

aproximadamente um perfil gaussiano, com rugosidade média de ~ 30 nm. Em comparação, a rugosidade da amostra preparada com tempo de corrosão de 60 minutos

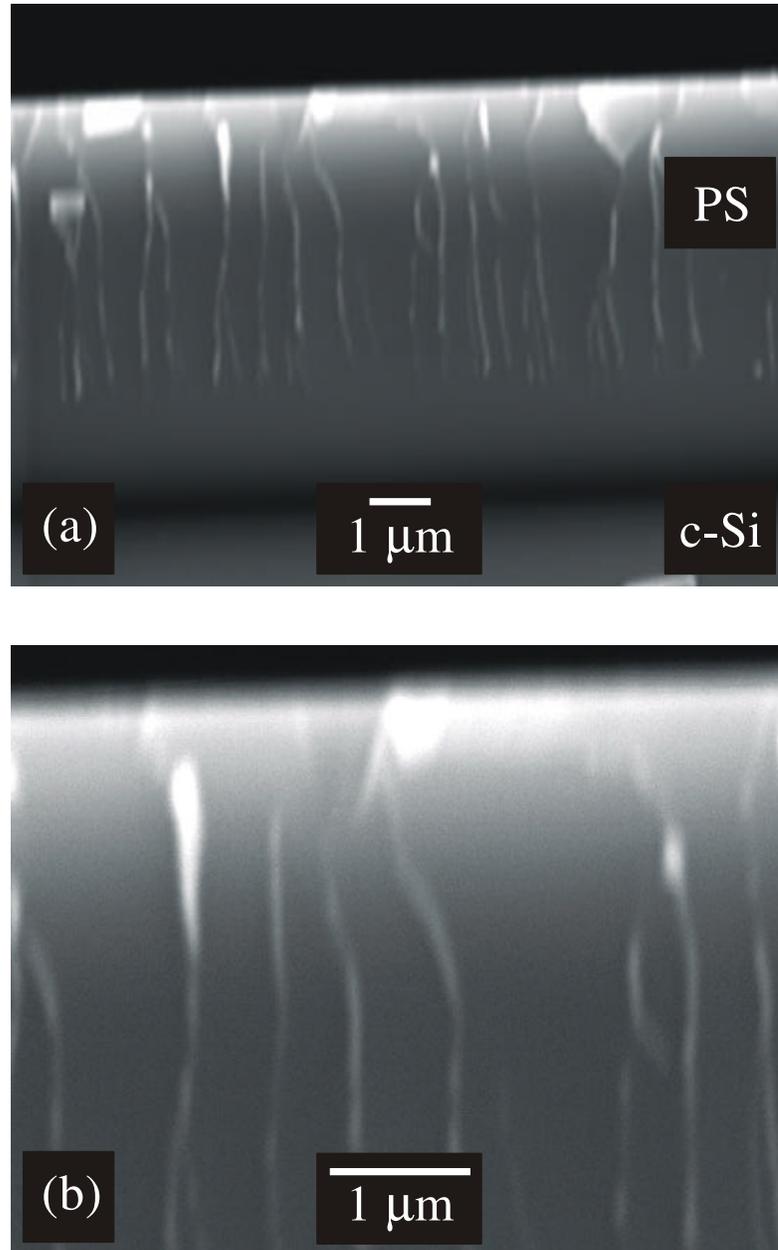


Figura IV-1. (a, b) Imagens SEM típicas da seção de corte, em diferentes ampliações, de filmes de SP preparados com eletrólito nas proporções (1:1:1) após 10 minutos de crescimento.

(curva (b)) possui uma larga distribuição, com valores de rugosidade de até ~ 160 nm e uma rugosidade média de ~ 73 nm.

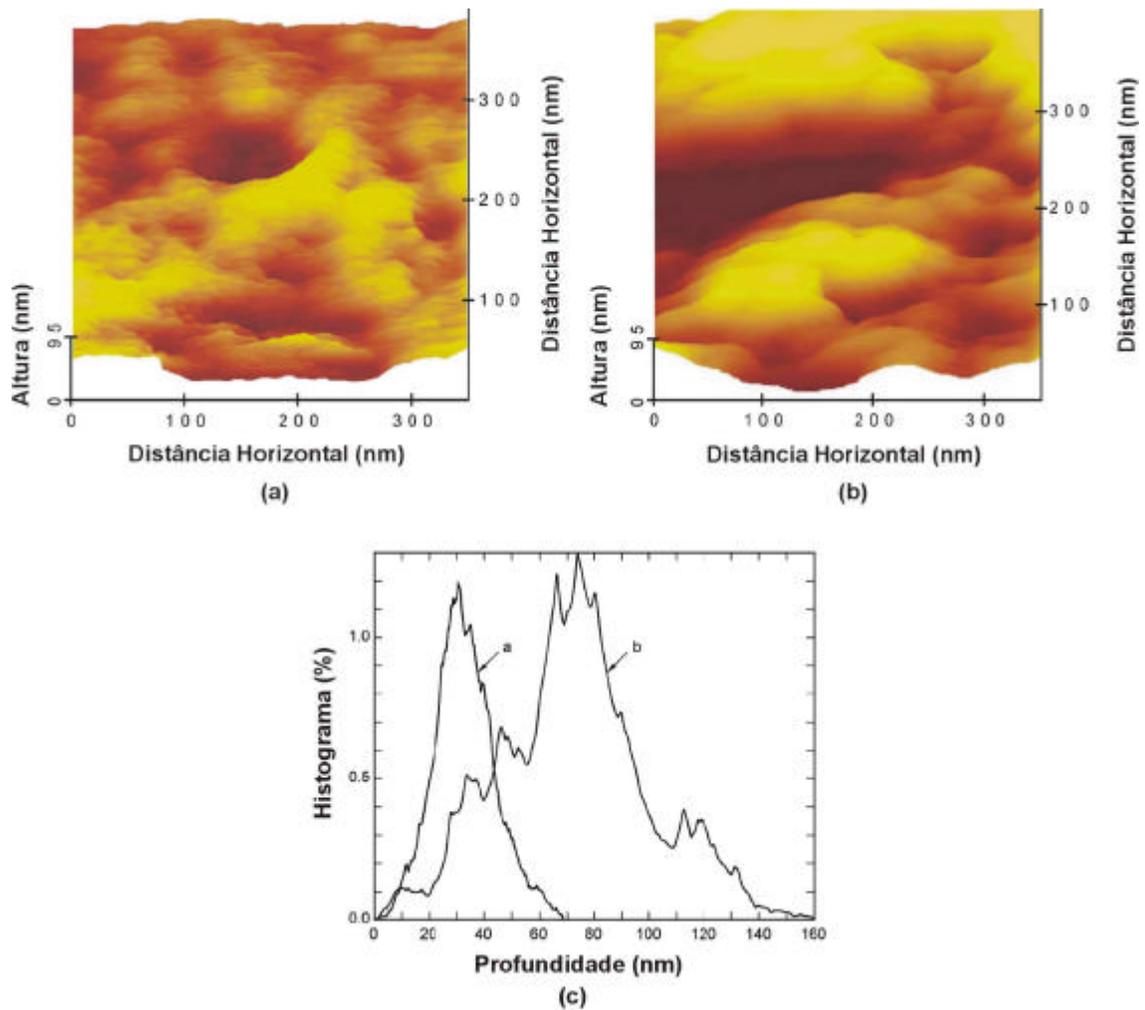


Figura IV-2. (a, b) Imagens AFM típicas do topo da superfície das amostras de SP. (a) Amostra após 10 minutos de crescimento. (b) Amostra após 60 minutos de crescimento. (c) Rugosidade vertical das amostras de SP medidas por AFM em função do tempo de crescimento (curva (a) para 10 min, curva (b) para 60 min). Todas as amostras foram crescidas com eletrólito na proporção (1:1:1).

A taxa de crescimento do SP é constante dentro do intervalo de tempo utilizado nestas experiências, entre 10 e 60 minutos. Para um eletrólito com proporções (1:1:1) a taxa média de crescimento foi de $\sim 0,78 \mu\text{m}/\text{min}$, sendo obtidas amostras de até $47 \mu\text{m}$ de espessura (60 min). A fotocorrente gerada pelo laser de 1 mW através da cela eletroquímica foi de $90 \mu\text{A}$.

A Figura IV-3 mostra um espectro Raman típico com alta resolução espacial (micro-Raman) de amostras preparadas com eletrólito nas proporções (1:1:1) para diferentes tempos de crescimento. O laser de diagnóstico incidu na superfície das

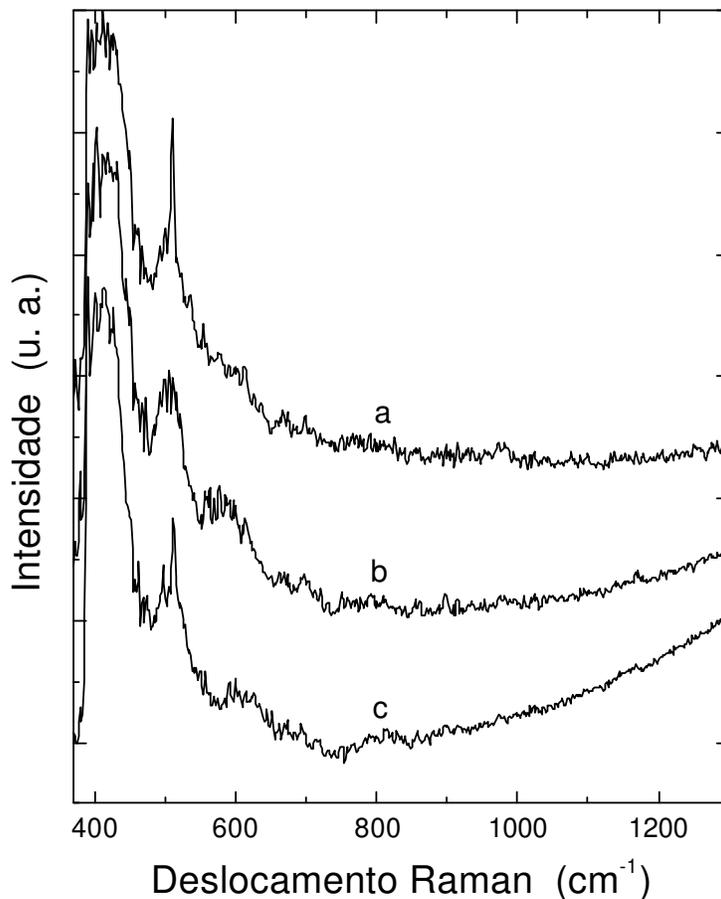


Figura IV-3. Espectros micro-Raman típicos do topo da superfície das amostras de SP em função do tempo de crescimento, para amostras preparadas em eletrólito na proporção (1:1:1). Curvas (a), (b) e (c) correspondem a 10 min, 30 min e 60 min de crescimento, respectivamente.

amostras. É observado que em todas as amostras existe um pico em $511,6 \text{ cm}^{-1}$, podendo ser interpretado como um deslocamento do fonon Raman longitudinal óptico (LO) do silício cristalino ($520,5 \text{ cm}^{-1}$) [9]. Entretanto, este pico na região entre $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ pode também ser atribuído ao pico característico do siloxeno (515 cm^{-1}) [12]. Este

pico também aparece nas amostras preparadas durante 10 e 60 minutos (ver curvas (a) e (c)). Adicionalmente, na região em torno de 470 cm^{-1} , pode ser identificado um “ombro” correspondente a uma das estruturas do siloxeno, como será explicado logo abaixo.

Basicamente existem 3 formas estruturais cristalinas do siloxeno ($\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$). A primeira, anéis com 6 silícios são conectados entre si através de átomos de oxigênio. A valência restante de cada silício é preenchida com 1 átomo de hidrogênio. Esta estrutura forma planos compostos por anéis de silício ligados por oxigênios e completos por hidrogênios [13]. Esta forma estrutural será doravante denominada siloxeno tipo I. Outra possível forma estrutural, a qual será denominada siloxeno tipo II, consiste de cadeias lineares de silício interligadas entre si através de pontes de oxigênio e terminadas em hidrogênio. Esta estrutura assemelha-se muito com as estruturas de polisilana ligadas através de oxigênios. Finalmente, uma última forma estrutural, a qual será denominada siloxeno tipo III, consiste de planos corrugados de silício terminados por hidrogênio e hidroxila formando uma estrutura tal como a do grafite. No entanto, o silício possui ligações sp^3 , ao contrário do grafite que possui ligações sp^2 . Segundo a literatura, os siloxenos possuem um pico característico em $\sim 515\text{ cm}^{-1}$ [12]. Ao siloxeno tipo I é atribuído também um pico largo em torno de 470 cm^{-1} . Estima-se que o espectro Raman do siloxeno tipo II seja próximo ao da polisilana, a qual possui 4 modos Raman ativos em $\sim 482\text{ cm}^{-1}$ (Si-Si), $\sim 630\text{ cm}^{-1}$, $\sim 909\text{ cm}^{-1}$ e 2115 cm^{-1} [14]. Desta forma, acredita-se que o oxigênio que liga as cadeias de polisilana formando o siloxeno tipo II teriam pouca influência no espectro Raman. O siloxeno tipo III pode ser identificado pelo pico largo entre 380 cm^{-1} e 410 cm^{-1} [12], entretanto o siloxeno tipo I também pode exibir este modo vibracional, mas associado ao pico em $\sim 470\text{ cm}^{-1}$.

Picos secundários em torno de 490 cm^{-1} e 520 cm^{-1} também aparecem, podendo ser interpretados como espalhamento causado pelos nanocristais de SP [10]. As amostras preparadas com tempo de crescimento de 30 minutos (curva (b)) não apresentam o pico abrupto em $511,6\text{ cm}^{-1}$, no entanto possuem o pico largo centrado em 510 cm^{-1} e atribuído ao pico característico do siloxeno. Nota-se que o pico característico medido está deslocado de $\sim 5\text{ cm}^{-1}$ com relação ao pico medido no siloxeno puro. Isto pode ser

devido às ligações entre o siloxeno e as estruturas de Si-c e SiO_x remanescentes da corrosão. Nas amostras preparadas durante 30 e 60 minutos, é observado também um lóbulo com intensidade pequena entre ~540 cm⁻¹ e ~650 cm⁻¹. Este lóbulo pode ser devido às espécies Si-H_x presentes na superfície do SP ($\omega^R = \sim 590 \text{ cm}^{-1}$), a silanas adsorvidas [11] ou mesmo ao siloxeno tipo II. Todos os espectros também apresentam um largo e intenso lóbulo entre ~380 cm⁻¹ e 435 cm⁻¹. Este lóbulo pode indicar a presença do siloxeno tipo III. O lóbulo também pode ser devido às estruturas amorfas do Si hidrogenado, cujos fonons Raman longitudinais ópticos ocorrem em torno de 380 cm⁻¹. O espectro Raman abaixo de 400 cm⁻¹ possui significado qualitativo, visto que o espectrômetro utilizado possui resposta nominal entre 400 cm⁻¹ e 8000 cm⁻¹. Estes 3 espectros mostram, portanto, fortes indícios da formação do siloxeno na superfície das amostras crescidas com eletrólito nas proporções (1:1:1).

A Figura IV-4 mostra os espectros micro-Raman das amostras preparadas com eletrólito nas proporções (1:1:2), para os mesmos tempos de crescimento utilizados nas amostras cujos espectros são mostrados na Figura IV-3. Há uma atenuação nos espectros das amostras de 30 e 60 min., relativamente ao espectro da amostra de 10 min., principalmente na banda entre 380 cm⁻¹ e 410 cm⁻¹. Na realidade, as estruturas presentes nos espectros da Figura IV-4 são observadas também nos espectros da Figura IV-3. Como será visto mais adiante, através dos espectros de fotoluminescência nas Figuras IV-7 e IV-8, a luminescência dos espectros da Figura IV-4 na região abaixo de ~480 cm⁻¹ é muito mais intensa que os espectros da Figura IV-3, fazendo com que os detalhes das estruturas sejam escondidos pela escala maior. Entretanto, não foi possível correlacionar diretamente as intensidades dos espectros Raman entre as Figuras IV-3 e IV-4.

A Figura IV-5 mostra espectros micro-Raman típicos obtidos na análise da seção de corte lateral das amostras de SP. Para obter estes espectros as amostras foram clivadas e o feixe laser (do espectrômetro Raman) incidiu diretamente na lateral da estrutura de SP. Todas as amostras foram preparadas com tempos de crescimento de 10 minutos. O espectro (a) foi realizado na amostra preparada com eletrólito nas proporções

(1:1:1) e os espectros (b) e (c) em amostras preparadas com eletrólitos na proporção (1:1:2).

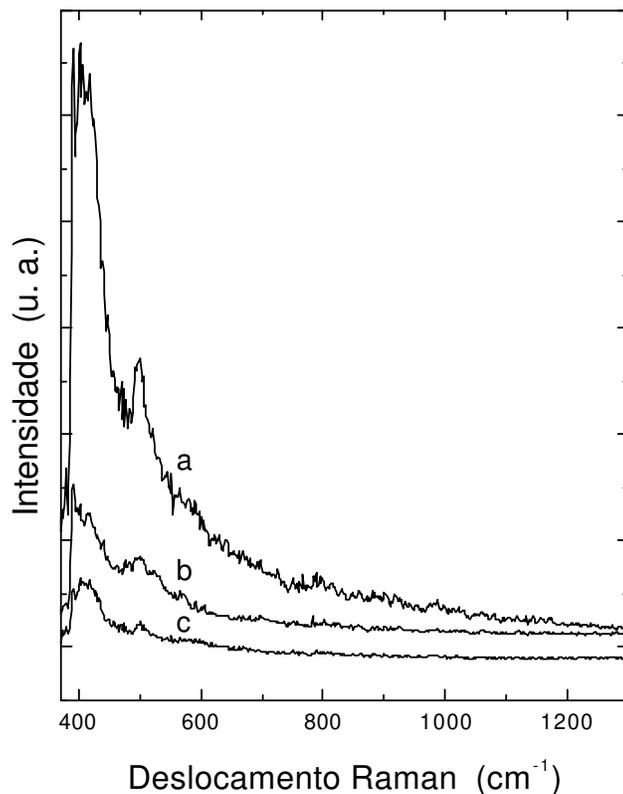


Figura IV-4. Espectros micro-Raman típicos do topo da superfície das amostras em função do tempo de crescimento, para amostras preparadas em eletrólito na proporção (1:1:2). Curvas (a), (b) e (c) correspondentes a 10 min, 30 min e 60 min de tempo de crescimento, respectivamente.

Comparando as curvas (a) da Figura IV-3 e Figura IV-5 (amostras com o mesmo eletrólito e o mesmo tempo de crescimento) observa-se um decréscimo na intensidade do lóbulo entre 380 cm^{-1} – 435 cm^{-1} . Também é observado um estreitamento do pico característico do siloxeno em 508.5 cm^{-1} e o aparecimento de um pico adicional em 1117 cm^{-1} . Comparando agora as curvas (b) e (c) da Figura IV-5 com a curva (a) da Figura IV-4 (amostras com o mesmo eletrólito e o mesmo tempo de crescimento), também são

observados um estreitamento do pico do siloxeno e o aparecimento de um pico adicional em 1119 cm^{-1} . A curva (c) da Figura IV-5, com a medida realizada na interface entre o

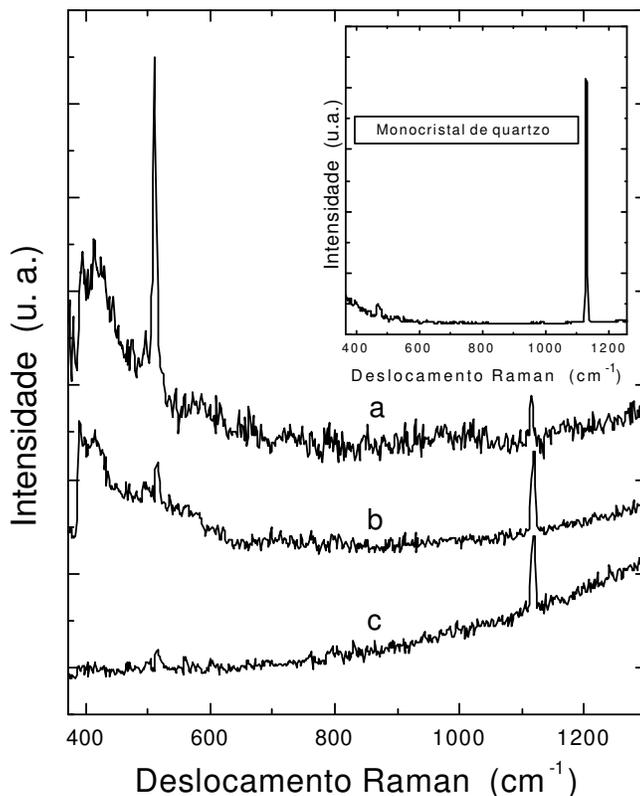


Figura IV-5. Espectros micro-Raman típicos da seção lateral fraturada das amostras de SP. A Curva (a) foi obtida de amostras preparadas em eletrólito na proporção (1:1:1), e as curvas (b) e (c) para amostras preparadas com eletrólito na proporção (1:1:2). O tempo de crescimento de todas as amostras foi de 10 minutos. A curva inserida mostra um espectro micro-Raman típico de um monocrystal de quartzo.

SP e o Si-c, não apresenta lóbulos nas regiões entre 380 cm^{-1} e 435 cm^{-1} , e entre 540 cm^{-1} e 650 cm^{-1} . Isto indica que na seção transversal do filme, que é distante do topo da superfície, não há sinais evidentes do siloxeno, fases amorfas, ou grupos Si-H_x . Na curva inserida na Figura IV-5 pode ser observado o espectro micro-Raman de uma amostra de quartzo (monocrystal de alta pureza), que apresenta uma linha Raman

proeminente em 1128 cm^{-1} . Entretanto, o pico observado nas amostras de SP em 1119 cm^{-1} pode ser atribuído à presença de SiO_2 ou à estruturas O-Si-O que podem ocorrer próximas à interface de crescimento SP/Si-c. É esperada a presença de oxigênio nesta região, pois as reações de corrosão inicialmente envolvem a oxidação do Si-c e logo após a quebra do óxido na solução de HF. O pico em 1119 cm^{-1} é mais intenso nas amostras preparadas com maior quantidade de água no eletrólito, sugerindo que a formação do óxido pode ser maior em eletrólitos diluídos (compare as curvas (b) e (c) com a curva (a) da Figura IV-5).

A Figura IV-6 mostra o perfil de intensidade da fotoluminescência como função da distância radial a partir do centro do feixe do laser de HeNe (utilizado como fonte de excitação durante processo de formação do SP), e também como função do tempo, para amostras preparadas com eletrólito nas proporções (1:1:1). As curvas (a), (b), (c) e (d) correspondem a 10 min, 20 min, 30 min e 60 min de crescimento, respectivamente. A amostra produzida durante 10 minutos apresenta uma grande variação no perfil de intensidade. Amostras produzidas durante tempos superiores a 20 minutos possuem praticamente o mesmo perfil de luminescência, próximos ao formato gaussiano. A intensidade de iluminação também era gaussiana, mas com o diâmetro do feixe de ~ 2 mm. A saturação da intensidade de fotoluminescência (para amostras produzidas acima de 20 minutos) e o decréscimo na intensidade do ponto central para a amostra produzida durante 60 minutos, podem ser devidos a formação de fases amorfas ou à degradação do siloxeno na superfície. Estudos revelaram que os espectro Raman e de Luminescência do siloxeno sofrem intensas modificações quando oxidado em atmosfera ambiente a temperaturas entre 373K e 673K. O siloxeno pode apresentar luminescência do azul até o vermelho, dependendo das condições a que é exposto. No entanto, uma maior oxidação (temperaturas maiores que 673K) resulta na degradação do siloxeno e um consequente decréscimo na luminescência [12]. Estudos também revelaram que em certas condições há a formação de uma estrutura superficial pouco ou não luminescente em amostras de SP produzidas pela anodização eletroquímica. Entretanto, sob esta camada superficial, existe material altamente luminescente [12].

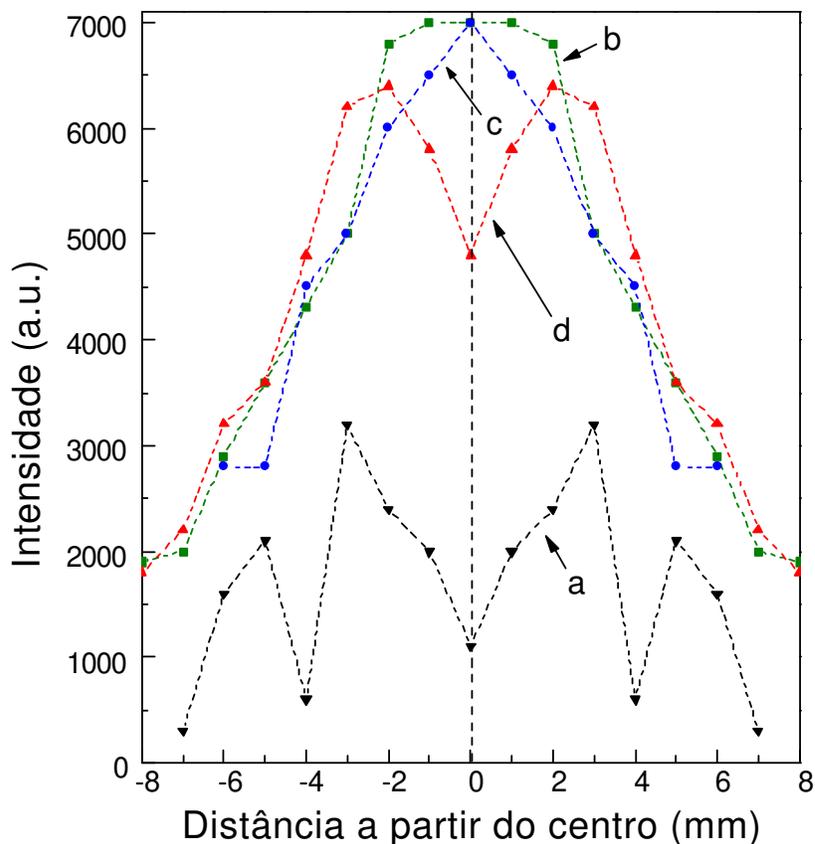


Figura IV-6. Intensidade de fotoluminescência dos filmes de SP em função da distância radial do eixo do feixe laser de excitação (HeNe). As curvas (a), (b), (c) e (d) correspondem a 10 min, 20 min, 30 min e 60 min. de crescimento, respectivamente. Todas as amostras foram crescidas com eletrólito na proporção (1:1:1).

Tudo isto indica que inicialmente as reações de formação do silício poroso são favoráveis à formação do siloxeno e possivelmente outras estruturas. Após certo tempo de corrosão o silício cristalino da superfície seria todo consumido e o próprio siloxeno passaria a ser oxidado formando estruturas amorfas. Isto possivelmente explicaria o decréscimo da luminescência nas amostras com maior tempo de corrosão. As fases amorfas ou estruturas não luminescentes na superfície também poderiam contribuir para

a atenuação da fotoluminescência oriunda do volume do filme excitado pela sonda Raman.

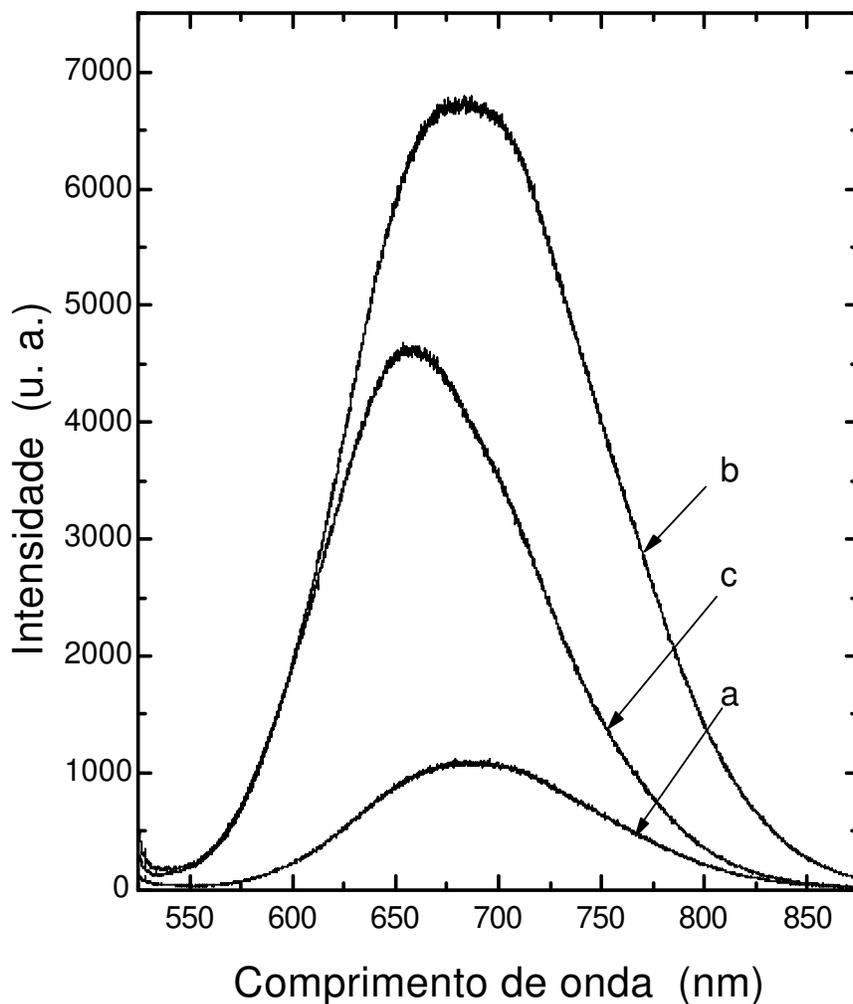


Figura IV-7. Espectros de micro-fotoluminescência típicos em função do tempo de crescimento, para amostras preparadas com eletrólito na proporção (1:1:1). Curvas (a), (b) e (c) correspondem a 10 min., 30 min. e 60 min., de crescimento, respectivamente.

A Figura IV-7 mostra espectros típicos de micro-fotoluminescência em função do tempo de crescimento (10, 30 e 60 min, curvas (a), (b) e (c), respectivamente), para amostras preparadas com eletrólito na proporção (1:1:1). Podem ser observados que

todos os espectros são gaussianos, centrados em ~680 nm (para as curvas (a) e (b)) e ~660 nm (para a curva (c)). Para comparação, a Figura IV-8 mostra os espectros típicos de micro-fotoluminescência em função do tempo de crescimento, de amostras preparadas com eletrólito nas proporções (1:1:2) (curvas: (a) e (d) – 10 min, (b) – 30 min e (c) – 60 min). Pode ser observado que os espectros mostram um perfil gaussiano em conjunto com outro lóbulo na direção da região do azul (curvas (a), (b) e (c)). Devido à limitação da óptica do espectrômetro utilizado, não puderam ser obtidos espectros para comprimentos de onda abaixo de 528 nm. Os perfis gaussianos observados na Figura IV-8 (centrados entre ~550 nm e ~700 nm) são muito menos intensos que aqueles observados para amostras preparadas com eletrólitos na proporção (1:1:1), como os da Figura IV-7. As amostras da Figura IV-8 também apresentam uma luminescência muito intensa na região abaixo de 550 nm, o que não ocorre nas amostras preparadas com eletrólitos na proporção (1:1:1). Também pode ser observado para estes dois tipos de amostras que, com o aumento do tempo de corrosão, a luminescência da superfície diminui consideravelmente, havendo também um desvio do espectro de luminescência para regiões de mais alta energia. O espectro (d), presente na Figura IV-8, foi obtido com o feixe laser de diagnóstico incidindo na seção transversal da amostra fraturada, com tempo de crescimento de 10 minutos. Observa-se que a fotoluminescência se torna muito mais intensa, com um único lóbulo gaussiano centrado em ~660 nm. Este espectro, no entanto, aproxima-se do espectro das amostras visualizadas na Figura IV-7. Comparando os espectros (a) e (d) da Figura IV-8, pertencentes à mesma amostra, pode-se confirmar que a fotoluminescência é preservada no interior dos filmes de SP. A degradação da luminescência na superfície de ambos os tipos de filmes pode ser devido à oxidação da estrutura do siloxeno. As amostras produzidas com eletrólito na proporção (1:1:2), apresentam um espectro de luminescência diferente daquele apresentado pelas amostras (1:1:1).

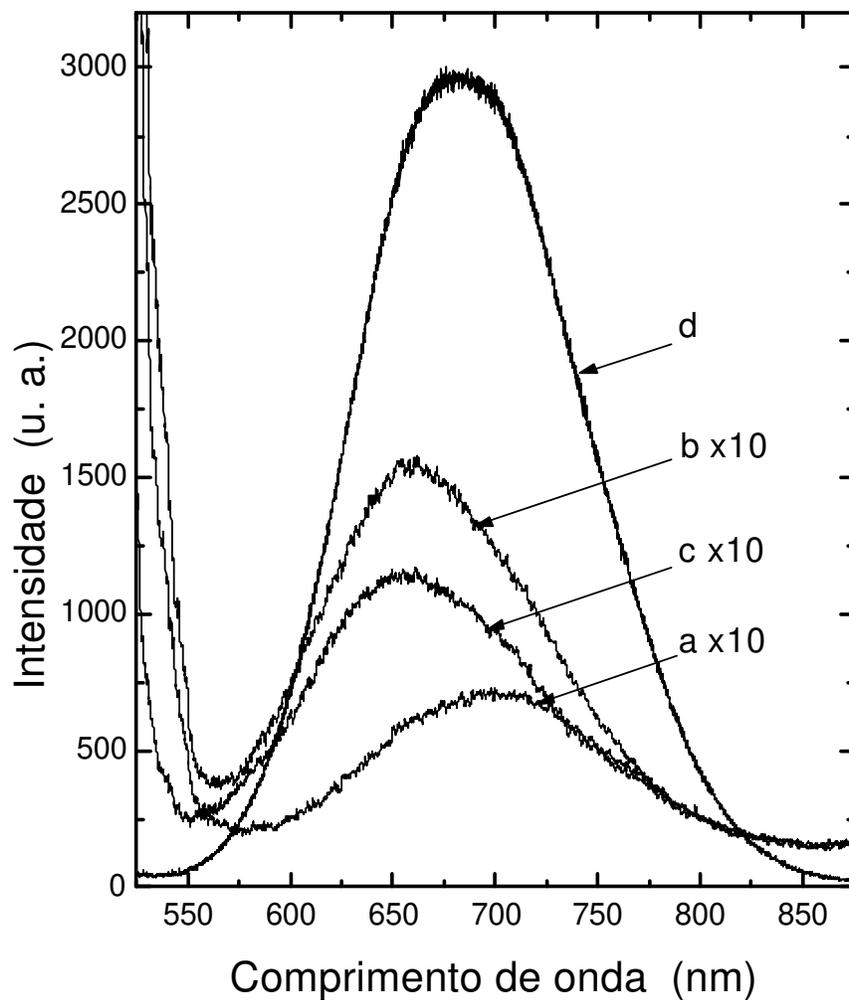


Figura IV-8. Espectros típicos de micro-fotoluminescência em função do tempo de crescimento, para amostras preparadas com eletrólito na proporção (1:1:2). As curvas (a) e (d) correspondem a 10 min de crescimento. As curvas (b) e (c) correspondem a 30 min e 60 min de crescimento, respectivamente. O espectro (d) foi obtido na seção lateral fraturada do filme de SP.

Os espectros Raman indicam a presença de siloxeno em ambas as amostras, no entanto, as amostras (1:1:2) possuem uma maior luminescência na região abaixo de 550 nm. Estudos mostram que tanto o siloxeno tipo I quanto o tipo III podem apresentar

luminescência na região abaixo de 550 nm [12]. Observando novamente o espectro Raman da Figura IV-5, o pico em 1119 cm^{-1} é mais intenso nas amostras produzidas com eletrólitos (1:1:2) (curvas (b) e (c)), indicando que as reações de oxidação para este eletrólito são mais intensas. Reações de oxidação mais intensas poderiam explicar a grande diferença encontrada nos espectros de fotoluminescência na superfície das amostras (1:1:2), se comparados aos espectros das amostras (1:1:1). O espectro (d) da Figura IV-8 é semelhante ao da superfície das amostras (1:1:1), indicando que as reações de formação do silício poroso na superfície das amostras crescidas com eletrólito (1:1:2) favorecem o aparecimento do lóbulo luminescente na região abaixo de 550 nm, e isto pode ser devido às reações de oxidação mais intensas para este eletrólito. Além da degradação da luminescência, os espectros das Figuras IV-7 e IV-8 apresentam um desvio para o azul, mostrando claramente que as estruturas responsáveis pela luminescência estão sofrendo transformações.

4. Conclusões

Camadas de silício poroso com poros verticais, de profundidade de $\sim 47\text{ }\mu\text{m}$ e sem rupturas superficiais foram obtidos a uma taxa de crescimento de $\sim 0,78\text{ }\mu\text{m/h}$, utilizando um laser de HeNe como única fonte de excitação. Tais filmes foram analisados em termos de sua morfologia, composição e luminescência. O diâmetro médio dos poros, medido por AFM nas amostras preparadas com eletrólito na proporção (1:1:1), varia de $\sim 72\text{ nm}$ a $\sim 92\text{ nm}$, com o tempo de corrosão variando de 10 min a 60 min. Análises micro-Raman, realizadas com um laser de diagnóstico (Ar^+) incidente no topo da superfície das amostras, revelaram que as amostras preparadas com eletrólito na proporção (1:1:2) apresentam um espalhamento mais largo no comprimento de onda correspondente a região do fonon Raman LO do Si-c, do que as amostras preparadas com eletrólito na proporção (1:1:1). As análises de micro-Raman também revelaram um largo e intenso lóbulo entre 380 cm^{-1} e 435 cm^{-1} e um lóbulo largo, de baixa intensidade, entre 540 cm^{-1} e 650 cm^{-1} . O lóbulo entre 380 cm^{-1} e 435 cm^{-1} pode ser devido a estruturas de silício amorfo hidrogenado ou aos planos corrugados de Si (111) induzidos

pela formação de siloxanos ($\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$). O ombro presente na região em torno de ~ 470 indica também a presença de siloxenos e o lóbulo entre 540 cm^{-1} e 650 cm^{-1} pode ser devido às espécies SiH_x ou mesmo ao siloxeno tipo II. As análises micro-Raman realizadas com o laser de diagnóstico incidente na seção de corte das amostras próximas a interface com o silício cristalino revelaram a presença de um pico intenso em 1119 cm^{-1} , correspondente ao modo vibracional das estruturas O-Si-O, e também revelou a ausência das estruturas observadas no topo da superfície das amostras. A fotoluminescência dos filmes crescidos na eletrólito de proporções (1:1:1) é relativamente intensa, obedecendo a um perfil gaussiano centrado entre $\sim 660\text{ nm}$ e $\sim 680\text{ nm}$. As superfícies dos filmes crescidos com eletrólitos na proporção (1:1:2) apresentam, comparativamente, baixa intensidade de fotoluminescência nesta região do espectro. No entanto, estas amostras apresentam também uma luminescência muito intensa na região do azul (comprimentos de onda abaixo de $\sim 550\text{ nm}$). Espectros medidos na seção transversal destas amostras revelaram formas similares aos espectros de fotoluminescência das amostras crescidas com eletrólito na proporção (1:1:1). Ambos os tipos de amostras apresentaram uma degradação de sua luminescência e um respectivo deslocamento para o azul em suas superfícies com o tempo de crescimento, indicando uma degradação das estruturas responsáveis pela fotoluminescência. Estes resultados sugerem que os siloxenos podem ser os responsáveis pela luminescência nestas amostras. Eletrólitos na proporção (1:1:2) favorecem o aparecimento de luminescência na região abaixo de 550 nm . Isto pode ser devido as reações de oxidação mais intensas que ocorrem neste eletrólito. Os diferentes espectros de luminescência observados são compatíveis com espectros de siloxeno encontrados na literatura [12].

5. Referências

- [1] A. Peled, A. A. Friesem, Y. Shapira, Appl. Surf. Sci., **106** (1996).
- [2] J. Nishizawa and T. Kurabayashi, Appl. Surf. Sci., **106**, 11 (1996).

- [3] A. Peled, L. Grantman, M. Ochayon and A. A. Friesem, *Appl. Surf. Sci.*, **106**, 306-310 (1996).
- [4] V. Baranauskas, C. I. Z. Mammana, R. Klinger and J. Greene, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 930 (1980).
- [5] V. Baranauskas, G. P. Thim, A. Peled, *Appl. Surf. Sci.*, **86** (1995) 398.
- [6] V. Lehmann, *Appl. Surf. Sci.*, **106**, 402-405(1996).
- [7] V. Baranauskas, *Appl. Surf. Sci.*, **154**, 605 (2000).
- [8] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
- [9] Z. Iqbal and S. Veprek, *J. Phys. C. Solid State Phys.*, **15**, 46 (1982).
- [10] J. Zuk, M. Kulik, G. T. Andrews, H. Kiefte, M. J. Clouter, R. Goulding, N. H. Rich, E. Nossarzewska-Orlowska, *Thin Solid Films*, **297**, 106 (1997).
- [11] M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. Cuomo, *Phys. Rev. B.*, **16**, 8, 3556 (1977).
- [12] H. D. Fuchs, M. Stutzmann, M. S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitschwerdt, P. Deák, and M. Cardona, *Phys. Rev. B.*, **48**, 11, 8172 (1993).
- [13] H. Kautsky and H. Zocker, *Z. Phys.*, **9**, 267 (1922).
- [14] A. Weiss et al, *Z. Naturforsch.*, **34b**, 25 (1979).

Capítulo V

Deposição de filmes de diamante sobre silício poroso produzido pelo processo eletroquímico assistido por laser

1. Introdução

Camadas de silício poroso (SP) e diamante CVD são importantes exemplos de novos tipos de materiais nanoestruturados que tem atraído grande interesse científico e tecnológico [1,2]. Isto é devido principalmente às novas propriedades destes materiais e suas possíveis aplicações em diversas áreas. Os esforços para a melhoria das propriedades destes materiais tem sido realizados separadamente. Entretanto, várias aplicações futuras, tais como o seu uso em “displays” eletrônicos, membranas para filtros moleculares, entre outras, podem em breve se tornar realidade caso tais materiais possam ser estruturados conjuntamente, como por exemplo a deposição do diamante sobre estruturas de silício poroso ou a manufatura de membranas de diamante/SP.

Em estudos prévios foi verificada a possibilidade de estabelecer condições termodinâmicas nas quais a deposição do diamante ocorre sem danificar a estrutura do SP [3]. Subseqüentemente, estes resultados foram aplicados a filmes espessos de SP (3 - 40 μm), verificando que é possível obter boa aderência entre os filmes de diamante e de SP [4]. Tal aderência é suficientemente alta inclusive para o crescimento de estruturas diamante/SP/diamante. A nucleação e crescimento do diamante também foi estudada em filmes de SP espessos (130 – 220 μm) e macro-porosos, com porosidade entre 10 e 50 % [5]. Verificou-se que a nucleação e coalescência do diamante nestes filmes é muito

baixa. Utilizando a técnica de semeadura com grãos micrométricos de diamante tem-se obtido uma aceleração do processo de nucleação, permitindo o crescimento de filmes de diamante espessos ($>10\ \mu\text{m}$), com boa coalescência e preservando a estrutura do SP [5].

Neste Capítulo, a atenção é focalizada para o estudo das propriedades do revestimento de diamante sobre finos filmes de SP preparados por processo eletroquímico assistido por laser [6,7]. Este processo eletroquímico permite a “impressão direta” de estruturas de SP luminescente sobre o Si-c [8], o que é de grande interesse para a produção de “displays” eletroluminescentes. Este processo permite a produção de amostras de SP com luminescência simultânea no vermelho ($\sim 700\ \text{nm}$) e no azul (abaixo de $550\ \text{nm}$), o que possibilita uma melhor separação entre a luminescência do SP e a luminescência do diamante [9]. Foram realizadas espectroscopias Raman e de fotoluminescência, ambas com alta resolução espacial (micro-Raman e micro-fotoluminescência), simultaneamente, para correlacionar as estruturas observadas pela análise micro-Raman com a luminescência das amostras de diamante/SP. São discutidas as morfologias dos filmes, caracterizadas pela microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia de força atômica (AFM).

2. Detalhes experimentais

Os filmes de SP foram obtidos a partir de lâminas de silício tipo-*n* com orientação cristalina $\langle 100 \rangle$, resistividade de $0,6\ \Omega\text{cm}$, corroídos em um eletrólito composto de HF (48% em peso), etanol (98% em peso) e água deionizada na proporção (1:1:2). Um laser de HeNe com potência de 1mW e linha principal de emissão em $\lambda = 633\ \text{nm}$, com uma distribuição gaussiana e diâmetro do feixe de $2\ \text{mm}$, foi empregado. As lâminas foram montadas na posição horizontal em uma cela eletroquímica de PTFE (Teflon TM) com diâmetro interno de $1\ \text{cm}$, a qual foi preenchida com o eletrólito (ver Figura II-3). Um eletrodo de grafite foi montado coaxialmente sobre a parte superior da cela, onde um feixe laser incidia verticalmente sobre o substrato imerso através de um furo no contra eletrodo. A superfície posterior do substrato de silício, a qual não entra em contato com o eletrólito, era eletricamente conectada ao contra-eletrodo através de

um amperímetro. A corrente fotoelétrica através da cela foi fixada em torno de 90 μ A. Nenhuma fonte externa foi utilizada, sendo o laser a única fonte de excitação empregada. Mais detalhes sobre este sistema podem ser encontrados na literatura [6] e no Capítulo Materiais e métodos. O tempo total de corrosão das amostras de SP foi de 10 minutos.

Anteriormente à deposição do diamante, as amostras de SP foram mergulhadas em uma mistura coloidal de pó de diamante (0,25 μ m de diâmetro), previamente disperso por ultra-som em n-hexano. Esta “semeadura” é um procedimento usual utilizado para aumentar a densidade de nucleação dos filmes de diamante [10]. Os revestimentos de diamante foram depositados a partir de uma mistura de vapor de etanol (C_2H_5OH) diluído em hidrogênio (99,5% em volume), mantendo o fluxo total na câmara de reação constante em torno de 100 sccm. A pressão na câmara também foi mantida constante em aproximadamente 20 Torr. Foi estabelecida uma temperatura durante a deposição relativamente baixa (855K), medida por um termopar conectado na parte anterior do substrato. Foi utilizado um sistema de deposição por vapor químico (CVD – chemical vapor deposition) assistido por filamento quente, descrito na literatura [11]. O tempo total de deposição foi de 6 horas.

A morfologia da superfície foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (SEM – scanning electron microscopy) e por microscopia de força atômica (AFM – atomic force microscopy) usando os microscópios Jeol JSM-5900 LV SEM e Digital Nanoscope II AFM. Ambas as espectroscopias (micro-Raman e microfotoluminescência) foram realizadas na temperatura ambiente usando um sistema da Renishaw, equipado com microscópio com diâmetro focal de 2 μ m e empregando um laser de Ar^+ de 6mW para excitação a $\lambda = 514,5$ nm. A espectroscopia de microfotoluminescência foi também realizada ajustando a profundidade de foco do laser de diagnóstico para se obter o perfil de luminescência das amostras de diamante/SP.

3. Resultados e discussão

A partir da análise dos resultados das imagens SEM e AFM das amostras de SP recém corroídas, observou-se que as espessuras típicas dos filmes de SP corroídos por

laser ficaram em torno de 6 μm , com diâmetro típico dos poros em torno de 80 nm. A Figura V-1 (a) mostra uma imagem típica de SEM da seção de corte de uma amostra de SP revestida com diamante, deliberadamente fraturada. A imagem de topo da amostra pode ser visualizada na Figura V-1 (b). Pode ser observado que os grãos de diamante estão depositados sobre a estrutura do SP, mostrando boa cristalinidade e tamanho de grão em torno de 5 μm . O filme não possui uma estrutura compacta mostrando falhas ou poros nos espaços entre os grãos. Entretanto, os grãos são romboédricos e não colunares, como seria esperado se o crescimento fosse realizado sobre Si-c sob as mesmas condições. Em algumas áreas, como ilustrado na Figura V-1 (c) existe uma acentuada corrosão do SP. A Figura V-1 (c) também mostra claramente que o filme de diamante cresce predominantemente sobre o topo do esqueleto de SP e, apesar das falhas intergranulares, o diamante forma um filme quase plano com resistência suficiente para ser auto sustentado sobre a estrutura original do SP. A Figura V-1 (d) mostra a micrografia SEM de uma área da superfície de SP da amostra não completamente recoberta pelo diamante, onde parte do filme de SP parece ter sido perdido. Claramente pode ser observado que após a borda do revestimento de diamante, existe uma nucleação secundária de diamante sobre o SP ou sobre o que restou do esqueleto do SP.

Para observar a superfície anterior do filme de diamante, ou a interface diamante/SP, parte do revestimento foi deliberadamente removido com a ajuda de uma agulha. Imagens típicas de SEM do topo desta superfície são apresentadas na Figura V-2. Os grãos pequenos correspondem a parte do SP que permaneceu grudado no filme de diamante ou à sementeira que foi realizada anteriormente ao crescimento do diamante. A micro-análise por sonda eletrônica (EPMA – electron probe micro-analysis) destas estruturas menores (áreas brancas) mostrou a presença de silício, carbono e uma pequena contaminação por oxigênio. Uma imagem SEM, com um maior aumento, é mostrada na Figura 2 (b), indicando que os grãos de diamante possuem uma superfície relativamente plana na interface diamante/SP, com falhas na interface entre os grãos (linhas negras).

Tais observações morfológicas sugerem que o mecanismo de deposição do diamante envolve primeiramente um processo de nucleação no topo do esqueleto de SP (o qual é acelerado devido a sementeira) e que não há nucleação dentro dos poros de SP. Os núcleos crescem subsequentemente nas direções horizontal e vertical até a completa coalescência do filme de diamante. A observação que os grãos são aproximadamente do mesmo tamanho é um forte indicativo que o processo de nucleação ocorre simultaneamente sobre toda a área do SP. A adesão entre o SP e o diamante parece ser muito boa, pois a remoção da camada de diamante também removeu um grande número de nanocristais de SP.

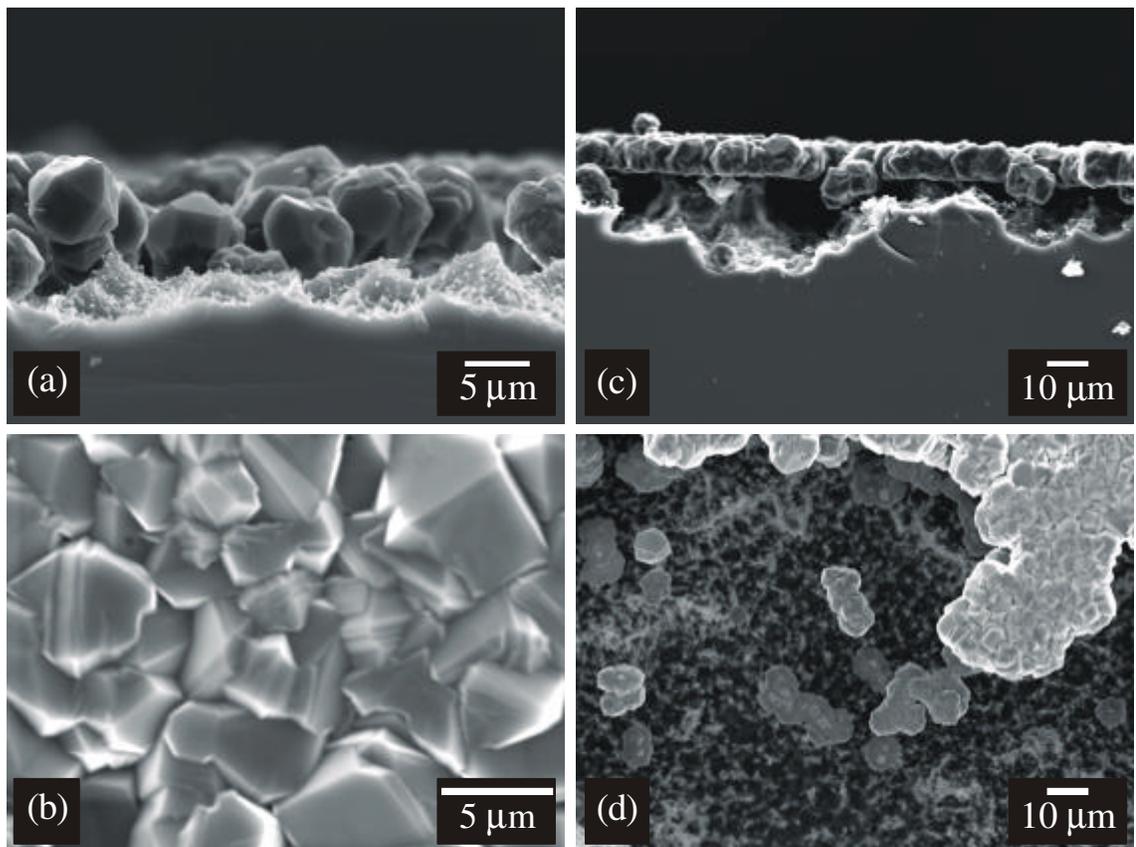


Figura V-1. (a, b, c, d) Imagens SEM típicas da estrutura diamante/SP; (a) imagem da seção de corte de um revestimento completo de diamante coalescido sobre o SP; (b) Vista de topo da morfologia do diamante; (c) imagem da seção de corte mostrando a falta de silício poroso e a falta de uma cobertura completa de diamante; e (d) visão de topo da interface entre o revestimento de diamante e o esqueleto de SP.

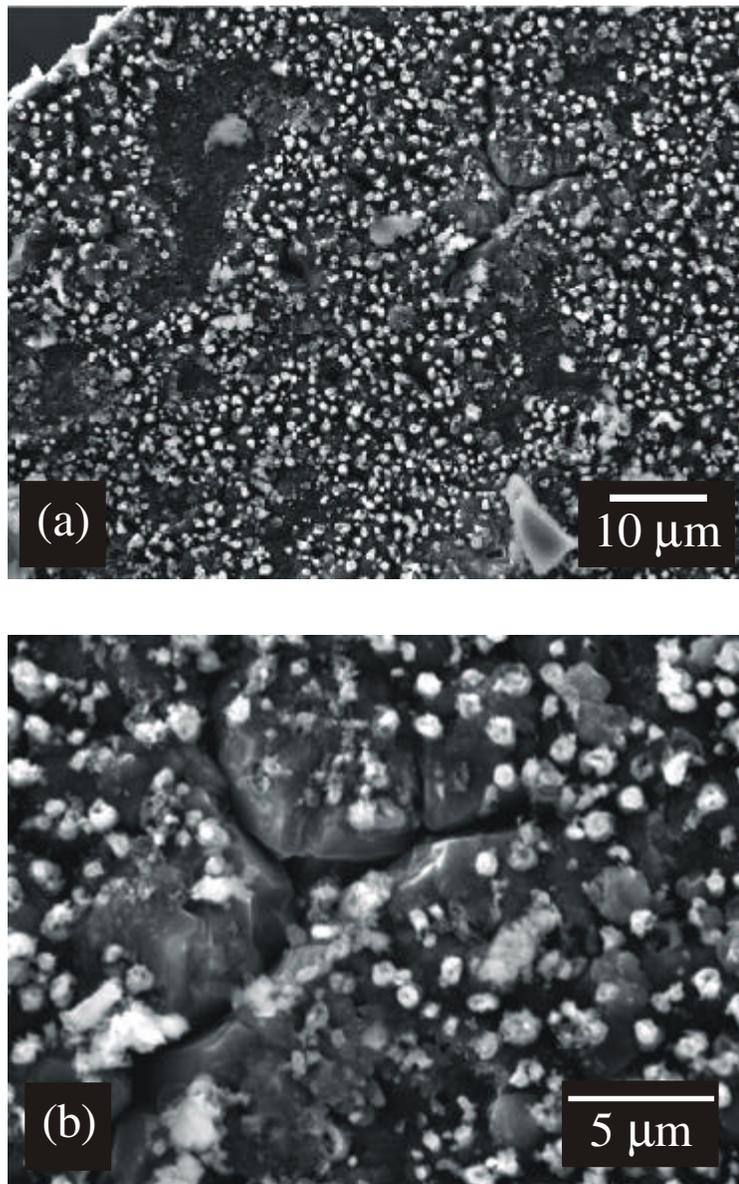


Figura V-2. (a, b) Imagens SEM típicas vistas de topo da interface do revestimento de diamante removido mecanicamente da superfície de SP e seus agregados, em dois aumentos diferentes.

A Figura V-3 mostra um típico espectro micro-Raman antes (curva (a)) e depois (curva (b)) da deposição do diamante. Pode ser visto que antes da deposição do diamante existe um grupo de picos entre 480 cm^{-1} e 517 cm^{-1} , que segundo a literatura podem corresponder a um deslocamento do fonon Raman longitudinal óptico (LO) do silício cristalino ($520,5\text{ cm}^{-1}$) [12], a um espalhamento causado pelos nanocristais do SP [13]

ou ao pico característico do siloxeno [15]. Existe também um lóbulo largo e intenso entre $\sim 380\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 435\text{ cm}^{-1}$. Este lóbulo pode ser devido às estruturas amorfas do silício hidrogenado, cujo fonon Raman LO (longitudinal optical) ocorre em torno de 380 cm^{-1} [14] ou a presença de siloxanos ($\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$) do tipo I e III (ver Capítulo IV), as quais possuem modos Raman entre 380 cm^{-1} e 410 cm^{-1} [15]. Também é evidente neste espectro um lóbulo de pequena intensidade entre $\sim 560\text{ cm}^{-1}$ e 650 cm^{-1} . Este pequeno lóbulo pode ser devido aos modos Raman das espécies SiH_x existentes na superfície do SP ($\sim 590\text{ cm}^{-1}$), à silanas adsorvidas [14] ou mesmo ao siloxeno tipo II [15].

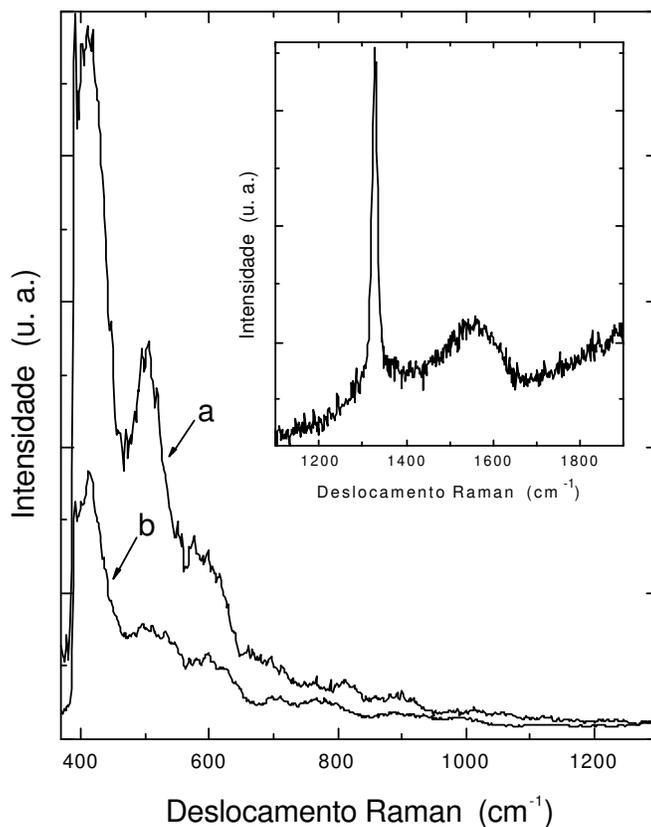


Figura V-3. Espectros micro-Raman típicos do topo da superfície das amostras antes (curva (a)) e depois (curva (b)) da deposição de diamante. O gráfico inserido mostra o espectro Raman da amostra revestida com diamante no intervalo espectral de 1100 cm^{-1} a 1900 cm^{-1} .

Comparando os espectros das amostras antes e depois da deposição, podem ser observadas praticamente as mesmas estruturas, mas com uma aparente redução na intensidade do pico correspondente ao SP ou ao siloxeno ($\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ - $\sim 517 \text{ cm}^{-1}$) comparativamente com a intensidade do pico de silício amorfo hidrogenado ($\sim 380 \text{ cm}^{-1}$ - $\sim 410 \text{ cm}^{-1}$), sugerindo que parte do SP ou dos siloxenos foi convertido em silício amorfo hidrogenado durante o revestimento com diamante. Entretanto, parte do sinal da sonda Raman pode ter sido atenuado por impurezas e pela constituição policristalina do filme de diamante, além do que a focalização da sonda foi realizada na superfície do mesmo. Também é possível que as estruturas do siloxeno, também caracterizadas pelo espectro Raman e forte luminescência na região entre $\sim 380 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 410 \text{ cm}^{-1}$, tenham suportado as altas temperaturas da deposição do diamante e sejam responsáveis pelo pico observado neste intervalo espectral. A curva inserida na Figura V-3 mostra o espectro Raman da amostra revestida no intervalo de 1100 cm^{-1} a 1900 cm^{-1} . Este espectro é similar ao divulgado na literatura para os filmes de diamante de alta qualidade depositados sobre Si-c. Existe uma banda larga em torno de 1580 cm^{-1} (relacionada às ligações sp^2 ou aos defeitos de ligações amorfas) e um forte pico estreito centrado em 1330 cm^{-1} , correspondente ao diamante.

A Figura V-4 mostra um típico espectro de micro-fotoluminescência da estrutura diamante/SP em função da profundidade de foco do laser de diagnóstico. A curva (a) representa a micro-fotoluminescência da superfície do filme de diamante e as curvas (b), (c) e (d) representam a luminescência de $3 \mu\text{m}$, $6 \mu\text{m}$ e $9 \mu\text{m}$ de profundidade a partir do topo da superfície do diamante. A curva (e), do pequeno gráfico inserido na Figura V-4, representa o espectro de micro-fotoluminescência dos filmes de SP realizados antes da deposição do diamante. Pode ser observada uma distribuição gaussiana centrada em torno de 700 nm , em conjunto com um lóbulo muito forte na região azul do espectro. Devido as limitações do espectrômetro, não pode ser obtido a curva espectral para comprimentos de onda abaixo de $\sim 525 \text{ nm}$. No Capítulo anterior foi mostrado que a luminescência em $\sim 700 \text{ nm}$ ocorre em todo o volume do SP, enquanto que as estruturas amorfas de Si ou siloxanas são, provavelmente, responsáveis pelo lóbulo abaixo de 550 nm . Entretanto, como pode ser visto na Figura V-4, o lóbulo correspondente ao SP em

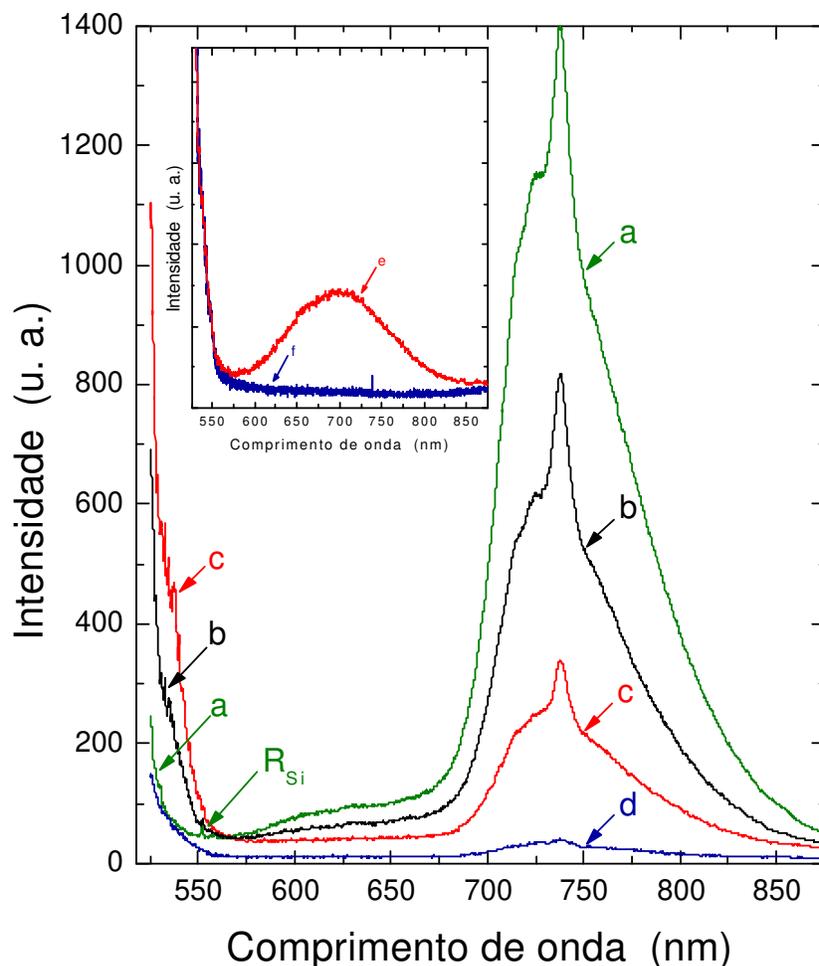


Figura V-4. Espectros de micro-fotoluminescência típicos da estrutura diamante/SP em função da profundidade de foco do laser de diagnóstico. A curva (a) corresponde ao laser focado no topo da superfície do diamante e as curvas (b), (c) e (d) correspondem a focalização a aproximadamente 3 μm , 6 μm e 9 μm de profundidade abaixo do topo da superfície do diamante. A Figura inserida mostra o espectro de micro-fotoluminescência de um filme de SP antes do revestimento com diamante (curva (e)) com o laser de diagnóstico incidindo no topo de sua superfície e a curva (f) representa o espectro de micro-fotoluminescência após o revestimento, mas com a medida realizada incidindo o laser de diagnóstico na seção de corte da amostra fraturada.

~700 nm é muito próximo da luminescência característica do diamante (ver curva (a)), a qual possui um intenso pico em ~738 nm com um “ombro” em torno de 725 nm. O pico estreito em ~738 nm pode ser atribuído aos defeitos gerados por vacâncias neutras simples na estrutura do diamante, o que corresponde a transições puramente eletrônicas na banda GR1 (em ~741 nm) [16]. O “ombro” em ~725 nm pode ser atribuído aos defeitos complexos gerados por vacâncias, ou transições envolvendo fonons e elétrons. Medindo a micro luminescência em função da profundidade de foco (seqüência de espectros de (a) até (d)), pode ser observado um decréscimo na intensidade do pico em ~737 nm e um alargamento de seu “ombro”, indicando que a quantidade de defeitos estruturais complexos aumenta com a profundidade. No entanto, neste intervalo espectral é difícil separar com clareza a luminescência proveniente do SP daquela advinda do diamante. Entretanto, observando a região de comprimento de onda abaixo de 550 nm, pode-se verificar que com o aumento da profundidade de foco, existe também um aumento na intensidade da luminescência. Os filmes de diamante depositados em condições similares sobre Si-c não apresentam luminescência nesta região espectral, contudo esta luminescência provavelmente resulta da interface diamante/SP (~6 μm de profundidade), onde a luminescência nesta região do espectro possui seu valor máximo. Medidas de micro-luminescência realizadas com o laser de diagnóstico incidindo na seção transversal das amostras fraturadas, confirmaram que o lóbulo de luminescência abaixo de 550 nm foi preservado após a deposição do diamante (ver curva (f) do gráfico inserido na Figura V-4). Devido as dificuldades na focalização do feixe de diagnóstico na seção transversal da amostra e também ao efeito de mascaramento, ocasionado pela forte luminescência do diamante, não pode ser confirmado se a luminescência do SP em torno de 700 nm foi preservada após a deposição do diamante.

4. Conclusões

Foram estudadas as propriedades morfológicas, estruturais e ópticas do revestimento de diamante sobre amostras de SP corroídas por laser. Foram obtidos

revestimentos de diamante com ~5 mm de espessura e grãos bem facetados, mas com algumas falhas ou poros entre os grãos. Tais revestimentos também mostraram boa resistência mecânica e boa adesão no topo do esqueleto de silício poroso. Entretanto, algumas áreas dos filmes de SP foram perdidas ou corroídas durante o processo de deposição. Os espectros micro-Raman das amostras, obtidas antes e depois da deposição de diamante, revelaram que estes filmes de SP podem ser compostos por SP nanocristalino, silício amorfo hidrogenado, com algumas espécies Si-H_x adsorvidas na superfície ou siloxenos, e que, aparentemente, o processo de deposição converteu parte do SP nanocristalino em silício amorfo hidrogenado. Outro possível processo seria a transformação do siloxeno pelas altas temperaturas da deposição do diamante. No entanto, os espectros de luminescência com profundidade de foco próxima a interface diamante/silício poroso mostraram que a luminescência no azul foi preservada, indicando que as estruturas geradoras desta parte da luminescência podem não ter sofrido transformações significativas. O espectro micro-Raman da amostra revestida também revelou que o diamante do revestimento é de alta qualidade. A luminescência em torno de 700 nm, presente antes da deposição, é muito difícil de ser detectada após deposição, pois o diamante possui uma alta luminescência no intervalo espectral de ~725 nm – 738 nm. No entanto, a luminescência do SP abaixo de ~550 nm, também presente antes da deposição, pode ser observada após o revestimento de duas formas, ajustando a profundidade de foco do laser de diagnóstico a partir da interface diamante/SP (~ 6 μm) e incidindo o laser transversalmente na amostra fraturada.

5. Referências

- [1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [2] J. C. Angus and C. C. Hayman, *Science* **241**, 913 (1988).
- [3] D. C. Chang, V. Baranauskas, B. B. Li, A. C. Peterlevitz, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat, R. K. Singh and Dong-Gu Lee, *J. Porous Mater.* **7(1-3)**, 401 (2000).

- [4] V. Baranauskas, B. B. Li, A. C. Peterlevitz, M. C. Tosin, and S. F. Durrant, *Thin Solid Films* **355-356**, 233 (1999).
- [5] V. Baranauskas, M. C. Tosin, A. C. Peterlevitz, H. J. Ceragioli and S. F. Durrant, *Materials Science and Engineering B* **69-70**, 171 (2000).
- [6] V. Baranauskas, G. P. Thim and A. Peled, *Appl. Surf. Sci.* **86**, 398 (1995).
- [7] V. Lehmann, *Appl. Surf. Sci.* **106**, 402 (1996).
- [8] V. Baranauskas, *Appl Surf. Sci.* **154**, 605 (2000).
- [9] V. Baranauskas, B. B. Li, M. C. Tosin, J. G. Zhao, H. J. Ceragioli, A. C. Peterlevitz and S. F. Durrant, in *Proceedings of ICMCTF-2000, San Diego, Surf. Coat. Techn.*, **133-134**, 325 (2000).
- [10] R. C. M. Barros, E. J. Corat, N. G. Ferreira, T. M. Souza, V. J. Trava-Airoldi, N. F. Leite and K. Iha, *Diam. Rel. Mater.* **5**, 1323 (1996).
- [11] V. Baranauskas, A. Peled, V. J. Trava-Airoldi, C. A. S. Lima, I. Doi and E. J. Corat, *Appl. Surf. Sci.* **79/80**, 129 (1994).
- [12] Z. Igbal and S. Veprek, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **15**, 46 (1982).
- [13] J. Zuk, M. Kulik, G. T. Andrews, H. Kiefte, M. J. Clouter, R. Goulding, N. H. Rich and E. Nossarzewska-Orlowska, *Thin Solid Films* **297**, 106 (1997).
- [14] M. H. Brodsky, M. Cardona and J. Cuomo, *Phys. Rev. B.*, **16**, 3556 (1977).
- [15] H. D. Fuchs, M. Stutzmann, M. S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitschwerdt, P. Deák, and M. Cardona, *Phys. Rev. B.*, **48**, 8172 (1993).
- [16] G. Davies and A. T. Collins, *Diam. Rel. Mater.*, **2**, 80 (1993).

Capítulo VI

Considerações Finais

1. Introdução

Neste trabalho são apresentados os primeiros resultados do estudo dos filmes de álcool polivinílico pirolisado depositados sobre silício e silício poroso. Também foram estudadas as propriedades luminescentes do silício poroso crescido por processo eletroquímico assistido por laser. Foram apresentados os resultados preliminares da deposição de filmes de diamante sobre o silício poroso obtido por processo eletroquímico assistido por laser. Os filmes de álcool polivinílico pirolisados em certas condições mostraram grande intensidade de luminescência, possuindo potencial para aplicações em optoeletrônica.

2. Deposição e pirólise de filmes de álcool polivinílico sobre silício e silício poroso - Estudo de suas propriedades fotoluminescentes

Filmes de carbono poroso (CP) altamente luminescentes foram obtidos através da pirólise de álcool polivinílico (PVOH). Estes filmes foram depositados sobre substratos de silício cristalino (Si-c) e silício poroso (SP). Análises Raman revelaram que o PVOH possui um modo de vibração ativo em 1434 cm^{-1} , relacionado com a estrutura do PVOH depositado antes da pirólise. A pirólise do PVOH em atmosfera de hélio a temperatura de 513 K ativa intensamente sua luminescência, com espectro gaussiano centrado em $\sim 630\text{ nm}$. Um pico em 605 nm está presente em todas as amostras, inclusive nas

amostras de PVOH não pirolisadas, indicando que este pico é intrínseco a este material. Os espectros das amostras pirolisadas a temperaturas maiores (643 K e 743 K), apresentam picos largos em $\sim 1364 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1601 \text{ cm}^{-1}$, compatíveis com o espectro do carbono vítreo ou DLC, indicando um adensamento das cadeias carbônicas do material e a conseqüente efusão de hidrogênio. O espectro de luminescência dos filmes de CP depositados sobre silício poroso é 3 vezes maior que a luminescência dos filmes depositados sobre o silício cristalino. O aumento da luminescência não pode ser atribuído a luminescência intrínseca do silício poroso, pois as amostras foram produzidas em condições experimentais onde o SP não apresenta luminescência. As análises Raman e de fotoluminescência, ambas com alta resolução espacial, não apresentaram dados que esclareçam a natureza de tal efeito, o que não necessariamente significa que tal efeito não seja proveniente desta interface, pois a resolução espacial do espectrômetro limita-se em $\sim 2 \text{ }\mu\text{m}$. Um modelo possível para explicar a luminescência encontrada seria a difusão molecular do PVOH ou algum de seus componentes para o interior do silício poroso na região de interface entre os mesmos, durante a pirólise. Tal mecanismo, se confirmado, levaria a conclusões muito importantes sobre a origem da luminescência no silício poroso. A possibilidade de tornar luminescente o silício poroso não luminescente pela difusão de estruturas moleculares em seus poros, significaria que a luminescência deste material teria origem nas estruturas ou radicais químicos na superfície interna de seus poros, e não somente no confinamento quântico, como vários grupos de pesquisa tem relatado. Entretanto, o desvio para altas energias do espectro de luminescência do PVOH pirolisado sobre SP, se comparado com o filme pirolisado sobre Si-c, indicaria também a provável existência de uma interação entre a estrutura do silício poroso e os radicais difundidos. Portanto a luminescência não seria somente explicada por um processo puramente químico, onde o material embebido na estrutura do SP seria unicamente responsável pela luminescência, mas como uma combinação entre um processo químico e a interação com as estruturas do SP, provavelmente o confinamento quântico causado por uma redução dimensional.

Os filmes de álcool polivinílico pirolisados possuem um potencial de aplicações ainda inexplorado, devido a sua alta intensidade de luminescência. No entanto ainda é

necessário um maior esforço experimental para caracterizar as propriedades físico-químicas deste novo material. Este material poderia ter aplicação direta na optoeletrônica, tendo como vantagens a sua simplicidade de produção e manuseio e a possibilidade de ser aplicado facilmente sobre substratos de silício e silício poroso.

3. Síntese e caracterização do silício poroso obtido por processo eletroquímico assistido por laser

Estruturas de silício poroso também podem ser obtidas através de um processo eletroquímico assistido por laser [1,2]. Neste processo apenas as regiões do silício cristalino iluminadas pelo laser são convertidas em silício poroso. Este processo possui vantagens sobre o processo convencional de produção do silício poroso, especialmente em aplicações para a optoeletrônica, tais como a facilidade na produção de microestruturas em diversas formas, através da implementação de um processo de litografia a laser. Foram produzidos, neste trabalho, filmes de silício poroso com profundidade de $\sim 47 \mu\text{m}$ a uma taxa de crescimento de $\sim 0,78 \mu\text{m/h}$, com o uso de um laser de HeNe como fonte de excitação. A análise por microscopia de força atômica mostrou que amostras preparadas com eletrólito na proporção (1:1:1) possuem poros com diâmetro médio variando de $\sim 72 \text{ nm}$ a $\sim 92 \text{ nm}$, com o tempo de corrosão variando de 10 min a 60 min. As análises Raman mostram um pico em torno de $\sim 511,6 \text{ cm}^{-1}$, para as amostras crescidas com eletrólito (1:1:1), que pode ser atribuído ao Raman longitudinal óptico (LO) do silício cristalino. No entanto, sob este pico, o lóbulo existente entre $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$ e 520 cm^{-1} pode ser atribuído ao pico característico do siloxeno ($\sim 515 \text{ cm}^{-1}$). As amostras preparadas com eletrólito (1:1:2) apresentam um espalhamento mais largo nesta mesma região do espectro. As análises também revelaram em todas as amostras um largo e intenso lóbulo entre $\sim 380 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 435 \text{ cm}^{-1}$, que pode ser atribuído ao siloxeno tipo I ou tipo III. O ombro presente na região em torno de 470 cm^{-1} constitui evidência da presença de siloxeno tipo I. O lóbulo entre 540 cm^{-1} e 650 cm^{-1} está associado a espécies SiH_x ou mesmo ao siloxeno tipo II. Análises realizadas na seção de corte transversal, especialmente em regiões próximas ao substrato

de silício cristalino, revelaram a presença de estruturas Si-O-Si, mostrando que nas fases iniciais da formação do silício poroso o silício sofre oxidação. A intensidade dos espectros de fotoluminescência, para ambos os tipos de amostras, mostram uma degradação na luminescência e um desvio para o azul, para tempos de corrosão maiores que 20 min. As amostras crescidas com eletrólito (1:1:1) mostram perfis gaussianos relativamente intensos centrados entre ~660 nm e ~680 nm. As superfícies das amostras crescidas com eletrólito (1:1:2) apresentam comparativamente baixa intensidade neste mesmo intervalo do espectro. No entanto estas amostras possuem uma forte luminescência na região do azul, (abaixo de ~550 nm). Estes espectros são compatíveis com os espectros de fotoluminescência dos siloxenos apresentados na literatura. Espectros medidos na seção de corte destas amostras revelaram formas similares aos espectros das amostras crescidas com eletrólito (1:1:1), indicando que na superfície das amostras (1:1:2) as reações poderiam levar a uma modificação na estrutura do siloxeno e o conseqüente aparecimento da luminescência no azul. As causas desta transformação podem estar ligadas às reações de oxidação mais intensas que ocorrem em soluções de HF mais diluídas. A diminuição da luminescência na superfície das amostras e o desvio para o azul também estão relacionados com as reações de formação do silício poroso na superfície. Estas reações causariam a deterioração das estruturas luminescentes após o silício cristalino ser quase totalmente consumido. Existem relatos na literatura sobre a formação de uma camada não luminescente sobre o silício poroso luminescente durante seu crescimento [3]. O desvio para o azul em conjunto com a deterioração da luminescência, mostram claramente que as estruturas responsáveis pela luminescência estão sofrendo transformações. Foram mostradas evidências que o siloxeno seja parte do mecanismo gerador da luminescência no silício poroso produzido por processo eletroquímico assistido por laser. Entretanto, através das técnicas de caracterização pelas espectroscopias Raman e de fotoluminescência, não foi possível determinar com absoluta certeza a presença do siloxeno nas amostras analisadas. Para tanto, se faz necessário empregar, conjuntamente, outras técnicas de caracterização, tais como, a espectroscopia de Fourier no infravermelho, difração por raios-X, entre outras.

4. Crescimento de filmes de diamante sobre silício poroso obtido por processo eletroquímico assistido por laser

Filmes de diamante foram crescidos sobre amostras de silício poroso produzido pelo processo eletroquímico assistido por laser. As amostras de silício poroso foram crescidas com eletrólito (1:1:2), sendo um laser de HeNe de 1 mW a única fonte de excitação empregada. Foram crescidos filmes de boa qualidade, com bom facetamento e espessura de ~5 nm. Os filmes de diamante mostraram uma boa aderência e excelente cobertura sobre o silício poroso. Micrografias SEM da seção de corte das amostras mostraram que durante o crescimento houve perda de parte do material poroso formando depressões. No entanto, o diamante nucleou preferencialmente sobre as estruturas do silício poroso havendo posteriormente o crescimento lateral dos filmes, formando um filme uniforme de diamante sustentado por colunas de silício poroso em alguns pontos. Os espectros Raman realizados na superfície das amostras, posteriormente a deposição do diamante, mostram pouca informação sobre possíveis transformações do silício poroso. No entanto, a forte luminescência no azul encontrada nas amostras a profundidades próximas a interface diamante/silício poroso, indicam que os mecanismos geradores desta luminescência foram preservados após a deposição. O espectro micro-Raman da amostra revestida também revelou que o diamante do revestimento é de alta qualidade. A luminescência em torno de 700 nm, presente antes da deposição, é muito difícil de ser detectada após deposição, pois o diamante possui uma alta luminescência no intervalo espectral de ~725 nm – 738 nm.

5. Referências

- [1] V. Baranauskas et al, Appl. Surf. Sci., **86**, 398 (1995).
- [2] V. Lehmann, Appl. Surf. Sci., **106**, 402 (1996).
- [3] H. D. Fuchs, M. Stutzmann, M. S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitschwerdt, P. Deák, and M. Cardona, Phys. Rev. B., **48**, 11, 8172 (1993).